

Светодиодная Фурье-спектроскопия: спектр поглощения HD¹⁶O в области 0,6 мкм

Л.Н. Сеница, В.И. Сердюков, Е.Р. Половцева, А.Д. Быков*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 27.06.2018 г.

Проведены исследования колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы HD¹⁶O в видимой области от 16600 до 17400 см⁻¹ с помощью метода светодиодной Фурье-спектроскопии. Спектр зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M с разрешением 0,09 см⁻¹. В качестве источника излучения применялся светодиод высокой яркости. Для измерений использовалась многоходовая кювета системы Уайта с длиной оптического пути 2880 см. В результате анализа спектра были определены параметры спектральных линий: центры и интенсивности. Список линий содержит более 300 переходов на колебательные состояния (005) и (104). Полученные результаты сравниваются с расчетными и экспериментальными данными других авторов.

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектры поглощения молекулы HD¹⁶O, центры и интенсивности спектральных линий; Fourier-transform spectroscopy, absorption spectrum of HD¹⁶O molecule, spectral line centers and intensities.

Введение

Дейтеропроизводная модификация молекулы водяного пара HD¹⁶O представляет большой интерес для изучения планетарных атмосфер и в первую очередь атмосферы Земли. Для понимания процессов, происходящих в атмосфере, необходимы точные данные о спектроскопических параметрах этой молекулы в широком спектральном диапазоне, а также знание зависимости параметров от давления и температуры [1, 2]. Экспериментальная информация, полученная из анализа спектров молекулы HD¹⁶O, может быть полезна для теоретических исследований по определению потенциальной функции молекулы водяного пара [3].

В одной из первых работ [4] по изучению поглощения HD¹⁶O в видимом диапазоне были зарегистрированы более 250 линий полосы 5ν₃ в области 0,59 мкм с помощью оптико-акустического спектрометра с лазером на красителе. Была проведена идентификация переходов и определены уровни энергии с использованием метода эффективного вращательного гамильтониана в форме Уотсона. Данная полоса также была исследована в работах [5, 6] с помощью метода внутривибрационной лазерной спектроскопии. Спектры поглощения HD¹⁶O были измерены в [7] в широкой спектральной области от 11500 до 23000 см⁻¹ методом Фурье-

спектроскопии с разрешением 0,06 см⁻¹ и длиной оптического пути 600 м. Подробный анализ спектров поглощения, измеренных в [7], был сделан в работе [8], где были получен список, содержащий 3485 идентифицированных переходов, а также определено 1370 уровней энергии. Идентификация линий и определение уровней энергии в [8] проводились с использованием расчетов Парtridge и Швенке [9, 10], также использовался метод эффективных вращательных операторов.

В настоящей работе с помощью метода светодиодной Фурье-спектроскопии [11] проведены измерения и анализ спектра HD¹⁶O, обусловленного переходами на высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния в видимой области 0,6 мкм.

Эксперимент

Измерения спектра поглощения молекулы HD¹⁶O в видимом диапазоне проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M с многоходовой кюветой, выполненной по схеме Уайта. В качестве источника излучения применялся светодиод ЗНР. Подробное описание методики эксперимента можно найти в публикациях [11–13]. Измерения давления напускаемых паров выполнялись с помощью датчика давления АИР-20М с погрешностью порядка 0,1%. Стабилизация температуры обеспечивалась кондиционером Midea MSE-24HR. Были измерены спектры паров H₂¹⁶O, D₂¹⁶O и спектр смеси HD¹⁶O, H₂¹⁶O и D₂¹⁶O. Ниже приведены экспериментальные условия измерения спектров поглощения HD¹⁶O в исследуемой области.

* Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Елена Рудольфовна Половцева (polovceva.e@mail.ru); Александр Дмитриевич Быков (adbykov@rambler.ru).

Разрешение..... 0,09 см⁻¹
 Диафрагма..... 1,4 мм
 Функция аподизации..... Вохсар
 Длина оптического пути..... 2880 см
 Температура..... (24 ± 1) °С
 Число сканов..... 74736
 Светодиод..... ЗНР
 Общее время измерений..... 9 сут
 Давление паров смеси Н₂О, D₂О и НDО..... 27,8 мбар

Для определения парциальных давлений отдельных компонент смеси применялись спектроскопические характеристики наиболее сильных линий Н₂¹⁶О, взятых из базы данных HITRAN [14], а также HD¹⁶О из работы [8]. Интенсивности линий молекулы D₂¹⁶О в данном диапазоне очень малы, поэтому линии поглощения этой молекулы в зарегистрированном спектре не обнаружены. В связи с этим для определения концентраций Н₂¹⁶О, HD¹⁶О и D₂¹⁶О дополнительно использовался градуировочный график для соотношения между различными изотопными формами воды при различных содержаниях в них дейтерия и протия [15]. Парциальное давление для HD¹⁶О составило 10 мбар при общем давлении смеси Н₂О, D₂О и НDО 27,8 мбар.

