

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194; 535.338.31

Экспертный список линий поглощения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне 0–4200 см^{-1}

И.А. Василенко^{✉1}, О.В. Науменко¹, V.-M. Horneman^{2*}

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

² *Department of Physics, University of Oulu
P.O. Box 3000 FIN-90014, Finland*

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.;
после доработки 7.12.2022 г.;
принята к печати 9.12.2022 г.

Создан высокоточный и подробный экспертный список линий поглощения молекулы $^{32}\text{SO}_2$ в диапазоне 0–4200 см^{-1} . Центры линий в экспертном списке определены из экспериментальных и рассчитанных по методу эффективного гамильтониана уровней энергии, а интенсивности представляют собой в основном данные, полученные из вариационных расчетов. Список содержит 549200 колебательно-вращательных переходов для 22 полос. Проведено детальное сравнение полученных центров и интенсивностей линий с базой данных HITRAN 2016 и эмпирическим списком AMES. Сравнение с экспериментальными данными показало, что точность вариационного расчета интенсивностей спектральных линий молекулы $^{32}\text{SO}_2$ зависит от колебательных квантовых чисел.

Ключевые слова: SO_2 , экспериментальные уровни энергии, эффективный гамильтониан, вариационные расчеты; SO_2 , vibration-rotation spectra, empirical linelists, the effective Hamiltonian, variational calculations.

Введение

Спектроскопические методы, основанные на измерениях линий поглощения в ИК-диапазоне, являются стандартным подходом к определению концентрации молекул, присутствующих в атмосфере. Информация о центрах и интенсивностях линий поглощения молекул, представляющих интерес для исследования атмосферы и климата Земли и планет Солнечной системы, а также для корректной интерпретации результатов астрофизических наблюдений, аккумулируется в спектроскопических базах данных, таких как HITRAN [1, 2] и GEISA [3].

Существенный прогресс в точности определения центров и интенсивностей спектральных линий, достигнутый в вариационных расчетах (см., например, [4]), способствовал появлению тенденции заменять в спектроскопических базах данных оригинальные измерения на «эмпирические», или «экспертные», списки линий. Центры линий в эмпирических списках находятся из экспериментальных верхних и нижних уровней энергии, а интенсивности заимствуются из вариационных расчетов.

Эмпирические списки линий для изотопологов молекулы H_2O впервые появились в базе данных (далее БД) HITRAN 2016 [1]. Для создания эмпирического списка линий, помимо надежного вариационного расчета, необходим согласованный высо-

коточный набор экспериментальных уровней энергии, который определяется при решении системы линейных уравнений, основанных на принципе Ридберга–Рица. Указанный подход во всей полноте впервые был реализован для изотопологов молекулы H_2O в [5].

В работе [6] нами был получен подробный и высокоточный эмпирический список линий поглощения для молекулы $^{32}\text{SO}_2$ в диапазоне 2000–3000 см^{-1} . В настоящей публикации представлен экспертный список колебательно-вращательных (КВ) переходов молекулы $^{32}\text{SO}_2$ в диапазоне 0–4200 см^{-1} . Для определения центров КВ-переходов использовался набор высокоточных экспериментальных уровней энергии, приведенный в [7], совместно с новой экспериментальной информацией [8, 9]. Интенсивности КВ-линий заимствованы в основном из вариационного расчета [10].

1. Определение центров линий в экспертном списке

Центры линий в экспертном списке определялись набором уровней энергии, составленным в данной работе. Большая его часть представляет собой экспериментальные уровни энергии: 15131 уровень из [7]; около 1500 уровней из [11, 12]; около 2000 уровней из [8, 9]. В табл. 1 приведены максимальные значения вращательных квантовых чисел J и K_A , а также число экспериментальных уровней

*Ирина Александровна Василенко (via@iao.ru); Ольга Васильевна Науменко (olganaumenko56@gmail.com); Veli-Matti Horneman (veli-matti.horneman@mail.suomi.net).

