

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Поглощение сернистым газом в терагерцовом диапазоне при температурах 300–1200 КО. К. Войцеховская^а, О. В. Егоров^б*Томский государственный университет, радиофизический факультет, кафедра квантовой электроники и фотоники. Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36.**E-mail: ^аvok@elefot.tsu.ru, ^бegorovolego@mail.ru*

Статья поступила 03.05.2012, подписана в печать 28.11.2012.

В работе исследован вращательный спектр поглощения основного изотопа диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, соответствующий терагерцовому диапазону электромагнитных волн: $1\text{--}250\text{ см}^{-1}$ ($0.1\text{--}10\text{ ТГц}$). В рассмотрение включены вращательные переходы внутри всех колебательных состояний, параметры гамильтониана для которых на данный момент известны из литературы: (000–000), (010–010), (100–100), (001–001), (020–020), (110–110), (011–011), (030–030), (120–120), (200–200), (002–002), (130–130), (103–103), (301–301), (101–101), (021–021), (210–210), (111–111), (201–201), (003–003), (131–131). В результате выполнен расчет коэффициента поглощения $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в широком диапазоне температур (300–1200 К) и проанализирован вклад вращательной полосы каждого колебательного состояния в полный коэффициент поглощения.

Ключевые слова: вращательный спектр, диоксид серы, терагерцовый диапазон, коэффициент поглощения.
УДК: 535.343.4. PACS: 33.20.Sn.

Введение

Терагерцовый диапазон ($0.1\text{--}10\text{ ТГц}$) соответствует длинам волн от 3 мм до 30 мкм и частично перекрывается с субмиллиметровой областью спектра. В ТГц диапазоне спектроскопические исследования методами гетеродинамирования являются основными при изучении процессов формирования звезд и планет. В этой области спектра находятся линии поглощения вращательных переходов многих молекул, дающие информацию о фундаментальных характеристиках различных соединений. Данный спектральный регион привлекателен для зондирования содержания газов, поскольку влияние эффектов рассеяния в этом диапазоне пренебрежимо мало [1].

В отличие от ИК и видимого диапазонов электромагнитных волн в ТГц области детекторы не ограничены фотонным шумом и теоретически возможна регистрация даже одиночных фотонов [2]. Сегодня неохлаждаемые тепловые детекторы прямого обнаружения используются в оптических системах с невысоким спектральным разрешением, но имеют достаточно высокую чувствительность. Болметры малого объема предельно чувствительны при охлаждении и обладают достаточным быстродействием ($\tau = 10^{-5}\text{ с}$), что может обеспечить высокую скорость передачи данных и реализовать режим счета фотонов в ТГц диапазоне. ТГц детекторы активно применяются в навигации, биологии, медицине, а также для обнаружения наркотических и взрывоопасных веществ [2].

В связи с этим исследование спектров атмосферных и примесных газов в этом диапазоне необходимо для интерпретации регистрируемых приемниками спектральных характеристик широкого круга газообразных соединений, в частности серосодержащих. Источники SO_2 могут иметь как природное, так и антропогенное

происхождение (вулканы, гейзерные долины, автомобильный транспорт, металлургические предприятия, заводы по переработке нефти, тепловые электростанции). Следы данной молекулы неоднократно регистрировались и в открытом космосе. Например, исследование центра галактики в районе созвездия Стрельца В2 [3] выявили наличие линий излучения данной молекулы в субмиллиметровом диапазоне спектра. Доминирующее излучение SO_2 в спектральном диапазоне $607\text{--}725\text{ ГГц}$ также наблюдается в газопылевом комплексе Орион КЛ [4]. Разнообразие источников возникновения сернистого газа приводит к необходимости разработки спектроскопического обеспечения в целях диагностики содержания этого соединения в широком интервале температур, но данные по поглощению нагретого сернистого газа в литературе отсутствуют.

В настоящей работе выполнены расчеты параметров спектральных линий (ПСЛ) молекулы SO_2 в спектральной области, соответствующей чисто вращательным переходам $1\text{--}250\text{ см}^{-1}$ ($10^{10}\text{--}10^{12}\text{ Гц}$), а также определены значения коэффициента поглощения в этом диапазоне при различных температурах 300–1200 К.

1. Расчет параметров спектральных линий чисто вращательного спектра**1.1. Расчет энергии колебательно-вращательных уровней**

Вычислительная схема расчета ПСЛ базируется на разработанном алгоритме для молекулы типа асимметричного волчка [5]. Прототипом вычислительной процедуры для молекулы SO_2 служит алгоритм расчета ПСЛ молекулы водяного пара. Специфика данного расчета заключается в необходимости вычисления больших объемов данных, поскольку с ростом температуры увеличивается населенность уровней «горячих» переходов

между возбужденными вращательными состояниями ряда колебательных уровней, роль которых при нормальной температуре (296 К) мала и традиционно не рассматривается.

