



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ  
ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

---

М. Ю. Третьяков, И. Н. Козин,  
В. Дж. Лафферти

ИССЛЕДОВАНИЕ  
СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА  
ДВУОКИСИ СЕРЫ  $\text{SO}_2$

---

ПРЕПРИНТ

Михаил Юрьевич Третьяков,  
Игорь Николаевич Козин,  
Вальтер Дж. Лафферти

ИССЛЕДОВАНИЕ  
СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА  
ДВУОКИСИ СЕРЫ  $\text{SO}_2$

Препринт № 351

Ответственный за выпуск  
*М. Ю. Третьяков*

Подписано к печати 6.05.94 г.  
Формат 60x90 1/16. Бумага писчая № 1.  
Усл. печ. л. 1,25. Усл. кр.-отт. 1,25. Уч.-изд. л. 1,1.  
Тираж 150 экз. Заказ №46. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте в Институте прикладной физики РАН



УДК 539.194

Описывается исследование спектра молекулы SO<sub>2</sub> в диапазоне частот 180–380 ГГц с помощью спектрометра РАД и субмиллиметрового синтезатора частот. Приводятся экспериментальные данные по двум изотопическим комбинациям в низколежащих колебательных состояниях, а также уточненные значения вращательных и центробежных констант, полученные в результате обработки новых данных совместно со всеми известными ранее. Рассчитаны частоты всех спектральных линий с пиковой интенсивностью больше 10<sup>-7</sup> см<sup>-1</sup> в диапазоне частот 150–1250 ГГц, которые включены в единую таблицу вращательного спектра молекулы SO<sub>2</sub> для дальнейшего использования в качестве опорного при широкодиапазонных субмиллиметровых частотных измерениях. Обсуждаются вопросы практического применения методики опорного спектра в диапазоне 150–1250 ГГц.

## INVESTIGATION OF SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRUM OF SO<sub>2</sub>

M.Yu. Tretyakov, I.N. Kozin and W.J. Lafferty

The investigation of SO<sub>2</sub> molecule spectrum using RAD spectrometer and submillimeter frequency synthesizer in 180–380 GHz frequency range is described. Experimental data on two molecular isotope in low lying vibrational states as well as refined values of rotational and centrifugal constants are presented. Refined parameters are obtained from the simultaneous treatment of new data together with all data known before. Frequencies of all spectral lines with peak intensity greater than 10<sup>-7</sup> см<sup>-1</sup> in the range 150–1250 GHz are calculated and included in the Table of Rotational Spectrum of SO<sub>2</sub> Molecule for further usage as a reference spectrum in a wide-range submillimeter frequency measurements. The questions of practical application of reference spectrum methodics in the region 150–1250 GHz are discussed.

Рецензент: к.ф.-м.н. Лев Иванович Федосеев.

© Институт Прикладной Физики РАН, 1994 г.

## 1 Введение

Инфракрасные спектры молекулы SO<sub>2</sub> стали предметом недавних интенсивных исследований [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Помимо усовершенствования теоретических моделей для описания спектра SO<sub>2</sub> и уточнения параметров, эти исследования имели прикладной аспект, поскольку двуокись серы является одним из самых основных поллютантов атмосферы.

В настоящей работе интерес к высокопрепцизионным измерениям линий SO<sub>2</sub> обусловлен прежде всего потребностью иметь достаточно плотный эталонный спектр, который можно было бы использовать при последующих измерениях, например, по методике интерполяции между реперными линиями [9]. Спектр SO<sub>2</sub> удовлетворяет необходимым требованиям: этот спектр достаточно интенсивен – много линий с пиковыми интенсивностями 10<sup>-3</sup>÷10<sup>-5</sup> см<sup>-1</sup>, что дает высокое отношение сигнал/шум, и достаточно равномерно плотен, поскольку SO<sub>2</sub> является молекулой типа асимметричного волчка, что дает нерегулярную, перемешанную картину спектра. Кроме того SO<sub>2</sub> достаточно “тяжелая” молекула, что позволяет наблюдать при комнатной температуре линии переходов с квантовыми числами J и K до 60 и выше. Последнее приводит к плотности в 1÷2 опорных линий на 1 ГГц.

Микроволновый спектр SO<sub>2</sub> неоднократно исследовался в прошлом (см., напр., обзор данных в [1]). Настоящее исследование отличается от предыдущих прежде всего тем, что в диапазоне до 380 ГГц с высокой чувствительностью и микроволновой точностью было измерено большое число спектральных линий, что должно позволить, при обработке новых данных совместно со всеми известными, сделать предсказание спектра SO<sub>2</sub> на дальний субмиллиметровый диапазон с точностью не намного худшей точности измерений.

Целью данной работы являлось создание современной таблицы вращательных спектральных линий молекулы SO<sub>2</sub> в субмиллиметровом диапазоне длин волн для практического использования этого спектра в качестве опорного при исследовании.

## 2 Эксперимент

Измерения спектральных линий проводились на спектрометре РАД [13] с субмиллиметровым синтезатором частоты [10]. Измерения проводились при комнатной температуре. Давление газа в ячейке спектрометра составляло от 0.25 до 0.5 мм рт. ст., что соответствует ширинам линий от 4 до 8 МГц. Измерения проводились при частотной модуляции СВЧ излучения, поэтому отклики спектральных линий наблюдались в

виде первой производной от контура линий. В ходе эксперимента измерялась частота излучения, автоматически настраивавшегося на нулевую точку отклика-дискриминатора, что соответствует максимуму поглощения в линии. Преимущественно измерялись изолированные линии; тем не менее в отдельных случаях возможны небольшие (до 100 кГц) систематические ошибки, связанные с влиянием крыльев соседних линий, которое при измерениях не учитывалось. Экспериментально сделаны оценки величины систематических ошибок, связанных с влиянием интерференции субмиллиметрового излучения в ячейке и элементах СВЧ тракта. Они могут в худших случаях давать ошибку до 50 кГц. Сдвиг частот спектральных линий давлением газа не оценивался и не учитывался. Возможно также случайное наложение линий, принадлежащих другим колебательным состояниям и изотопическим комбинациям молекулы  $\text{SO}_2$ , что может давать ошибки до 1 МГц. Однако выявить эти случаи до составления всеобъемлющей таблицы спектра не представляется возможным.