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и расчетные (предсказанные) уровни энергии, используемые при составлении экспертного списка линий молекулы SO_2

Центр, см^{-1}	$V_1 V_2 V_3$	J	K_A	Число уровней [7]	J	K_A	Дополнительные уровни по сравнению с [7]	J	K_A	Число расчетных уровней	Всего уровней
	0 0 0	95	35	1997				110	45	1039	3036
517,8724	0 1 0	63	20	800				99	39	1669	2469
1035,1265	0 2 0	54	15	369				80	24	927	1296
1151,7130	1 0 0	88	36	1855				89	37	121	1976
1362,0602	0 0 1	95	28	1654				109	37	579	2233
1551,7291	0 3 0	53	17	654				70	24	338	992
1666,3343	1 1 0	70	27	1016				77	27	260	1276
1875,7971	0 1 1	67	24	975				85	32	685	1660
2180,3312	1 2 0	59	19	497				63	21	304	801
2295,8081	2 0 0	58	21	662							662
2388,9153	0 2 1	57	16	527				73	27	678	1205
2499,8698	1 0 1	61	24	810	89	24	544	89	28	286	1640
2713,3821	0 0 2	75	26	994				76	26	136	1130
2807,1880	2 1 0	43	15	439							439
3010,3174	1 1 1	65	21	731	74	24	185	77	24	211	1127
3222,9726	0 1 2	49	13	375				52	19	221	596
3432,2875	3 0 0				68	25	991 [11]	68	25		991
3520,1394	1 2 1				37	16	193				193
3629,7618	2 0 1				70	24	489; 499 [12]				988
4054,0009	0 0 3	58	19	504				73	25	745	1249
4136,9348	2 1 1	26	10	90	56	18	363	60	24	493	946
4559,4339	0 1 3	35	10	181	48	15	161	55	22	391	733
Суммарно				15130			3425			9083	27638

П р и м е ч а н и е. Дополнительные экспериментальные уровни энергии определены в данной работе либо взяты из литературы; 499 уровней энергии для состояния (201) опубликованы в [12] и 489 определены в настоящей работе. Всего по сравнению с [7] добавлено 3425 экспериментальных уровней, из них 1935 получены в этой работе. Число использованных расчетных уровней составило 9083, или 33% от общего числа.

энергии N для всех 22 колебательных состояний из эмпирического списка линий. Дополнительно к 18555 экспериментальным уровням энергии были рассчитаны 9083 уровней энергии с использованием параметров эффективного гамильтониана (ЭГ) Уотсона из [7], а также определенных в настоящей работе.

Поскольку параметры гамильтониана Уотсона для SO_2 обладают высокой предсказательной способностью, при расчете уровней энергии были применены достаточно далекие экстраполяции по J и по K_A . Дополнительным критерием корректности предсказанных уровней являлось их сравнение с вариационным расчетом [10].

Границы экстраполяции определялись как адекватным сравнением с вариационным расчетом, точность которого достаточно высока, так и потребностью включить в создаваемый список все относительно сильные линии, которые присутствовали в БД HITRAN 2016 и представляли собой некую устаревшую симуляцию. Среднеквадратичное отклонение (СКО) и максимальное отклонение от вариационного расчета [10] составили 0,024 и 0,17 см^{-1} в случае экспериментальных уровней энергии и 0,042 и 0,24 см^{-1} для уровней, рассчитанных по методу ЭГ. Точность расчета центров переходов между уровнями, известными из эксперимента, в эмпирическом списке соответствует точности оп-

ределения соответствующего верхнего и нижнего экспериментальных уровней и изменяется от 0,0001 до 0,001 см^{-1} . Точность центров переходов между уровнями, из которых хотя бы один рассчитан по ЭГ, в среднем оценивается не хуже 0,01 см^{-1} .

Исходя из сравнения с вариационным расчетом, можно предположить, что для значительного числа рассчитанных по ЭГ уровней энергии точность центров линий сравнима с точностью эксперимента. С другой стороны, в случае далеких экстраполяций, как, например, для колебательных состояний (000), (010), (020), возможная ошибка расчета по методу ЭГ, скорее всего, будет существенно выше 0,01 см^{-1} . Но в целом расчет по ЭГ, используемый в нашей работе, по точности не уступает вариационному расчету, а во многих случаях превосходит его.

2. Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей

Обзор всех литературных данных по центрам и интенсивностям КВ-полос до 1998 г. приведен в [13]. В частности, интенсивности около 1000 КВ-линий, принадлежащих фундаментальным полосам (100)–(000) и (001)–(000), измерены и промоделированы в [14]. Экспериментальные интенсивности

полос (201)–(000) и (101)–(000) измерены в [12], полосы (002)–(000) и (003)–(000) исследовались в [15, 16] соответственно, но сами интенсивности не приводятся.