Классический подход к описанию спектров молекул типа асимметричного волчка заключается в построении эффективных колебательно-вращательных (КВ) гамильтонианов как для изолированного колебательного состояния, так и для группы взаимодействующих колебательных состояний (полиад).

Получаемый с учетом резонансов гамильтониан имеет вид блочно диагональной матрицы. Каждый из блоков в этой матрице связывает группы (полиады) близко расположенных и сильно взаимодействующих колебательных состояний:

$$H = \sum_{v,v' \in P} H_{vv'} |v\rangle \langle v'|, \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем колебательным состояниям, входящим в один блок, или полиаду размерности $\{P\}$. Группы колебательных состояний (v_1, v_2, v_3) , входящих в полиаду, выбираются исходя из следующего соотношения [6]:

$$2v_1 + v_2 + 2v_3 = P = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Диагональные операторы H_{vv} , входящие в выражение (1), есть чисто вращательные операторы для данного колебательного состояния. Недиагональные операторы $H_{vv'}$ — операторы взаимодействия, учитывающие ангармонические резонансы и резонансы Кориолиса.

Расчет уровней энергии проводится посредством численной диагонализации блочно диагональной матрицы гамильтониана. Матричные элементы диагональных и недиагональных операторов определяются в базе функций Ванга, вследствие чего матрица разбивается на подматрицы, размерность блоков каждой такой подматрицы определяется с учетом симметрии колебательной и вращательной волновых функций [6].

Исходными данными для расчета энергий КВ уровней служат константы гамильтониана, получаемые в процессе обработки экспериментальных спектров методами минимизации.

В литературе имеется достаточное число публикаций по основному (000) и первому возбужденному (010) состояниям молекулы SO₂ [7–12]. Совершенствование спектроскопической техники дает возможность исследовать спектры молекул с большей разрешающей способностью, что повышает точность определения их спектроскопических параметров, поэтому необходимые наборы констант гамильтониана данных состояний были взяты из [12]. Поскольку колебательные состояния (000) и (010) не связаны резонансами с другими состояниями, то уровни энергии были получены путем диагонализации матрицы гамильтониана Уотсона [6] для изолированных состояний. Общий список источников параметров для соответствующих операторов представлен в табл. 1. При расчетах ограничились теми максимальными квантовыми числами (табл. 1), до которых авторам работ [12–19] удалось провести обработку экспериментального спектра.

Примеры рассчитанных энергий КВ уровней приведены в табл. 2, где также указана разность энергий уровней с приведенными в работах [12–19] данными. По величине отклонения выделяются энергии вращательных уровней колебательных состояний (001), (120) и (011), соответствующие большим величинам вращательного квантового числа K_c .

1.2. Интенсивности линий чисто вращательных переходов

Интенсивности линий чисто вращательных переходов рассчитывались по следующей формуле [23]:

$$S = \frac{8\pi^3 \cdot g \cdot N}{3hc \cdot Q_{vr}} \cdot \mu_0^2 \cdot \nu \cdot e^{-(hc/kT)E} \cdot \left(1 - e^{-(hc/kT)\nu}\right) \cdot L \cdot \frac{T_0}{T}, \quad (3)$$

Таблица 1

Данные по колебательным состояниям, рассматриваемым в настоящей работе

Колебательное состояние	J^{\max}	K_a^{\max}	Источник	Колебательное состояние	J^{\max}	K_a^{\max}	Источник
000	92	23	[12]	002	80	22	[16]
010	81	21		130	*	*	
001	89	24	[13]	103	51	16	[17]
100	69	28		301	55	16	
020	42	16		101	61	22	[18]
110	78	27	021	*	*		
011	68	24	111	44	16		
030	*	*	[14]	201	53	16	[19]
120	*	*		003	55	22	
200	58	21		131	*	*	
210	33	11					

* Параметры гамильтониана получены посредством варьирования констант Уотсона других состояний; J^{\max} , K_a^{\max} — максимальные значения вращательных квантовых чисел.