В диапазоне 180–380 ГГц измерены частоты около двухсот спектральных линий, соответствующих вращательным переходам молекулы  $^{32}\text{SO}_2$ , в основном, в (010), (100) и в (020) колебательных состояниях, а так же в основном колебательном состоянии молекулы  $^{34}\text{SO}_2$ . В Таблице I для сравнения приведены некоторые количественные характеристики ранее известных микроволновых данных и полученных в данной работе по различным состояниям молекулы. Вновь измеренные микроволновые данные приведены в Таблице II.

Таблица I: Число известных и вновь измеренных микроволновых данных по различным состояниям молекулы  $\text{SO}_2$ .

Изотоп	$^{32}\text{SO}_2$					$^{34}\text{SO}_2$				
	(000)	(010)	(100)	(020)	(000)					
Колебательное состояние										
Число ранее известных МВ данных	470	145	41	51	95					
Измерено в данной работе	38	74	11	23	71					

Таблица II: Измеренные частоты переходов (МГц). Разность между измеренными и рассчитанными частотами (МГц).

частота	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	изм.-расч.
$^{32}\text{SO}_2$ (000)							
206786.992	59	9	51	58	10	48	0.070
215094.863	26	2	24	27	1	27	0.261
233345.430	55	8	48	54	9	45	-0.024
234353.014	42	11	31	43	10	34	0.024
238166.318	17	3	15	18	0	18	-0.074
239832.754	15	3	13	16	0	16	-0.068
250816.708	36	10	26	37	9	29	-0.053
252563.749	32	4	28	31	5	27	-0.124
253753.315	21	3	19	22	0	22	-0.167
273752.822	17	2	16	17	1	17	-0.139
273982.607	40	11	29	41	10	32	-0.002
275240.150	15	3	13	15	2	14	-0.033
275375.890	38	3	35	39	2	38	0.074
276254.623	31	4	28	32	1	31	-0.038
288117.086	41	5	37	42	2	40	-0.048
290338.542	34	10	24	35	9	27	-0.035
292882.697	13	6	8	14	5	9	0.123
293717.699	39	11	29	40	10	30	-0.073
295433.076	63	9	55	62	10	52	-0.239
297256.767	49	6	44	48	7	41	-0.184
308232.685	41	6	36	42	3	39	-0.020
309549.342	30	2	28	31	1	31	0.383
310017.196	33	10	24	34	9	25	0.013
311975.787	69	10	60	68	11	57	0.093
314922.428 <sup>a</sup>	27	3	25	28	0	28	-0.405
326412.930	40	3	37	41	2	40	0.377
331580.244	11	6	6	12	5	7	0.052
333043.434	37	11	27	38	10	28	-0.077
334273.722	55	6	50	56	3	53	0.046
338955.447	60	5	55	61	4	58	-0.158
339890.938	65	9	57	64	10	54	0.001
343476.711	57	15	43	58	14	44	-0.020
350110.371	55	6	50	54	7	47	0.238
354083.966	47	5	43	48	2	46	-0.149
355705.493	41	12	30	42	11	31	0.021
360859.196	51	14	38	52	13	39	0.007
362022.967	61	8	54	60	9	51	0.010
368330.699	57	7	51	56	8	48	-0.109

Таблица II (продолжение).

частота	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	иэм.-расч.
$^{32}\text{SO}_2$ (010)							
181308.255	30	8	22	31	7	25	-0.015
188212.820	19	6	14	20	5	15	0.034
189786.614	48	7	41	47	8	40	0.055
193215.764	40	10	30	41	9	33	-0.002
195972.245	49	7	43	48	8	40	0.007
196177.893	2	2	0	1	1	1	-0.042
200888.220	13	5	9	14	4	10	-0.101
201308.458	29	8	22	30	7	23	0.000
201780.640	53	5	49	52	6	46	0.107
201972.063	20	3	17	20	2	18	0.036
202562.412	12	0	12	11	1	11	0.110
203652.593	16	1	15	16	0	16	0.094
204331.765	24	3	21	24	2	22	0.043
208172.477	18	6	12	19	5	15	0.057
212726.149	7	4	4	8	3	5	-0.013
229545.183	13	2	12	13	1	13	-0.094
233213.019	38	10	28	39	9	31	-0.003
233724.950	16	1	15	15	2	14	0.042
234679.022	22	7	15	23	6	18	0.008
235341.306	36	3	33	37	2	36	0.095
237602.296	28	3	25	28	2	26	0.057
238033.718	51	7	45	50	8	42	-0.018
239196.904 <sup>a</sup>	44	6	38	43	7	37	0.684
239752.882	38	5	33	37	6	32	-0.068
240057.521	11	5	7	12	4	8	0.079
241193.673	32	4	28	31	5	27	-0.116
242872.820	12	3	9	12	2	10	-0.029
244047.540	48	12	36	49	11	39	0.024
244387.097	18	1	17	18	0	18	0.436
245002.659	5	2	4	4	1	3	-0.081
247275.022	32	9	23	33	8	26	0.039
247485.535	16	6	10	17	5	13	0.071
252730.939	15	2	14	15	1	15	-0.108
257420.438	24	2	22	24	1	23	0.159
260920.913	26	8	18	27	7	21	0.009
261450.239	4	3	1	4	2	2	0.015
261855.239	3	3	1	3	2	2	0.045
264130.021	32	4	28	32	3	29	0.157
264846.184	9	3	7	9	2	8	-0.005
266030.754	30	4	26	30	3	27	0.111
266815.662	30	3	27	30	2	28	0.107
270528.576	34	4	30	34	3	31	0.117
272939.642	36	10	26	37	9	29	-0.073
274039.730	20	7	13	21	6	16	-0.010
286848.166	30	9	21	31	8	24	-0.017
291752.929	17	3	15	17	2	16	-0.008