После 1998 г. опубликованы немногочисленные экспериментальные данные по интенсивностям для фундаментальных полос (100)–(000), (001)–(000), (010)–(000), а также для отдельных горячих переходов (110)–(010) [17–27]. В недавних публикациях приведены большие массивы измеренных интенсивностей полос: (010)–(000) [28], (110)–(000), (011)–(000) [29], (101)–(000), (111)–(010) [30].

Существующая практика составления эмпирических списков линий заключается в том, что подавляющее большинство используемых интенсивностей является чисто вариационными величинами. В то же время при наличии высокоточных экспериментальных данных считается предпочтительным заменять расчетные величины на экспериментальные. В любом случае проводится детальная проверка согласия расчетных интенсивностей с существующими экспериментальными данными, чтобы оценить среднюю точность расчета.

2.1. Полосы (100)–(000), (110)–(010) и (001)–(000)

Опубликованные данные [17–26] насчитывают всего 394 КВ-переходов для трех указанных полос. В самой ранней работе 1998 г. [14] приведены интенсивности 973 КВ-переходов в полосах (100)–(000) и (001)–(000). На рис. 1 показано сравнение экспериментальных интенсивностей I [14, 17–26] с полученными по вариационному методу [10]. Отметим очень хорошее согласие с вариационным расчетом данных [21] для полосы (001)–(000), которые измерены со средней ошибкой 4,5%. Менее точные данные [14], измеренные с погрешностью 10%, кажутся завышенными по сравнению с [21] и дают СКО = 9% при сравнении с [10].

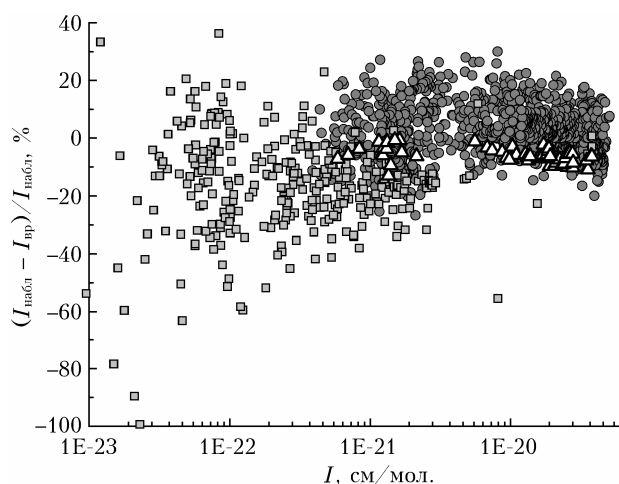


Рис. 1. Сравнение расчетных [10] и экспериментальных интенсивностей КВ-переходов молекулы $^{32}\text{SO}_2$ для полос (001)–(000) и (100)–(000) [14] (кружки), (001)–(000) [21] (треугольники), в основном для полос (100)–(000) и (110)–(010) [17–20, 22–26] (квадраты)

Остальные 334 перехода, отмеченные квадратами, принадлежат в основном полосам (100)–(000) (275 линий) и (110)–(010) (40 линий). Несмотря на то что заявленная экспериментальная точность интенсивностей этих переходов около 5%, они отклоняются от вариационного расчета [10], использованного при составлении эмпирического списка линий, в среднем на 15%. При этом расчет систематически выше эксперимента. Таким образом, экспериментальные интенсивности полосы (100)–(000) по-разному соотносятся с вариационным расчетом [10]: для более старых и менее точных данных 20-летней давности эксперимент превышает расчет, тогда как для более точных современных измерений эксперимент на 15% меньше расчета. Подробный список экспериментальных интенсивностей в сравнении с вариационным расчетом доступен по запросу от авторов.

Тщательный анализ отклонений экспериментальных интенсивностей от вариационного расчета, а также оценка их согласованности между собой позволяют все же сделать вывод о том, что вариационный расчет интенсивностей для фундаментальной полосы (100)–(000) завышен примерно на 15%. К сожалению, малое количество известных экспериментальных данных для полосы (100)–(000) не позволяет выполнить значимую корректировку вариационного расчета.