Энергии КВ уровней рассматриваемых состояний в сравнении с данными альтернативных источников*

Вращательные квантовые числа J, K_a, K_c	Энергия КВ уровня — настоящая работа, см ⁻¹	$\delta \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹	Вращательные квантовые числа J, K_a, K_c	Энергия КВ уровня — настоящая работа, см ⁻¹	$\delta \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹	Вращательные квантовые числа J, K_a, K_c	Энергия КВ уровня — настоящая работа, см ⁻¹	$\delta \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹
$v_1 v_2 v_3 = 010$ [20]			$v_1 v_2 v_3 = 011$ [14]			$v_1 v_2 v_3 = 103$ [17]		
69 6 64	2126.9230	1.2	48 15 34	3008.9141	14.1	41 6 35	5769.0663	0.1
59 16 44	2090.5264	1	51 4 47	2764.1252	1.9	43 6 37	5823.4812	0
46 23 23	2110.3719	1.4	52 12 41	3000.3092	12.5	46 2 45	5826.7338	0.1
60 0 60	1606.5423	0.3	63 4 59	3199.8766	6.8	48 2 47	5883.2392	1.1
60 9 51	1831.5001	0.3	47 5 42	2648.9731	1	51 0 51	5944.3127	0.2
$v_1 v_2 v_3 = 100$ [20]			$v_1 v_2 v_3 = 030$ [14]			$v_1 v_2 v_3 = 301$ [17]		
39 21 19	2387.4746	0.3	28 15 13	2217.4551	1.5	42 10 33	5487.4677	0.6
66 14 52	2890.6879	2.3	29 15 15	2235.9646	1.1	43 7 36	5430.2117	2.4
62 15 47	2775.0386	2.7	30 15 15	2255.1000	0.8	48 2 47	5468.9933	0.7
58 16 42	2672.9748	1.1	31 15 17	2274.9129	1.3	53 0 53	5590.6508	0.9
28 23 5	2293.1205	0				35 12 23	5389.5344	0.3
$v_1 v_2 v_3 = 001$ [20]			$v_1 v_2 v_3 = 120$ [14]			$v_1 v_2 v_3 = 101$ [20]		
87 10 77	3985.8945	10.2	42 12 30	3010.0553	34.6	61 0 61	3616.4202	0.5
83 15 68	3958.6746	14	60 1 59	3297.2107	19.1	60 22 39	4461.8355	0.1
77 20 57	3938.6715	41.3	49 4 46	2985.2926	11.2	30 16 15	3222.3591	0.1
63 6 57	2729.8657	1.5	40 12 28	2957.2857	31.7	49 20 29	3941.1455	0.3
67 2 65	2784.8786	1.3	25 10 16	2564.8905	8.8	54 22 33	4242.9737	0.1
$v_1 v_2 v_3 = 020$ [20]			$v_1 v_2 v_3 = 200$ [21]			$v_1 v_2 v_3 = 111$ [20]		
34 17 17	1924.0144	0	26 20 6	3190.4156	19.1	39 13 26	3794.2808	0.3
31 18 14	1921.3706	0	46 5 41	3033.5974	5.9	33 20 13	4044.2245	0.2
42 11 31	1826.7112	0	13 13 1	2640.5216	0.9	44 1 44	3597.8311	0.7
37 10 28	1661.8584	0	26 10 16	2688.3983	0.3	44 16 29	4074.8411	0.7
52 8 44	2031.7735	0.1	46 11 35	3186.4416	2.6	40 10 31	3702.0325	0.1
$v_1 v_2 v_3 = 110$ [14]			$v_1 v_2 v_3 = 002$ [20]			$v_1 v_2 v_3 = 003$ [20]		
44 10 34	2470.1919	0.1	45 18 28	3903.7871	0.1	59 19 40	5760.7428	0.2
54 16 38	3052.8875	0.1	48 17 31	3936.3897	0	58 20 39	5785.8999	0.3
59 5 55	2835.9731	0	58 8 50	3911.3607	0	56 21 36	5778.5743	0.4
50 20 30	3163.8008	0.1	60 1 59	3828.8405	0	51 10 41	5057.9780	0.0
35 26 10	3211.9404	0.5	62 5 57	4016.7353	0	55 0 55	4962.5759	0.0

* Альтернативный источник указан в квадратных скобках; $\delta = |E_{[...] } - E_{this\ work}|$.

где $\mu_0 = 1.6331 D$ [22] — величина постоянного дипольного момента; g — статистический вес нижнего уровня; N — число поглощающих частиц в единице объема вещества ($2.6867774 \cdot 10^{19}$ см⁻³); Q_{vr} — КВ статистическая сумма, равная произведению колебательной и вращательной статсумм, $Q_{vr} = Q_v \cdot Q_r$; v — центр линии; E — энергия нижнего уровня; L — сила линии; T — температура; $T_0 = 273.16$ К; h, c, k — мировые константы.