Для калибровки частот в измеренном спектре применялись расчетные центры наиболее сильных изолированных линий Н₂¹⁶О из [16]. В результате был получен калибровочный коэффициент $a = 0,9999998$. Средняя точность измерения центров линий составляет примерно 0,003 см⁻¹.

На рис. 1 показан участок зарегистрированного спектра в высокочастотной области 17050–17075 см⁻¹, где расположены самые слабые линии

HD¹⁶О. В эту область попадают также слабые линии Н₂¹⁶О. Видно, что пропускание для наименее интенсивных линий составляет 0,9998. Методика светодиодной спектроскопии позволяет измерить слабый спектр с высокой чувствительностью, отношение сигнал-шум в нашем случае составляет 10000.

Обработка измеренного спектра проводилась с помощью программного пакета Wxspе, описанного в [17]. В качестве модельного контура для подгонки был выбран контур Фойгта. При расчетах учитывалась аппаратная функция треугольного вида с шириной 0,09 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

В результате анализа спектра в области от 16600 до 17400 см⁻¹ было найдено более 280 линий молекулы HD¹⁶О с интенсивностями от $3 \cdot 10^{-27}$ см/мол. до $3,2 \cdot 10^{-24}$ см/мол. Линии HD¹⁶О в области 16600 до 17400 см⁻¹ образованы переходами главным образом на высоковозбужденное колебательное состояние (005), а также имеются несколько переходов на колебательное состояние (104), связанное с состоянием (005) резонансом Кориолиса. В стандартных обозначениях нормальных мод для молекул HD¹⁶О состояние (005) соответствует возбуждению пяти квантов антисимметричного валентного колебания, которое приближенно соответствует колебаниям связи ОН.

Для идентификации линий использовался расчетный спектр для атмосферных приложений [18], который содержит наиболее полную и точную информацию о спектральных характеристиках переходов для данной молекулы во всем спектральном диапазоне. Также в процессе идентификации

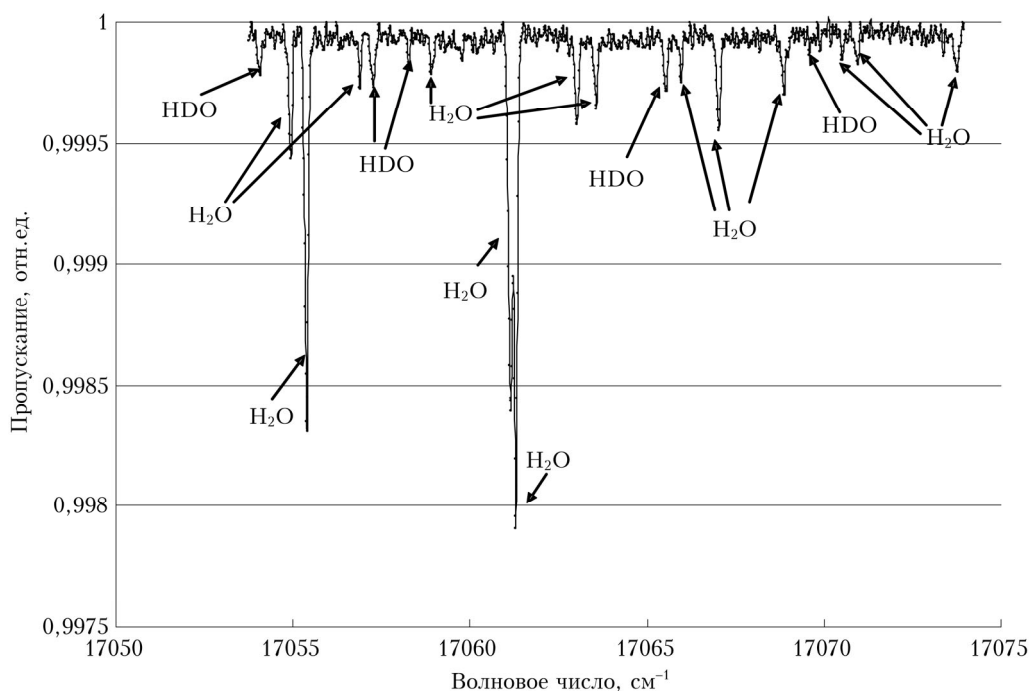


Рис. 1. Экспериментальный спектр смеси паров HD¹⁶О и Н₂¹⁶О в высокочастотной области

учитывались результаты работы [8], где для целей идентификации использовался метод эффективных вращательных операторов.