2.2. Полоса (010)–(000)

До последнего времени в литературе были известны интенсивности только для 21 экспериментального перехода в полосе (010)–(000) [27]. В недавней работе О.Н. Уленикова с соавторами [28] заявлено об измерении интенсивностей для 968 КВ-линий фундаментальной полосы (010)–(000). Однако в сопровождающих работу числовых данных экспериментальных интенсивностей нет, кроме 21 перехода из табл. 3 [28], которые сравниваются с данными [27]. Есть только рассчитанные по методу ЭГ интенсивности и их абсолютные отклонения от экспериментальных данных. При подгонке экспериментальных интенсивностей СКО = 6%. Из-за фактического отсутствия экспериментальных данных мы провели сравнение вариационного расчета с интенсивностями, полученными по методу ЭГ. СКО составило 13%, при этом вариационные интенсивности систематически превышают расчетные данные из [28]. Корректировка расчетных (вариационных) интенсивностей полосы (010)–(000) в экспертном списке линий не проводилась.

2.3. Полосы (110)–(000) и (011)–(000)

В статье [29] приведены интенсивности 4605 КВ-переходов в полосах (110)–(000) и (011)–(000) в диапазоне 1620–1920 см^{-1} . Помимо измерений в работе выполнено моделирование экспериментальных интенсивностей по методу ЭГ с СКО = 6%.

В табл. 2 из [29] представлены экспериментальные значения интенсивностей, соответствующие значения, рассчитанные по методу ЭГ, и вариационные величины из [31].

Проверка табл. 2 показала, что она изобилует пропусками и ошибками. В частности, не приведено сравнение с вариационным расчетом для 410 линий. Центры около 100 экспериментальных линий отклоняются от вариационного расчета на величины от 0,5 до 300 см^{-1} , указывая на некорректное сравнение, поскольку средняя точность вариационного расчета для центров линий не хуже 0,03 см^{-1} . Сравнение экспериментальных [29] и расчетных (вариационных) [10] интенсивностей линий полос (011)–(000) и (110)–(000) из откорректированной табл. 2 приведено на рис. 2. СКО эксперимента от расчета составило 9 и 27% для полос (011)–(000) и (110)–(000) соответственно.

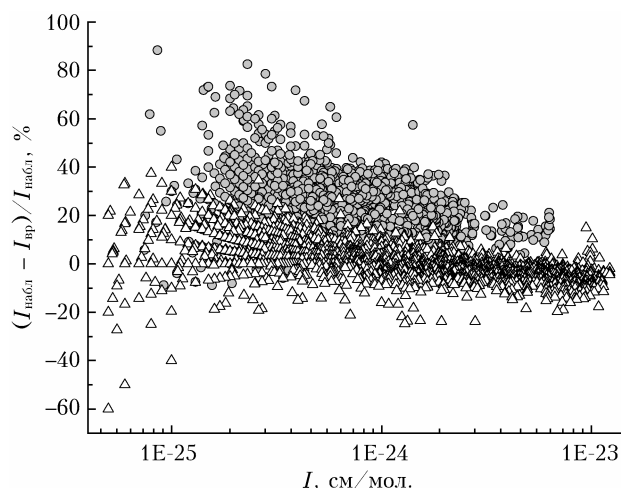


Рис. 2. Сравнение экспериментальных [29] и расчетных [10] интенсивностей КВ-переходов молекулы $^{32}\text{SO}_2$ для полос (110)–(000), СКО = 27% (кружки); (011)–(000), СКО = 9% (треугольники)

Поскольку процедура определения экспериментальных интенсивностей не зависит от квантовой идентификации линии и обе полосы сравнимы по интенсивности, логично предположить, что для полосы (110)–(000) вариационный расчет дает значительную погрешность.

В итоге было принято решение заменить в результирующем экспертном списке линий расчетные интенсивности линий полос (011)–(000) и (110)–(000) на экспериментальные, где это возможно. Несмотря на то, что в работе [29] явно не указана точность экспериментальных интенсивностей, можно предположить по величине СКО от расчета по методу ЭГ и количеству значащих цифр в табл. 2, что эта точность находится в пределах 5–10%.

2.4. Полосы (101)–(000) и (111)–(010)

Интенсивности около 1500 КВ-линий одной из самых сильных полос поглощения SO_2 – (101)–

(000), а также сопутствующей ей горячей полосы (111)–(010) измерены в [30] и подробно рассмотрены в нашей предыдущей работе [6]. Для полноты картины отметим только, что интенсивности переходов в обеих полосах очень хорошо согласуются с вариационным расчетом, СКО = 5 и 7% соответственно. В результирующем списке линий расчетные интенсивности полос (101)–(000) и (111)–(010) заменены на экспериментальные значения, где это возможно.