Так как не существует аналитического выражения для вращательной энергии молекулы типа асимметричного волчка, то невозможно получить строгое асимп-

тотическое разложение для Q_r . Однако при близких значениях вращательных постоянных B и C можно воспользоваться выражением Q_r для случая симметричного волчка с вращательными постоянными A и \sqrt{BC} (C и \sqrt{AB} , если по величине близки постоянные A и B) [23]:

$$Q_r = e^{\sqrt{BC}hc/(4kT)} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \cdot \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \times \left[1 + \frac{1}{12} \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{BC}}{A}\right) \cdot \frac{\sqrt{BC}hc}{kT} + \dots\right]. \quad (4)$$

Из литературных источников известно [16], что при расчетах колебательных уровней энергии SO₂ можно пренебречь влиянием недиагональных членов в матрице колебательного оператора, так как эффект резонансного взаимодействия состояний в данной молекуле мал. Поэтому для расчета энергий колебательных уровней можно воспользоваться известным разложением

$$G(v_1, v_2, v_3) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_i \sum_{k \geq i} \chi_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \left(v_k + \frac{1}{2}\right) + \dots, \quad (5)$$

в котором ω_i и χ_{ik} — гармонические и ангармонические постоянные.

Выражение для колебательной части КВ статистической суммы следующее [23]:

$$Q_v = \sum_{v_1, v_2, v_3} e^{-G(v_1, v_2, v_3)hc/kT}. \quad (6)$$

В табл. 3 приведены результаты расчета вращательной и КВ статистических сумм при разных температурах. Вращательные постоянные A , B и C для основного состояния (000) взяты из работы [12], а значения величин ω_i и χ_{ik} — из [16]; суммирование в (6) проводилось до значений колебательных квантовых чисел (v_1, v_2, v_3) = 3.

С повышением температуры разница в значениях статистических сумм растет (табл. 3), так как постоянные A, B, C из разных источников, как правило, не совпадают. Но тем не менее максимальное относительное отклонение в результатах двух расчетов не превышает 3%.

Информация о параметрах вращательных линий для основного состояния (000) молекулы SO₂ при температурах 296 и 300 К содержится в базах данных (БД) «NITRAN» [20] и JPL [25] соответственно. В значения интенсивностей линий в БД JPL не включена колебательная статистическая сумма, так как Q_v приближенно равна единице при нормальных температурах ($Q_v \approx 1$, $Q_{vr} \approx Q_r$). В то же время при более высоких температурах, когда величина в знаменателе показателя экспоненты становится сравнимой со значением числителя (6), необходимо учитывать вклад Q_v . В табл. 4

приведены для примера значения центров и интенсивностей линий чисто вращательной полосы основного состояния (000), полученные в этой работе, в сравнении с данными, содержащимися в БД JPL (при расчетах Q_v полагалась равной 1). Из табл. 4 следует, что наибольшее расхождение наблюдается для переходов между высокими уровнями энергии ($J > 50$) и противоположными значениями разностей $\Delta K_a = K'_a - K''_a < 0$ (или > 0) и $\Delta K_c = K'_c - K''_c > 0$ (или < 0).

Вращательная сила линии L , входящая в выражение для интенсивности (3), представляет собой матричный элемент направляющих косинусов в базе волновых функций симметричного волчка. В зависимости от типа ветви (P , Q или R), сила линии определена следующим образом:

$$R\text{-ветвь } (J' = J + 1):$$

$$S_R = \sum_k g_{k\tau}^{[v]}(J) \left\{ g_{k-1\tau'}^{[v']}(J') \sqrt{(J-k+2)(J-k+1)} + g_{k+1\tau'}^{[v']}(J') \sqrt{(J+k+2)(J+k+1)} \right\}, \quad L = \frac{S_R^2}{4(J+1)}; \quad (7)$$

$$Q\text{-ветвь } (J' = J):$$

$$S_Q = \sum_k g_{k\tau}^{[v]}(J) \left\{ -g_{k-1\tau'}^{[v']}(J') \sqrt{(J+k)(J-k+1)} + g_{k+1\tau'}^{[v']}(J') \sqrt{(J-k)(J+k+1)} \right\}, \quad L = \frac{S_Q^2(2J+1)}{4J(J+1)}; \quad (8)$$

$$P\text{-ветвь } (J' = J - 1):$$

$$S_P = \sum_k g_{k\tau}^{[v]}(J) \left\{ g_{k-1\tau'}^{[v']}(J') \sqrt{(J+k)(J+k-1)} + g_{k+1\tau'}^{[v']}(J') \sqrt{(J-k)(J-k-1)} \right\}, \quad L = \frac{S_P^2}{4J}. \quad (9)$$

В формулах (7)–(9) J, k — квантовые числа полного углового момента и его проекции соответственно; $g_{k\tau}^{[v]}(J)$ и $g_{k\pm 1\tau'}^{[v']}(J')$ — коэффициенты разложения вращательной функции асимметричного волчка в базе собственных функций жесткого волчка.