Таблица II (продолжение).

частота	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	иэм.-расч.
$^{32}\text{SO}_2$ (010)							
292709.276 <sup>a</sup>	35	10	26	36	9	27	-0.993
293608.780	19	7	13	20	6	14	-0.101
298152.916	8	5	3	9	4	6	0.365
303591.948	32	3	29	32	2	30	-0.067
311074.241	38	4	34	38	3	35	0.093
326174.787	28	9	19	29	8	22	-0.066
326522.280	42	5	37	42	4	38	0.214
328422.048	22	1	21	22	0	22	0.158
335128.639	20	4	16	20	3	17	0.096
335477.890	44	5	39	44	4	40	0.061
336760.829	20	1	19	19	2	18	0.160
337620.571	38	11	28	39	10	29	0.082
339394.439	22	8	14	23	7	17	-0.031
347991.847	13	2	12	12	1	11	0.018
351697.130	32	10	22	33	9	25	0.141
354624.370	46	5	41	46	4	42	0.093
358871.900	21	8	14	22	7	15	0.151
360133.159	14	4	10	14	3	11	0.134
362404.080	42	12	30	43	11	33	0.047
363291.459	12	4	8	12	3	9	-0.239
365386.812	13	4	10	13	3	11	-0.027
365698.772	25	3	23	25	2	24	-0.159
369404.761 <sup>a</sup>	48	6	42	47	7	41	-1.300
369561.729	24	1	23	24	0	24	0.101
370193.804	23	2	22	23	1	23	-0.191
370498.025	34	5	29	34	4	30	-0.086
375502.970	30	3	27	29	4	26	-0.047
378302.478	20	8	12	21	7	15	-0.006
$^{32}\text{SO}_2$ (100)							
200075.488	16	1	15	16	0	16	0.038
204827.254	18	3	15	18	2	16	-0.056
205673.475	7	4	4	8	3	5	0.167
297612.859	24	4	20	24	3	21	0.026
340784.556	34	3	31	34	2	32	-0.010
343155.497	36	5	31	36	4	32	-0.040
347219.126	16	4	12	16	3	13	-0.041
358678.437	25	3	23	25	2	24	0.055
361902.798	34	5	29	34	4	30	0.044
363550.430	21	4	18	21	3	19	0.011
378679.986	21	1	21	20	0	20	-0.043
$^{32}\text{SO}_2$ (020)							
190346.890	20	2	18	20	1	19	-0.012
196729.475	9	2	8	9	1	9	-0.057
199867.848	2	2	0	1	1	1	-0.240

Таблица II (продолжение).

частота	$J'$	$K_a'$	$K_c'$	$J''$	$K_a''$	$K_c''$	ном.-расч.
201688.557	12	0	12	11	1	11	0.110
206515.298	16	1	15	16	0	16	0.021
208565.039	24	3	21	24	2	22	0.037
214901.826	18	3	15	18	2	16	-0.010
242404.989	4	2	2	3	1	3	0.028
242754.526	14	0	14	13	1	13	0.072
260543.330	24	2	22	24	1	23	-0.037
298009.818	17	3	15	17	2	16	0.146
328980.127	11	2	10	10	1	9	0.035
329295.109	22	4	18	22	3	19	0.007
333774.956	42	5	37	42	4	38	0.011
346120.691	19	1	19	18	0	18	-0.075
348876.924	28	2	26	28	1	27	0.049
348997.230	23	3	21	23	2	22	-0.139
361510.390	36	5	31	36	4	32	-0.015
363470.770	16	4	12	16	3	13	-0.045
371920.941	12	4	8	12	3	9	0.044
373612.703 <sup>a</sup>	10	4	6	10	3	7	-0.715
374225.806	11	4	8	11	3	9	0.057
376438.479	19	4	16	19	3	17	0.045
$^{34}\text{SO}_2$ (000)							
184532.807	37	4	34	36	5	31	-0.030
189392.456	22	3	19	22	2	20	0.112
196854.561	22	7	15	23	6	18	0.102
198262.579	47	7	41	46	8	38	0.060
198602.850	57	9	49	56	10	46	0.123
201376.417	11	2	10	11	1	11	-0.066
203504.269	16	1	15	16	0	16	0.082
206987.419	52	8	44	51	9	43	0.110
210817.377	39	5	35	38	6	32	-0.109
212385.592	43	6	38	42	7	35	0.017
215999.655	14	3	11	14	2	12	-0.096
229984.727 <sup>a</sup>	42	6	36	41	7	35	-2.051
236023.167	41	5	37	40	6	34	0.027
243936.052	18	1	17	18	0	18	0.121
245178.587	15	2	14	15	1	15	-0.125
248364.763	7	3	5	7	2	6	-0.031
248698.604	13	1	13	12	0	12	-0.111
249099.352	30	4	26	30	3	27	0.146
249301.203	45	6	40	44	7	37	0.038
250358.493	9	3	7	9	2	8	0.089
254514.078 <sup>a</sup>	14	6	8	15	5	11	-2.719
260326.997	24	2	22	24	1	23	0.066
263436.910 <sup>a</sup>	34	4	30	34	3	31	0.802
264682.760	26	3	23	25	4	22	-0.150
270229.555	30	3	27	30	2	28	-0.136

Таблица II (продолжение).