3. Составление экспертного списка линий молекулы SO_2

За основу экспертного списка линий был взят вариационный расчет центров и интенсивностей КВ-линий молекулы SO_2 [10] с обрезкой по интенсивности 1,0E-27 $\text{см}^2/\text{мол}$. В этом расчете везде, где это было возможно, верхние и нижние уровни энергии были заменены на соответствующие значения из списка уровней, полученного в настоящей работе. Как отмечалось выше, этот список состоял из 27638 уровней энергии, из которых 18555 – экспериментальные, а 9083 были рассчитаны по методу ЭГ. КВ-переходы из вариационного списка, нижние либо верхние уровни которых отсутствовали в нашем массиве уровней энергии, были исключены из результирующего экспертного списка линий. Оценка точности центра КВ-перехода в случае экспериментальных верхнего и нижнего уровней энергии определялась как сумма их экспериментальных погрешностей. В случае, когда хотя бы один из уровней являлся расчетным, ошибка соответствующего КВ-перехода оценивалась в интервале 0,001–0,01 см^{-1} .

Интенсивности в эмпирическом списке линий для подавляющего числа КВ-переходов представляют собой расчетные данные из [10]. Для полос поглощения (110)–(000), (011)–(000), (101)–(000), (111)–(010) оригинальные данные из [10] заменены, где это возможно, на экспериментальные значения из работ [29] и [30]. Исходя из сравнения расчетных и экспериментальных интенсивностей, представленного в предыдущем разделе, можно оценить точность вариационного расчета интенсивностей в среднем как 5–10%. Однако для отдельных КВ-полос ошибка расчета может быть значительно больше.

Итоговый экспертный список линий состоит из 549200 КВ-линий 22 колебательных полос с $I > 1,0\text{E-}27 \text{ см}^2/\text{мол}$ в диапазоне 0–4200 см^{-1} . Отметим, что центры около 185000 КВ-переходов оценены из рассчитанных по методу ЭГ уровней энергии и являются менее точными по сравнению с остальными центрами, определенными из экспериментальных уровней энергии. Переходы между расчетными уровнями энергии в подавляющем большинстве соответствуют слабым линиям. Суммарный вклад этих линий в полное поглощение составляет всего 3%. В табл. 2 представлен образец формата списка линий.

Экспертный список линий поглощения молекулы SO₂ (пример)