Таблица 3

Результаты расчета статистических сумм для разных температур молекулы SO₂

Температура, К	Статистическая сумма			
	Q_r		Q_{vr}	
	Настоящая работа	Каталог JPL [24]	Настоящая работа	БД «NITRAN» [20]
75	738.750	739.016	738.243	739.486
150	2 086.698	2 090.601	2 099.994	2 104.553
225	3 831.794	3 841.714	3 974.572	3 989.730
300	5 897.036	5 918.720	6 304.526	6 491.580
600	16 675.267	—	25 800.880	26 194.064
900	30 631.929	—	71 909.422	73 634.376
1200	47 159.021	—	166 217.692	171 396.720

Примеры результатов расчета центров линий и их интенсивностей*
для основного состояния молекулы SO₂
в сравнении со значениями БД JPL [25] при T = 300 К

Центр линии, см ⁻¹		Идентификация						Интенсивность линии		δ, %
Настоящая работа	БД JPL	J'	K' _a	K' _c	J''	K'' _a	K'' _c	S	S _{JPL}	
5.36460	5.36464	10	0	10	9	1	9	3.511 · 10 ⁻³	3.495 · 10 ⁻³	0.4
6.03200	6.03101	55	13	43	56	12	44	1.501 · 10 ⁻⁵	1.498 · 10 ⁻⁵	0.2
8.47110	8.47108	15	6	10	16	5	11	1.436 · 10 ⁻³	1.430 · 10 ⁻³	0.4
10.28490	10.27821	69	17	53	70	16	54	1.403 · 10 ⁻⁶	1.401 · 10 ⁻⁶	0.1
12.10870	12.10866	67	7	61	68	4	64	1.974 · 10 ⁻⁶	2.023 · 10 ⁻⁶	2.4
15.48700	15.48697	33	5	29	33	4	30	1.502 · 10 ⁻²	1.496 · 10 ⁻²	0.4
20.45000	20.45002	8	5	3	7	4	4	3.406 · 10 ⁻²	3.392 · 10 ⁻²	0.4
22.11350	22.11365	68	8	60	67	9	59	5.010 · 10 ⁻⁵	4.998 · 10 ⁻⁵	0.2
49.02320	49.02272	16	12	4	15	11	5	1.435 · 10 ⁻¹	1.429 · 10 ⁻¹	0.4
63.28500	63.28083	18	16	2	17	15	3	1.198 · 10 ⁻¹	1.193 · 10 ⁻¹	0.4
70.48580	70.44509	29	22	8	29	21	9	5.006 · 10 ⁻³	4.987 · 10 ⁻³	0.4
84.88600	84.86537	32	20	12	31	19	13	3.191 · 10 ⁻²	3.179 · 10 ⁻²	0.4
93.11930	93.11867	56	11	45	56	8	48	8.370 · 10 ⁻⁵	7.901 · 10 ⁻⁵	6
106.47190	106.47100	26	12	14	26	9	17	3.887 · 10 ⁻⁵	3.798 · 10 ⁻⁵	2
137.20030	137.20021	48	8	40	47	3	45	1.058 · 10 ⁻⁵	1.038 · 10 ⁻⁵	2
140.53290	140.53182	56	12	44	55	9	47	7.869 · 10 ⁻⁵	7.574 · 10 ⁻⁵	4

* Размерность интенсивности см⁻²·атм⁻¹; δ = |S - S_{JPL}|/S_{JPL} · 100 %.