частота	$J'$	$K_a'$	$K_c'$	$J''$	$K_a''$	$K_c''$	ном.-расч.
273930.100	13	6	8	14	5	9	0.091
275433.208 <sup>a</sup>	18	7	11	19	6	14	-1.015
276483.977	23	8	16	24	7	17	-0.002
277150.575	28	9	19	29	8	22	0.031
279075.198	17	3	15	17	2	16	-0.057
290453.760	44	6	38	43	7	37	-0.417
291146.227	7	5	3	8	4	4	0.203
293482.496 <sup>a</sup>	19	3	17	19	2	18	0.796
297133.478	32	10	22	33	9	25	0.178
297158.149	37	11	27	38	10	28	-0.182
307365.060 <sup>a</sup>	40	5	35	40	4	36	-0.876
309816.017	32	3	29	32	2	30	0.034
310375.990	38	5	33	38	4	34	0.078
314320.714	16	7	9	17	6	12	-0.025
314576.056 <sup>a</sup>	35	4	32	36	1	35	0.730
315193.259	38	4	34	38	3	35	-0.014
330030.129	51	6	46	50	7	43	-0.030
330191.103	8	2	6	7	1	7	-0.068
330519.257	44	5	39	44	4	40	0.047
330667.565	21	2	20	21	1	21	-0.166
332836.225	16	4	12	16	3	13	-0.025
333683.918	15	7	9	16	6	10	0.013
334996.573	20	8	12	21	7	15	0.062
336303.696	30	10	20	31	9	23	-0.092
345929.349	17	4	14	17	3	15	0.050
347483.124	28	2	26	28	1	27	0.124
350619.330	34	4	30	33	5	29	-0.209
352082.921	21	4	18	21	3	19	0.028
354397.760	19	8	12	20	7	13	0.026
355817.816	29	10	20	30	9	21	-0.037
356222.250	25	3	23	25	2	24	-0.105
362834.086	23	2	22	23	1	23	-0.053
365141.144	48	6	42	48	5	43	0.161
367369.299	25	4	22	25	3	23	0.058
370280.008	8	6	2	9	5	5	0.094
374322.531	46	6	40	46	5	41	-0.154
379498.618	27	4	24	27	3	25	0.037

<sup>a</sup> – частоты, не включенные в обработку, поскольку центр отклика линии, видимо, сдвинут из-за случайного наложения других линий.

### 3 Анализ спектра

Для обработки данных по изотопическим комбинациям  $^{32}\text{SO}_2$  и  $^{34}\text{SO}_2$  в основном и  $\nu_2 = 1$  колебательных состояниях, имеющих наиболее интенсивные линии в спектре, использовался стандартный ватсоновский

эффективный вращательный гамильтониан в I<sup>Г</sup>-редукции [8]:

$$\begin{aligned}
 H = & (B+C)/2\hat{J}^2 + (A-(B+C)/2)\hat{J}_z^2 - D_J\hat{J}^4 - D_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_z^2 - D_K\hat{J}_z^4 \\
 & + H_J\hat{J}^6 + H_{JK}\hat{J}^4\hat{J}_z^2 + H_{KJ}\hat{J}^2\hat{J}_z^4 + H_K\hat{J}_z^6 \\
 & + L_J\hat{J}^8 + L_{JK}\hat{J}^6\hat{J}_z^2 + L_{KJ}\hat{J}^4\hat{J}_z^4 + L_{KKJ}\hat{J}^2\hat{J}_z^6 + L_K\hat{J}_z^8 \\
 & + P_{JK}\hat{J}^6\hat{J}_z^4 + P_{KJ}\hat{J}^4\hat{J}_z^6 + P_{KKJ}\hat{J}^2\hat{J}_z^8 + P_K\hat{J}_z^{10} \\
 & + 1/2[(B-C)/4 - d_J\hat{J}^2 - d_K\hat{J}_z^2] \\
 & + h_J\hat{J}^4 + h_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_z^2 + h_K\hat{J}_z^4], \{\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2\}]_+.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Измеренные частоты обрабатывались совместно с известными микроволновыми и ИК данными [1, 3]. Экспериментальная ошибка измерения для новых данных полагалась равной 100 КГц. Получено описание имеющихся данных по спектру SO<sub>2</sub> с точностью эксперимента. Полученные параметры приведены в Таблице III.

Для колебательных состояний (100) и (020) молекулы <sup>32</sup>SO<sub>2</sub> в настоящей работе была проведена лишь предварительная обработка измеренных частот линий. Анализ проводился в упрощенной модели невзаимодействующих состояний, поскольку заметного резонансного влияния на наблюденные частоты не обнаружено. В качестве исходных параметров мы использовали результаты недавней работы [6], где представлен анализ высокопрепциональных ИК данных по (100), (020) и (001) состояниям. Ограничение на настоящем этапе лишь, по-сущи, идентификацией измеренных микроволновых (МВ) переходов в состояниях (100) и (020), исходит из того, что наш предварительный анализ показал, что включение в полную обработку, подобную [6], новых данных вряд ли существенно улучшит параметры гамильтониана из [6]. Возможно, плаунируемые в дальнейшем новые измерения в (001) состоянии, а также переходов с более высокими значениями  $K_a$  и совместная обработка состояний с учетом взаимодействия позволят получить более точные спектроскопические параметры для этих колебательных состояний.