Волновое число, см ⁻¹	I , см/мол.	Верхний уровень				Нижний уровень				Энергия нижнего уровня, см ⁻¹	δ , см ⁻¹	Δ	σ , см ⁻¹	N_1	N_2
		VIB	J	K_A	K_C	VIB	J	K_A	K_C						
1393,7490	2,034E-23	0 1 1	68	4	65	0 1 0	67	4	64	1979,7073	0,00141	3	-0,01155	-1	-1
1393,7183	7,445E-27	1 0 1	9	7	2	1 0 0	8	5	3	1217,3017	0,00008	5	0,02001	1	1
1393,7459	1,748E-27	1 1 1	46	9	38	1 1 0	46	7	39	2441,7647	0,00038	4	0,00146	1	1
1393,7544	2,068E-23	0 0 1	67	18	49	0 0 0	66	18	48	1958,9008	0,00007	5	-0,00334	1	1
1393,7339	4,591E-26	1 0 1	24	8	17	1 0 0	24	6	18	1404,1178	0,00007	5	0,02006	1	1
1393,7757	1,963E-23	0 1 1	70	2	69	0 1 0	69	2	68	1990,7890	0,00141	3	-0,01391	-1	-1
1393,7676	2,759E-25	0 0 1	37	7	30	0 0 0	38	3	35	499,4820	0,00001	5	-0,00369	1	1
1393,7657	2,194E-24	0 0 1	65	1	64	0 0 0	65	1	65	1276,1473	0,00008	5	0,00514	1	1
1393,7733	1,016E-27	0 0 1	77	15	62	0 0 0	78	13	65	2257,3868	0,00009	5	0,00007	1	1
1393,7767	1,614E-27	1 1 1	47	9	38	1 1 0	47	7	41	2471,6233	0,00054	4	0,00265	1	1
1393,7924	1,376E-21	0 0 1	61	0	61	0 0 0	60	0	60	1090,2923	0,00009	5	-0,00378	1	1
1393,7982	1,753E-27	0 2 1	12	8	5	0 2 0	13	6	8	1157,4265	0,00011	4	-0,00001	1	1
1393,7914	2,644E-27	0 0 2	23	10	14	0 0 1	24	8	17	1660,8285	0,00009	5	0,01261	1	1
1393,8009	6,910E-27	0 1 2	31	4	28	0 1 1	30	2	29	2172,1095	0,00011	4	0,00325	1	1
1393,8144	3,320E-24	0 1 1	70	13	58	0 1 0	69	13	57	2354,3627	0,00141	3	-0,00947	-1	-1
1393,7728	2,854E-27	1 0 1	63	9	54	1 0 0	63	7	57	2525,1076	0,00007	5	0,03265	1	1
1393,8117	8,597E-27	0 2 1	31	10	21	0 2 0	32	8	24	1486,3819	0,00010	4	0,00101	1	1
1393,8311	2,119E-23	0 1 1	67	4	63	0 1 0	66	4	62	1969,4269	0,00141	3	-0,01162	-1	-1
1393,8093	3,783E-26	0 0 2	39	8	32	0 0 1	39	6	33	1921,8041	0,00010	4	0,01607	1	1
1393,8414	1,968E-23	0 1 1	71	0	71	0 1 0	70	0	70	1992,1509	0,00141	3	-0,01553	-1	-1
1393,8165	6,195E-27	0 1 2	34	3	31	0 1 1	33	1	32	2230,7188	0,00014	4	0,01004	1	1
1393,8313	1,274E-22	0 0 1	25	4	21	0 0 0	24	2	22	203,4633	0,00000	6	-0,00448	1	1
1393,8338	6,093E-24	0 0 1	70	20	51	0 0 0	69	20	50	2215,2684	0,00100	3	-0,00473	-1	1
1393,8307	1,008E-26	1 1 1	29	6	23	1 1 0	28	4	24	1954,5900	0,00030	4	0,00172	1	1
1393,8408	1,644E-24	0 0 1	73	22	51	0 0 0	72	22	50	2489,8654	0,00100	3	-0,00544	-1	1
1393,8169	4,296E-26	1 0 1	23	8	15	1 0 0	23	6	18	1388,8135	0,00007	5	0,01994	1	1
1393,8361	1,935E-25	1 0 0	62	15	47	0 0 0	61	10	52	1381,1997	0,00006	5	0,00149	1	1
1393,8451	1,807E-27	1 1 0	57	15	43	0 1 0	56	10	46	1712,8477	0,00100	3	-0,00566	-1	1
1393,8605	5,020E-24	0 1 1	69	12	57	0 1 0	68	12	56	2267,8774	0,00141	3	-0,00931	-1	-1

Примечание. VIB соответствует колебательным квантовым числам $V_1 V_2 V_3$; K_C — вращательное квантовое число; δ — оценка точности центра КВ-перехода; Δ — коды точности центра, как в базе данных HITRAN 2016; σ — отклонение центра экспертного перехода от вариационного расчета; N_1, N_2 — идентификаторы для верхнего и нижнего уровней энергии соответственно, положительное N соответствует экспериментальному уровню энергии, отрицательное — уровню, рассчитанному по методу ЭГ.

4. Сравнение полученного экспертного списка линий молекулы SO₂ с литературными данными

База данных HITRAN 2016 [1] содержит 72469 переходов, относящихся к молекуле ³²S¹⁶O₂. Как показал анализ, значительная часть этих данных представляет собой расчет по методу ЭГ. Максимальные отклонения по центрам линий между нашими данными и HITRAN 2016 находятся в интервале 0,01–0,16 см⁻¹ для 3308 переходов. Отличие интенсивностей, использованных в экспертном списке линий, от соответствующих значений из HITRAN 2016 могут достигать 40% для относительно сильных линий и 60–100% для слабых переходов. Сравнение экспертного списка КВ-переходов в молекуле ³²S¹⁶O₂ с вариационным расчетом [10] и HITRAN 2016 приведено на рис. 3.