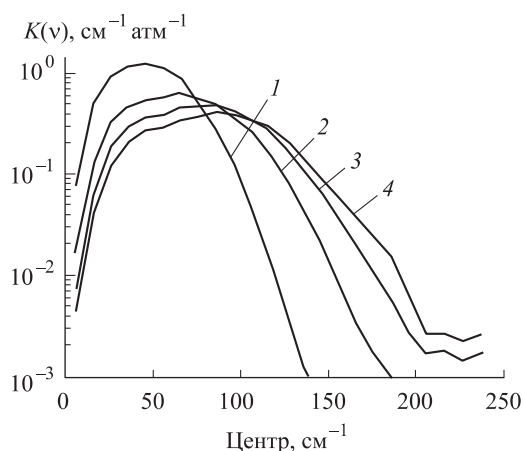
2. Коэффициент поглощения SO₂ в спектральном интервале 1–250 см⁻¹

Вычисление интенсивностей вращательных линий рассматриваемых состояний осуществлялось по формуле (3), при расчетах использовалась КВ статистическая сумма (Q_{vr}). Аналогично БД «НІТЕМР» (входящей в комплекс [20]) температурный множитель T_0/T не учитывался, что соответствует приведению результатов к единицам STP (стандартной температуре 273.16 К и давлению 1 атм). Формула для коэффициента поглощения по модели S/d следующая:

$$K(\Delta\nu) = \frac{\sum_i S_i}{\Delta\nu}, \quad (10)$$

где суммирование идет по линиям, попадающим в спектральный интервал $\Delta\nu$, равный 10 см⁻¹, причем учитывались линии, превышающие минимальную интенсивность $S_{\min} = 10^{-10}$ см⁻²·атм⁻¹.

Проведение расчета энергий КВ уровней для большого числа состояний позволило определить коэффициент поглощения SO₂ для более высоких температур (рисунок). Как и следовало ожидать, с повышением температуры возрастают интенсивности КВ линий, соответствующие «горячим» переходам высоковозбужденных состояний. Коэффициент поглощения на крыльях секвенции вращательных полос увеличивается, а в центре секвенции уменьшается, максимум при этом смещается в сторону больших значений волновых чисел (табл. 5).



Спектральная зависимость коэффициента поглощения молекулы SO₂ (STP) при различных температурах: кривая 1 — 300 К; кривая 2 — 600 К; кривая 3 — 900 К; кривая 4 — 1200 К

В настоящей работе также был проведен анализ вкладов каждой полосы в общий коэффициент поглощения в интервале рассматриваемых температур (табл. 6). Из данных табл. 6 следует, что при комнатной температуре наибольший вклад (90% при $T = 300$ К) в величину коэффициента поглощения (КП) дают вращательные переходы внутри основного состояния (000). Для больших температур величина интенсивностей линий переходов (000–000) уменьшается, но возрастают

Таблица 5

Значения коэффициента поглощения SO₂ (STP) в интервале 1–250 см⁻¹ при разных температурах, К

Центр, см ⁻¹	Коэффициент поглощения, см ⁻¹ · атм ⁻¹				Центр, см ⁻¹	Коэффициент поглощения, см ⁻¹ · атм ⁻¹			
	300	600	900	1200		300	600	900	1200
6	7.70 · 10 ⁻²	2.27 · 10 ⁻²	1.03 · 10 ⁻²	5.4 · 10 ⁻³	126	4.38 · 10 ⁻³	0.13	0.27	0.28
16	0.52	0.19	9.46 · 10 ⁻²	5.21 · 10 ⁻²	136	1.31 · 10 ⁻³	6.54 · 10 ⁻²	0.16	0.19
26	0.94	0.46	0.26	0.16	146	5.57 · 10 ⁻⁴	3.09 · 10 ⁻²	9.76 · 10 ⁻²	0.12
36	1.16	0.66	0.42	0.27	156	2.96 · 10 ⁻⁴	1.27 · 10 ⁻²	5.42 · 10 ⁻²	7.81 · 10 ⁻²
46	1.23	0.77	0.52	0.35	166	1.91 · 10 ⁻⁴	5.22 · 10 ⁻³	3.03 · 10 ⁻²	5.27 · 10 ⁻²
56	1.12	0.83	0.55	0.36	176	1.24 · 10 ⁻⁴	2.54 · 10 ⁻³	1.61 · 10 ⁻²	3.36 · 10 ⁻²
66	0.88	0.92	0.66	0.44	186	8.28 · 10 ⁻⁵	1.50 · 10 ⁻³	8.68 · 10 ⁻³	2.03 · 10 ⁻²
76	0.52	0.81	0.66	0.47	196	5.55 · 10 ⁻⁵	1.28 · 10 ⁻³	4.05 · 10 ⁻³	7.73 · 10 ⁻³
86	0.28	0.72	0.68	0.52	206	3.44 · 10 ⁻⁵	7.58 · 10 ⁻⁴	2.44 · 10 ⁻³	3.49 · 10 ⁻³
96	0.12	0.54	0.61	0.50	216	2.36 · 10 ⁻⁵	2.15 · 10 ⁻³	2.74 · 10 ⁻³	3.49 · 10 ⁻³
106	4.71 · 10 ⁻²	0.38	0.51	0.45	226	1.38 · 10 ⁻⁵	5.68 · 10 ⁻⁴	2.16 · 10 ⁻³	3.11 · 10 ⁻³
116	1.53 · 10 ⁻²	0.24	0.40	0.38	236	9.33 · 10 ⁻⁶	7.08 · 10 ⁻⁴	2.61 · 10 ⁻³	3.54 · 10 ⁻³