На рис. 2 представлено сравнение центров измеренных линий с экспериментальными данными [8]. Видно, что для линий малой интенсивности разность в значениях центров линий может достигать $0,03 \text{ см}^{-1}$. Буквой А обозначена сравнительно интенсивная линия (интенсивность $2,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2/\text{мол.}$), для которой большое различие в центрах объясняется тем, что данная линия в действительности является дублетом и подгонка фойгтовского контура приводит к искажению центра линии.

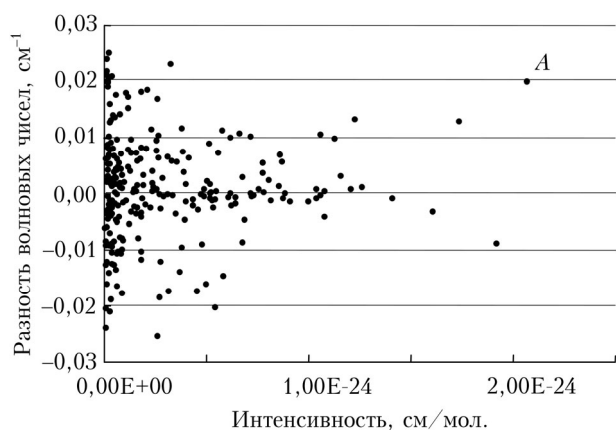


Рис. 2. Отклонения центров линий, измеренных в нашей работе, от центров линий из работы [8]

На рис. 3 показано отношение экспериментальных интенсивностей, измеренных в нашей работе, к расчетным интенсивностям [18].

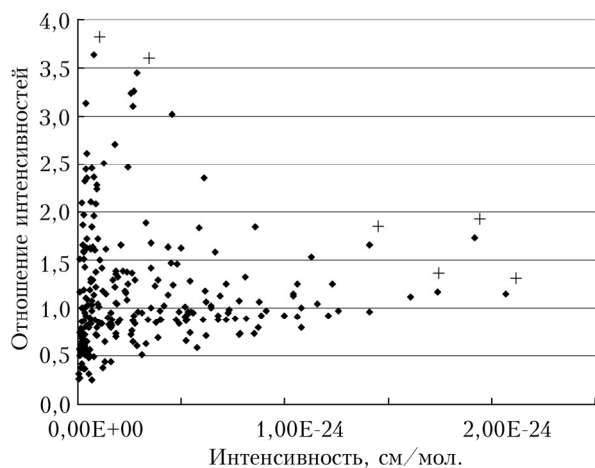


Рис. 3. Отношение экспериментальных интенсивностей к расчетным [18]

Видно хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Некоторые сильные линии перекрываются линиями H_2^{16}O (обозначены знаком «+»), вследствие этого происходит искажение контура линии и при моделировании интенсивностей данных линий может вноситься дополнительная погрешность. Так, например, для

линии с центром $16899,70712 \text{ см}^{-1}$ и интенсивностью $1,92 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2/\text{мол.}$ отношение к интенсивности из работы [18] составляет 1,73. Под контуром этой линии находятся две достаточно сильные линии H_2^{16}O с соответствующими центрами и интенсивностями: $16899,688030 \text{ см}^{-1}$; $3,44 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2/\text{мол.}$ и $16899,714580 \text{ см}^{-1}$; $3,21 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2/\text{мол.}$, что приводит к значительному отклонению наших значений интенсивности от значений [18], а также данных [8].

Среднее значение отношения всех наших интенсивностей к интенсивностям [18] составило $1,16 \pm 0,6$. Для сильных изолированных линий среднее отношение наших данных к расчетным данным [18] составило $1,01 \pm 0,03$, что говорит о точности измерения интенсивностей сильных линий в пределах 2–3%.