#### 4 Предсказание частот и интенсивностей линий SO<sub>2</sub> в субмиллиметровом диапазоне

Предсказание интенсивностей линий поглощения вращательных переходов SO<sub>2</sub> не представляет особых трудностей. Расчет интенсивностей линий поглощения молекул типа асимметричных волчков описан в классических монографиях [11, 12]. Как показано в [12], выражение для

Таблица III: Вращательные и центробежные параметры.

		<sup>32</sup> SO <sub>2</sub> (000)	<sup>32</sup> SO <sub>2</sub> (010)	<sup>34</sup> SO <sub>2</sub> (000)
$\nu$		517.8724295(122)		
$A$	$\times 10^{-4}$	6.077855290(402)	6.195480463(211)	5.899118929(403)
$B$	$\times 10^{-4}$	1.0318073223(624)	1.032039459(39)	1.031851038(68)
$C$	$\times 10^{-3}$	8.799703556(573)	8.783853994(439)	8.761303349(658)
$D_J$	$\times 10^3$	6.612410(701)	6.623017(703)	6.569582(606)
$D_{JK}$		-0.11695401(904)	-0.12208910(756)	-0.11163781(710)
$D_K$		2.5904528(670)	2.8723331(480)	2.4401497(706)
$d_J$	$\times 10^3$	1.7007741(384)	1.7109754(633)	1.722086(134)
$d_K$	$\times 10^2$	2.539127(642)	3.102545(659) <sup>a</sup>	2.46154(152)
$H_J$	$\times 10^8$	1.1651(283)	0.9774(375)	1.1538(163)
$H_{JK}$	$\times 10^7$	0.4099(725)	1.3992(779)	0.5099(754)
$H_{KJ}$	$\times 10^5$	-1.94942(358)	-2.31016(674)	-1.79744(584)
$H_K$	$\times 10^4$	3.72478(515)	4.61254(700)	3.37544(673)
$h_J$	$\times 10^9$	5.3164(150)	5.4580(307)	5.4133(645)
$h_{JK}$	$\times 10^8$	0.841(324)	-2.789(456)	-0.879(1039)
$h_K$	$\times 10^5$	1.6845(132)	2.3039(202)	1.6265(289)
$L_J$	$\times 10^{13}$	-0.849(356)	1.904(583)	-0.93 <sup>a</sup>
$L_{JK}$	$\times 10^{12}$	-4.04(121)	-2.85(142)	-3.61 <sup>a</sup>
$L_{JK}$	$\times 10^{10}$	0.466(162)	1.139(159)	
$L_{KKJ}$	$\times 10^9$	4.118(262)	6.600(361)	3.358(248)
$L_K$	$\times 10^8$	-8.326(131)	-11.711(401)	-6.004(253)
$P_{JK}$	$\times 10^{16}$	-6.93(2910)		
$P_{KJ}$	$\times 10^{14}$	-1.26(347)		
$P_{KKJ}$	$\times 10^{12}$	-0.456(350)	-3.071(729)	
$P_K$	$\times 10^{11}$	2.219(109)	3.649(733)	

Все параметры приведены в МГц за исключением колебательной частоты, которая дана в см<sup>-1</sup>. В скобках дано стандартное отклонение параметров в единицах последних цифр. Пробел означает, что величина параметра была фиксирована равной нулю.

<sup>a</sup> – использована оценка параметра из величины для основного состояния <sup>32</sup>SO<sub>2</sub>.

линии поглощения, соответствующее переходу между состояниями  $m$  и  $n$  в общем виде может быть записано следующим образом:

$$\alpha_\nu = \frac{8\pi^3 N F_m \nu}{3hc} (1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}}) S(\nu, \nu_0) |(m | \vec{\mu} | n)|^2, \quad (2)$$

где  $N$  – число молекул в единице объема,  $F_m$  – доля молекул в состоянии  $m$ ,  $\nu$  – частота,  $\nu_0$  – центральная частота линии,  $c$  – скорость света,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $S(\nu, \nu_0)$  – нормированная форма линии,  $|(m | \vec{\mu} | n)|^2$  – квадрат матричного элемента дипольного момента молекулы для данного перехода.

Принимая лоренцевскую форму линии

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2}, \quad (3)$$

как наиболее адекватную для уширенных столкновениями молекул субмиллиметровых линий поглощения, получим что в пике поглощения при  $\nu=\nu_0$   $S(\nu, \nu_0) = 1/\pi\Delta\nu$ . Учтем также, что для газообразного образца справедливо

$$N = 9.68 \times 10^{18} p/T, \quad (4)$$

где  $p$  – давление в  $\text{мм рт. ст.}$  Тогда

$$\alpha_{max} = \frac{8\pi^2 9.68 \times 10^{18} F_m \nu_0}{3hcT\Delta\nu_p} (1 - e^{-\frac{\hbar\nu_0}{kT}}) \frac{\mu_g^2 \lambda_g(J_{K_a K_c}; J'_{K'_a K'_c})}{(2J+1)}, \quad (5)$$

где квадрат матричного элемента дипольного момента был выражен через силу линии  $\lambda_g(J_{K_a K_c}; J'_{K'_a K'_c})$  и введен параметр уширения линии давлением  $\Delta\nu_p = \Delta\nu/p$ . Поскольку в практических расчетах удобно выражать  $\mu_g$  в дебаях, то формулу (5) можно привести к виду

$$\alpha_{max} = 1.28 \frac{F_m \nu_0}{T\Delta\nu_p} (1 - e^{-\frac{\hbar\nu_0}{kT}}) \frac{\mu_g^2 \lambda_g(J_{K_a K_c}; J'_{K'_a K'_c})}{(2J+1)}, \quad (6)$$

где  $\alpha_{max}$  в  $\text{см}^{-1}$ ,  $\mu_g$  в дебаях,  $\nu_0$  в ГГц,  $\Delta\nu_p$  в ГГц/ $\text{мм рт. ст.}$  и  $T$  в градусах К.