Таблица 6

Оценка вклада каждой из исследуемых вращательных полос в общий коэффициент поглощения

Полоса <i>v</i> ₁ <i>v</i> ₂ <i>v</i> ₃ – <i>v</i> ₁ <i>v</i> ₂ <i>v</i> ₃	Относительный вклад*, %			
	300 К	600 К	900 К	1200 К
000–000	90.9	64.6	46.6	37.3
001–001	0.13	2.36	4.64	5.73
002–002	1.99 · 10 ⁻⁴	9 · 10 ⁻²	0.51	1.04
003–003	2.26 · 10 ⁻⁷	3.55 · 10 ⁻³	5.69 · 10 ⁻²	0.20
010–010	7.7	19	20.8	20.5
011–011	1.13 · 10 ⁻²	0.68	1.91	2.77
020–020	0.66	5.42	8.24	9
021–021	9.82 · 10 ⁻⁴	0.20	0.84	1.47
030–030	5.59 · 10 ⁻²	1.56	3.40	4.36
100–100	0.36	3.95	6.56	7.46
101–101	5.58 · 10 ⁻⁴	0.15	0.67	1.22
103–103	0.0	1.65 · 10 ⁻⁴	4.81 · 10 ⁻³	2.11 · 10 ⁻²
110–110	3.12 · 10 ⁻²	1.14	2.7	3.61
111–111	4.68 · 10 ⁻⁵	3.46 · 10 ⁻²	0.2	0.40
120–120	2.66 · 10 ⁻³	0.29	0.91	1.33
130–130	2.34 · 10 ⁻⁴	0.10	0.57	1.18
131–131	2.95 · 10 ⁻⁷	4.07 · 10 ⁻³	6.47 · 10 ⁻²	0.22
200–200	1.48 · 10 ⁻³	0.21	0.72	1.10
201–201	2.27 · 10 ⁻⁶	7.64 · 10 ⁻³	7.23 · 10 ⁻²	1.84 · 10 ⁻²
210–210	1.31 · 10 ⁻⁴	7.29 · 10 ⁻²	0.42	0.88
301–301	0.0	4.57 · 10 ⁻⁴	9.62 · 10 ⁻³	3.59 · 10 ⁻²

* $\sum_i^n (S_i/S_T) \cdot 100\%$, S_T — интегральная интенсивность при данной температуре T ,

$\sum_i^n S_i$ — суммарная интенсивность вращательных переходов внутри конкретной полосы; n — количество линий в полосе.

интенсивности, образованные вращательными переходами других состояний. В частности, вклад переходов полосы (010–010) в общий коэффициент поглощения повышается от 7.7% при температуре 300 К до 20.8% при 900 К. С другой стороны, вращательные переходы внутри состояний (103), (201) и (301) практически не дают вклада в КП в данном спектральном интервале (1–250 см⁻¹). Стоит заметить, что при расчетах не были учтены переходы внутри колебательного состояния (031), так как на данный момент в литературе отсутствуют константы гамильтониана для этого состояния. По величине колебательной энергии (2901.342 см⁻¹) состояние (031) расположено между (210) (2807.181 см⁻¹) и (111) (3010.332 см⁻¹) состояниями (оценка величины колебательной энергии осуществлена путем расчета по (5), с набором параметров из работы [16]). Учитывая небольшой вклад вращательных переходов (210–210) и (111–111) в общий коэффициент поглощения (табл. 6), можно сделать вывод, что вклад переходов (031–031) будет также невелик.

Заключение

В настоящей работе подготовлены базы данных по параметрам колебательно-вращательных линий молекулы диоксида серы для различных температур (300–1200 К), которые являются входными данными при расчете спектральных характеристик газа методом прямого расчета (line by line) как для квазимонохроматических, так и широкополосных спектральных участков ТГц диапазона. Однако плотность КВ линий на единицу спектра диоксида серы очень велика, и даже расчеты с разрешением 10⁻⁴ см⁻¹ не выявляют коэффициента поглощения отдельных линий. Наблюдающиеся максимумы расположены на постаменте коэффициента сплошного поглощения SO₂, что затрудняет применение метода дифференциального поглощения при определении концентрации сернистого газа. Таким образом, полученные значения ПСЛ могут быть полезны в обработке данных пассивных и активных способов зондирования газовых объемов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП Минобрнауки РФ (соглашения № 14.132.21.1586, 14.В37.21.0074 и ГК № 14.514.11.4050).