Заключение

Высокочувствительная методика светодиодной Фурье-спектроскопии позволила измерить спектральные характеристики относительно слабых линий молекулы HD^{16}O в видимой области $0,6 \text{ мкм}$. В результате анализа спектра были определены центры и интенсивности спектральных линий, проведена идентификация спектра и получен список из более 300 переходов, который помещен в информационную систему Wadis [19]. Полученные нами экспериментальные данные [8] хорошо согласуются с расчетными [18] и были подтверждены нашими измерениями, что является ценным дополнением для уточнения спектральных характеристик молекулы HD^{16}O .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-43-700492 и 17-52-16022).

1. Jousaume S., Sadoury R., Jouzel J. A general circulation model of water isotope cycles in the atmosphere // Nature (Gr. Brit.). 1984. V. 311, N 5981. P. 24–29.
2. Schneider M., Hase F., Blumenstock T. Ground-based remote sensing of HDO/ H_2O ratio profiles: Introduction and validation of an innovative retrieval approach // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6, N 12. P. 4705–4722.
3. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
4. Bykov A.D., Kapitanov V.A., Naumenko O.V., Petrova T.M., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N. The laser spectroscopy of highly excited vibrational states of HD^{16}O // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153, N 1–2. P. 197–207.
5. Bertseva E., Naumenko O., Campargue A. The $5\nu_{\text{OH}}$ overtone transition of HDO // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 203, N 1. P. 28–36.
6. Campargue A., Bertseva E., Naumenko O. The absorption spectrum of HDO in the $16\ 300\text{--}16\ 670$ and $18000\text{--}18350 \text{ см}^{-1}$ spectral regions // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 204, N 1. P. 94–105.
7. Bach M., Fally S., Coheur P., Carleer M., Jenouvrier A., Vandaele A. Line parameters of HDO from high-resolution Fourier transform spectroscopy in the

- 11500–23000 cm^{-1} spectral region // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 232, N 2. P. 341–350.
8. Voronin B.A., Naumenko O.V., Carleer M., Coheur P.-F., Fally S., Jenouvrier A., Tolchenov R.N., Vandaele A.C., Tennyson J. HDO absorption spectrum above 11500 cm^{-1} : Assignment and dynamics // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 244. P. 87–101.
 9. Partridge H., Schwenne D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106, N 11. P. 4618–4639.
 10. Schwenne D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113, N 16. P. 6592–6597.
 11. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Vasil'chenko S.S. Highly sensitive Fourier transform spectroscopy with LED sources // J. Mol. Spectrosc. 2013. V. 290. P. 13–17.
 12. Serdyukov V.I. New possibilities of highly sensitive molecular absorption spectra in the visible region of the spectrum // Atmos. Ocean. Opt. 2013. V. 26. P. 817–821.
 13. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Vasil'chenko S.S., Voronin B.A. High-sensitive Fourier-transform spectroscopy with short-base multipass absorption cells // Atmos. and Ocean. Opt. 2013. V. 26. P. 329–36.
 14. URL: <http://spectra.iao.ru> (last access: 20.05.2018).
 15. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 209 с.
 16. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Al Derzi A.R., Fábri C., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Lodi L., Mizus I.I. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part III. Energy levels and transition wavenumbers for H_2^{16}O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 117. P. 29–58.
 17. Круглова Т.В., Щербakov А.П. Автоматический поиск линий в молекулярных спектрах на основе методов непараметрической статистики. Регуляризация в оценке параметров спектральных линий // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111, № 3. С. 383.
 18. Lavrentieva N., Voronin B., Naumenko O., Bykov A., Fedorova A. Linelist of HD^{16}O for study of atmosphere of terrestrial planets (Earth, Venus and Mars) // Icarus. 2014. V. 236. P. 38.
 19. URL: <http://wadis.saga.iao.ru> (last access: 20.05.2018).

L.N. Sinita, V.I. Serdyukov, E.R. Polovtseva, A.D. Bykov. **LED-based Fourier-transform spectroscopy: absorption spectrum of HD^{16}O in the region of 0.6 μm .**

A high resolution vibrational-rotational absorption spectrum of HD^{16}O molecule has been studied in the visible region from 16600 to 17400 cm^{-1} by LED-based Fourier-transform spectroscopy. The spectrum was recorded with the Fourier spectrometer IFS-125M with a resolution of 0.09 cm^{-1} . A high-brightness light-emitting diode ЗНР was used as a source of radiation. For the measurements we used a White-type multi-pass cell with an optical path length of 2880 cm. The spectral line parameters (line centers and intensities) were determined. The line list contains more than 300 transitions to vibrational states (005) and (104). The obtained results are compared with the calculated and experimental data of other authors.