Величина  $F_m$  – доля молекул во вращательном состоянии  $J_{K_a K_c}$  с энергией  $E(J_{K_a K_c})$  колебательного состояния  $v$  – определяется из

$$F_m = F_v (2J+1) g e^{-\frac{E}{kT}} / Q_r, \quad (7)$$

где  $F_v$  – доля молекул в колебательном состоянии  $v$ ,  $(2J+1)$  учитывает вырождение по квантовому числу  $M$ ,  $g$  – вырождение уровня из-за ядерных спинов, а вращательная статистическая сумма  $Q_r = g_{av} \overline{Q_r}$ , где

$$\overline{Q_r} = \sum_J \sum_\tau (2J+1) e^{-E(\tau)/kT} \approx \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \left(\frac{kT}{h}\right)^3, \quad (8)$$

а  $g_{av}$  – средний вес. С учетом (7) и (8), (6) переходит в

$$\alpha_{max} = 2.41 \times 10^{-7} \frac{\bar{g} F_v \sqrt{ABC} \nu_0}{T^{5/2} \Delta\nu_p} (1 - e^{-\frac{\hbar\nu_0}{kT}}) e^{-\frac{E}{kT}} \mu_g^2 \lambda_g \quad (9)$$

где  $\bar{g} = g/g_{av}$ ,  $A, B, C, \nu_0$  в ГГц,  $\Delta\nu_p$  в ГГц/ $\text{мм рт. ст.}$

Для практического использования спектра  $\text{SO}_2$  в качестве опорного в диапазоне частот 150–1250 ГГц по константам, полученным из обработки данных (Табл. III), были рассчитаны частоты всех спектральных линий, соответствующих наиболее заселенным в нормальных условиях колебательным состояниям и наиболее широко распространенным изотопическим комбинациям этой молекулы, а именно, основному и (010) возбужденному колебательному состоянию молекулы  $^{32}\text{SO}_2$  и основному колебательному состоянию молекулы  $^{34}\text{SO}_2$  в естественной концентрации. При расчетах интенсивностей использовалась формула (9) со следующими параметрами:  $T=293$  К,  $\mu_b=1.633$  дебая,  $\Delta\nu_p=20$  ГГц/ $\text{мм рт. ст.}$ ; для вращательных уровней симметричных колебательных состояний  $\text{SO}_2$  со значениями  $K_a K_c$  типа  $ee$  или  $oo$   $\bar{g}=2$  и  $\bar{g}=0$  для  $eo$  и  $oe$ . Сила линий расчитывалась с учетом центробежных искажений по параметрам, приведенным в Табл. III. В сводную таблицу включались только линии с интенсивностью не менее  $10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . Составленная таблица спектральных линий содержит информацию о частоте и интенсивности спектральных линий и их идентификацию. Поскольку полная таблица содержит информацию о  $\sim 10000$  линиях, в Табл. IV приведен лишь фрагмент записи. Полную таблицу, записанную на гибком диске в формате IBM PC, авторы могут выслать по запросу заинтересованных лиц.

Для проверки, насколько полно предсказание отражает реальный спектр, на основе расчета частот и интенсивностей линий была сделана симуляция спектра в модели лоренцевского контура линии (3) в диапазоне частот 221–227 ГГц. Результат симуляции представлен в нижней части Рис. 1. В верхней части рисунка приведена экспериментальная запись этого же участка спектра, полученная с помощью спектрометра РАД-3 [9], в котором спектр  $\text{SO}_2$  используется в качестве опорного. Экспериментальная запись выполнена при комнатной температуре, давлении газа в ячейке  $\sim 0.5$  Торр и в среднем соответствует чувствительности по коэффициенту поглощения  $\gamma_{min}=3 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Из рисунка видно, что между экспериментальным спектром и его расчетным аналогом есть хорошее согласие. Небольшое отличие в относительных амплитудах линий, по-видимому, объясняется изменением мощности излучения источника при перестройке по диапазону. Несколько слабых линий, присутствующих на экспериментальной за-

Таблица IV: Фрагмент таблицы спектра  $\text{SO}_2$ .

1	2	3	4	5
221277.967	3.57E-05	32	(010)	28 8 20 29 7 23
221326.285	1.71E-06	34	(000)	53 8 46 52 9 43
221451.627	2.26E-06	32	(020)	7 4 4 8 3 5
221735.708	1.11E-04	34	(000)	13 2 12 13 1 13
221739.268	1.02E-06	32	(020)	44 6 38 43 7 37
221860.572	4.59E-06	32	(020)	18 6 12 19 5 15
221965.226	4.48E-03	32	(000)	11 1 11 10 0 10
222300.021	2.61E-05	32	(020)	22 2 20 22 1 21
222424.430	3.56E-04	32	(010)	11 1 11 10 0 10
222869.252	2.82E-05	32	(000)	36 3 33 37 2 36
222928.734	2.86E-05	32	(020)	11 1 11 10 0 10
223116.383	3.80E-06	32	(000)	65 10 56 64 11 53
223324.590	5.62E-06	32	(000)	58 14 44 59 13 47
223434.469	4.79E-04	32	(000)	27 8 20 28 7 21
223883.574	2.58E-04	32	(000)	6 4 2 7 3 5
224144.990	2.62E-06	32	(010)	49 12 38 50 11 39
224264.779	1.66E-03	32	(000)	20 2 18 19 3 17
224473.430	1.19E-05	32	(000)	46 4 42 47 3 45
224811.466	2.19E-06	32	(020)	38 5 33 37 6 32
224847.683	7.01E-07	34	(000)	58 9 49 57 10 48
225153.698	2.66E-03	32	(000)	13 2 12 13 1 13
225583.097	1.39E-06	34	(000)	26 2 24 27 1 27
225834.012	2.84E-06	32	(010)	26 2 24 27 1 27
225874.604	1.90E-06	32	(000)	63 15 49 64 14 50
225931.744	2.98E-05	32	(020)	16 3 13 16 2 14
226300.044	4.26E-03	32	(000)	14 3 11 14 2 12
226508.270	2.28E-04	32	(000)	41 5 37 40 6 34