Absorption of sulfur dioxide in the terahertz range at temperatures of 300–1200 K

O. K. Voitsekhovskaya^a, O. B. Egorov^b

Department of Radiophysics, Faculty of Quantum Electronics and Photonics, Tomsk State University, Tomsk 634050, Russia.

E-mail: ^a vok@elefot.tsu.ru, ^b egorovolego@mail.ru.

We present the rotational absorption spectrum of the main isotope of sulfur dioxide (³²S¹⁶O₂) corresponding to the terahertz range of electromagnetic waves: 1–250 cm⁻¹ (0.1–10 THz). The rotational transitions within all vibrational states for which the parameters of the Hamiltonian are known from the literature: (000–000), (010–010), (100–100), (001–001), (020–020), (110–110), (011–011), (030–030), (120–120), (200–200), (002–002), (130–130), (103–103), (301–301), (101–101), (021–021), (210–210), (111–111), (201–201),

Список литературы

1. Hansen H.J. // Proc. IEEE. 2007. **95**. № 8. P. 1691.
2. Войцеховский А.В., Несмелов С.Н., Кульчицкий Н.А. и др. // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 2. С. 28.
3. Sutton E.C., Jaminet P.A., Danchi W.C., Blake G.A. // Astrophys. J. Suppl. Ser. 2001. **77**. P. 255.
4. Schilke P., Benford D.J., Hunter T.R. et al. // Astrophys. J. Suppl. Ser. 2001. **132**. P. 281.
5. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Трифонова Н.Н., Черепанов В.Н. Программа расчета центров и интенсивностей колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волчка. ГОСФАП, 1980. № . П004348. С. 33.
6. Kwan Y.Y. // J. Mol. Spectrosc. 1978. **71**. P. 260.
7. Helminger P.A., De Lucia F.C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. **111**. P. 66.
8. Alekseev E.A., Dyubko S.F., Ilyushin V.V., Podnos S.V. // J. Mol. Spectrosc. 1996. **176**. P. 316.
9. Lovas F.J. // J. Phys. Chem. Reference Data. 1985. **14**. P. 395.
10. Coudert L., Maki A., Olson W.B. // J. Mol. Spectrosc. 1987. **124**. P. 437.
11. Lafferty W.J., Fraser G.T., Pine A.S. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1992. **154**. P. 51.
12. Holder Müller S.P., Brünken S. // J. Mol. Spectrosc. 2005. **232**. P. 213.
13. Flaud J.-M., Perrin A., Salah L.M. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1993. **160**. P. 272.
14. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S. et al. // J. Quantum Spectrosc. & Radiative Transfer. 2011. **112**. P. 486.
15. Lafferty W.J., Flaud J.-M., Guelachvili G. // J. Mol. Spectrosc. 1998. **188**. P. 106.
16. Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1993. **157**. P. 499.
17. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Alanko S. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2009. **257**. P. 137.
18. Lafferty W.J., Pine A.S., Hilpert G. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1996. **176**. P. 280.
19. Flaud J.-M., Lafferty W.J. // J. Mol. Spectrosc. 1993. **161**. P. 396.
20. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran>.
21. Guelachvili G., Naumenko O.V., Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. 1987. **125**. P. 128.
22. Patel D., Margolese D., Dyke T.R. // J. Chem. Phys. 1979. **70**. № 2740.
23. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.
24. Picket H.M., Cohen E.A., Drouin B.J., Pearson J.C. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog NASA/JPL. Online version: <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/doc/catdoc.pdf>.
25. <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catdir.html>.

(003–003), (131–131) were included into calculation process. As a result the absorption coefficient in a wide temperature range (300 -1200 K) with an estimate of contribution of each investigated bands to the total value was determined.

Keywords: rotational spectrum, sulfur dioxide, terahertz range, absorption coefficient.

PACS: 33.20.Sn.

Received 3 May 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2013).

Сведения об авторах

1. Войцеховская Ольга Кузьминична — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (3822) 41-27-72, e-mail: vok@elefot.tsu.ru.
2. Егоров Олег Викторович — студент; e-mail: egorovolegv@mail.ru.