Колонки таблицы соответствуют:

- 1 – Частота линии в МГц.
- 2 – Интенсивность линии в  $\text{cm}^{-1}$ . Запись типа 2.40E-05 означает  $2.4 \times 10^{-5}$ .
- 3 – Изотоп молекулы. Например 34 означает  $^{34}\text{SO}_2$ .
- 4 – Колебательное состояние.
- 5 – Квантовые числа перехода  $J'K'_aK'_c \leftarrow J''K''_aK''_c$ .

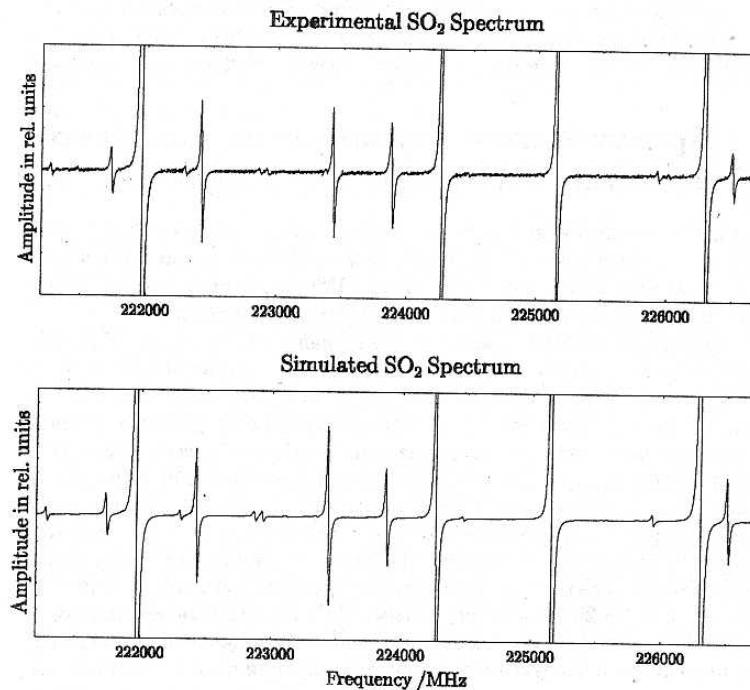


Рисунок 1: Фрагмент спектра поглощения  $\text{SO}_2$  и его теоретический аналог.

писи и отсутствующие на симулированном спектре, принадлежат другим колебательным состояниям молекулы  $\text{SO}_2$ .

Работа по включению в таблицу линий, соответствующих взаимодействующим колебательным состояниям (100), (020) и (001), а так же основному колебательному состоянию молекулы  $^{33}\text{SO}_2$  продолжается.

## 5 Практическое использование спектра молекулы $\text{SO}_2$ в качестве опорного

Методика использования опорного спектра как первичного эталона частоты при частотных измерениях, давно известна и широко используется во всех диапазонах длин волн. Популярность этой методики объясняется ее простотой, наглядностью и доступностью.

Примером прибора, работающего в диапазоне 150–1250 ГГц (диапазон, перекрываемый выпускаемыми в России лампами обратной волны (ЛОВ)) и использующего при измерениях методику опорного спектра, является спектрометр РАД [13]. Этот спектрометр успешно используется для получения широкодиапазонных записей спектров молекул, для предварительного анализа и качественного понимания спектров, а также при химическом анализе газов на микропримеси. Линии опорного спектра используются в качестве естественных частотных меток на записи исследуемого спектра. Линейная интерполяция между ними дает среднеквадратичную точность определения частоты  $\sim 3 \times 10^{-5}$  в отн. ед. или 20–25 МГц в абсолютных [14]. Однако бывают ошибки и до 100 МГц, и предсказать их заранее весьма затруднительно. Такая величина ошибок в первую очередь связана с принципиально нелинейным и не повторяющимся раз от раза законом перестройки частоты генератора (ЛОВ). Очевидно, что в этом случае точность частот опорных линий лучше 1 МГц является избыточной.

В автоматизированном субмиллиметровом сканирующем спектрометре РАД третьего поколения [9], работающем в том же частотном диапазоне, но преимущественно использующегося для массового измерения частот спектральных линий, применяется другой вариант методики опорного спектра, в котором реперные линии используются для калибровки точной частотной шкалы, получающейся с помощью лазерного интерферометра Майкельсона. В результате в новой модификации спектрометра масштаб частотной шкалы существенно меньше и определяется периодом интерферограммы, имеющим величину  $\sim 500$  кГц. Несмотря на то, что интерференции излучения в СВЧ тракте спектрометра может приводить к систематическим ошибкам, ухудшающим

точность измерения частоты с  $\sim 20$  до  $\sim 300$  кГц [9], точность, с которой известны частоты опорных линий, является весьма существенным фактором, также ограничивающим точность определения частоты.

С другой стороны, исследования показали [9], что величина систематических ошибок нарастает довольно плавно и, если бы реперные линии располагались по спектру достаточно часто, ошибки измерения частоты были бы значительно меньше.

Преимущества применения спектра молекулы  $\text{SO}_2$  в качестве опорного были наглядно продемонстрированы при использовании спектрометра РАД-3 в исследовании спектра молекулы ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{OH}$  в диапазоне 167–417 ГГц [17, 18], когда за короткий срок удалось измерить частоты более 5000 спектральных линий, принадлежащих этой молекуле, а также при исследовании спектра молекулы воды в диапазоне 840–925 ГГц [16]. По сравнению со спектрами других легких молекул, которые могут быть рассчитаны современными методами с достаточно высокой точностью, в спектре  $\text{SO}_2$  содержится довольно много интенсивных спектральных линий, не искаженных наложением близких соседних линий и расположенных в то же время достаточно часто по диапазону.

Созданная таблица спектральных линий молекулы  $\text{SO}_2$  вошла составной частью в программное обеспечение спектрометра РАД-3 и в совокупности с разработанной программой автоматической идентификации опорного спектра [15], основанной на анализе взаимного расположения реперных линий и их относительных интенсивностей, являются, по сути, метрологическим обеспечением спектрометра и позволяют с высокой эффективностью проводить частотные измерения в любых участках диапазона 150–1250 ГГц.

## 6 Заключение

В результате проведенного исследования спектра молекулы  $\text{SO}_2$  значительно расширен объем известных экспериментальных микроволновых спектральных данных, в том числе по возбужденным колебательным состояниям, получены уточненные значения вращательных спектроскопических констант, создана объединенная таблица спектральных линий молекулы  $\text{SO}_2$  в диапазоне частот 150–1250 ГГц.

Авторы признательны профессору Андрею Федоровичу Крупнову и Сергею Павловичу Белову за всестороннюю поддержку работы и плодотворные обсуждения. Мы также выражаем благодарность Ольге Васильевне Науменко за предварительную работу со спектром.

Работа частично финансирована министерством науки и технической политики (государственная программа "Фундаментальная метрология") и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 94-02-05424-а).

## Литература

- [1] Lovas F.J., // *J. Phys. Chem. Reference Data.* 1985. N. 14 P. 395–488.
- [2] Guelachvili G., Naumenko O.V., Ulenikov O.N. // *J. Mol. Spectr.* 1987. N 125. P. 128–132.
- [3] Carlotti M., Di Lonardo G., Fuzina L., Carli B., Mencaraglia F. // *J. Mol. Spectr.* 1984. N 106. P. 235–244.
- [4] Lafferty W.J., Fraser G.T., Pine A.S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Barbe A., Plateaux J.J., and Bouazza S. // *J. Mol. Spectr.* 1992. N. 154. P. 51–60.
- [5] Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // *J. Mol. Spectr.* 1993. N. 157. P. 499–511.
- [6] Flaud J.-M., Perrin A., Salah L.M., Lafferty W.J. and Guelachvili G., // *J. Mol. Spectr.* 1993. N. 160. P. 272–278.
- [7] Flaud J.-M., and Lafferty W.J., // *J. Mol. Spectr.* 1993. N. 161. P. 396–402.
- [8] Watson J.K.G. in "Vibrational Spectra and Structure: A Series of Advances". (J.R. Durig, Ed.) Elsevier, New York, 1977. P. 1–89.
- [9] Белов С.П., Демкин В.М., Пученкин В.И., Третьяков М.Ю., Субмиллиметровый газовый спектрометр РАД третьего поколения: Препринт ИПФ АН N 201. Горький. 1988. 38 с.
- [10] Герштейн Л.И., Масловский А.В., Белов С.П., Шандра Ю.П. // 7-ой Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск: ИОА СО АН. 1978. С. 243.
- [11] Ч. Таунс и А.Л. Шавлов, "Микроволновая спектроскопия"; С.Н. Townes and A.L. Shawlow, "Microwave Spectroscopy", McGraw-Hill, N.Y., 1955.
- [12] W. Gordy and R.L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", third edition, John Wiley and Sons, N.Y., 1984.
- [13] Крупнов А.Ф. // Вестник АН СССР. 1978. N. 7. С. 18.
- [14] Андреев Б.А., Белов С.П., Буренин А.В., Герштейн Л.И., Калякин Е.Н., Крупнов А.Ф. // Изв. вузов. Радиофизика. 1975. Т. 18. С. 531.
- [15] Белов С.П., Демкин В.М., Старухина Л.А., Третьяков М.Ю. // 20-й Всесоюзный съезд по спектроскопии: Киев. 1988. Ч.2. С.406.
- [16] Белов С.П., Коэн И.Н., Полянский О.Л., Третьяков М.Ю. // 20-й Всесоюзный съезд по спектроскопии: Киев. 1988. Ч 1. С.233.
- [17] Belov S.P., Tretyakov M.Yu., Kleiner I., Hougen J.T. // Proceedings of the 47-th the Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy June 15-19. 1992. TA03. P. 95.
- [18] Hougen J.T., Kleiner I., Belov S.P., Tretyakov M.Yu. // *J. Mol. Spectr.* 1993. N. 160. P. 61–72.

Поступил в редакцию 24 апреля 1994 г.

Российская академия наук  
Институт прикладной физики

М. Ю. Третьяков, И. Н. Козин,  
В. Дж. Лафферти

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА  
ДВУОКИСИ СЕРЫ  $\text{SO}_2$**

П р е п р и н т № 351

Нижний Новгород – 1994