Эмпирические списки линий изотопологов молекулы SO₂, основанные на уровнях энергии из [7] и вариационных интенсивностях, были также представлены в недавней работе [31] группы AMES

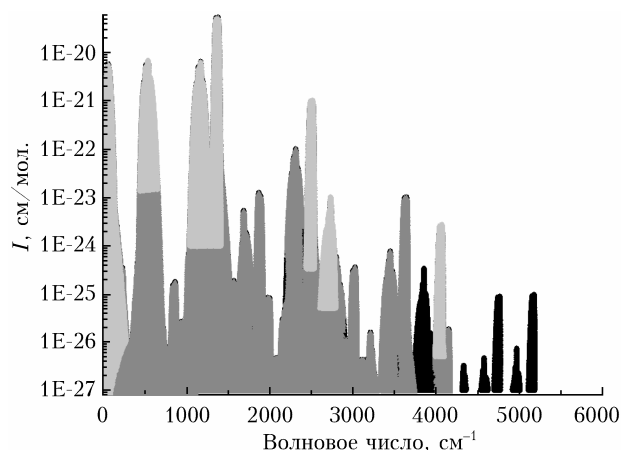


Рис. 3. Интенсивности КВ-линий: вариационный расчет [10], 1049378 линий (черная заливка); эмпирический список, составленный в данной работе, 549200 линий (серая заливка); HITRAN 2016 [1], 72469 линий (светло-серая заливка)

из NASA. Для ³²S¹⁶O₂ список AMES состоит из 195594 переходов. Сравнение двух эмпирических списков

(из этой статьи и [31]) показало, что расчетные интенсивности из [10] и [31], использованные при составлении списков, очень близки. Вместе с тем наш экспертный список для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ содержит существенно большее число линий, чем AMES: 364000 против 195000 чисто эмпирических центров. К тому же у нас список линий значительно расширен за счет высокоточных предсказаний по методу ЭГ и включает 549200 переходов. Детальное сравнение показало, что в списке AMES отсутствует ряд сильных линий с интенсивностями до $5,0\text{E}-20$ см/мол.

Заключение

На основе экспериментальных уровней, известных из литературы и определенных в настоящей работе, а также высокоточных предсказаний уровней по методу эффективного гамильтониана создан экспертный список переходов для молекулы $^{32}\text{SO}_2$ в диапазоне $0-4200$ см $^{-1}$, содержащий 549200 линий с интенсивностями в интервале $1,0\text{E}-27-6,0\text{E}-20$ см/мол. Большая часть интенсивностей КВ-переходов представляет собой вариационные значения из публикации [10]. Для отдельных КВ-полос (110)–(000), (011)–(000), (101)–(000), (111)–(010) расчетные интенсивности [10] заменены, где это возможно, на экспериментальные значения.

Детальное сравнение вариационного расчета интенсивностей [10] с экспериментальными данными позволяет сделать вывод, что точность расчетных интенсивностей зависит от колебательной полосы, что может свидетельствовать о неоптимальной функции дипольного момента, использованной в расчете [10]. В частности, СКО расчетных интенсивностей [10] от экспериментальных [29] для полосы (110)–(000) составило 27% по сравнению с СКО = 9% для полосы (011)–(000) [29].

Эмпирический список линий поглощения $^{32}\text{SO}_2$, созданный в данной работе, полностью вошел в спектроскопические базы данных HITRAN 2020 и GEISA 2019.

Финансирование. Исследование И.А. Василенко и О.В. Науменко выполнено в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcisło P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
2. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcisło P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Cane E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashchuk A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybías R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Vigan A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277. P. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.1079493.
3. Delahaye T., Armante R., Scott N.A., Jacquinet-Husson N., Chédin A., Crépeau L., Crevoisier C., Douet V., Perrin A., Barbe A., Boudon V., Campargue A., Coudert L.H., Ebert V., Flaud J.-M., Gamache R.R., Jacquemart D., Jolly A., Kwabia Tchana F., Kyuberis A., Li G., Lyulin O.M., Manceron L., Mikhailenko S., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Perevalov V.I., Richard C., Starikova E., Tashkun S.A., Tyuterev V.G., Vander Auwera J., Vispoel B., Yachmenev A., Yurchenko S. The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 380. P. 111510.
4. Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N.F. Calculated line lists for H_2^{16}O and H_2^{18}O with extensive comparisons to theoretical and experimental sources including the HITRAN2016 database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 241. P. 106711. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106711.
5. 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. A database of water transitions from experiment and theory (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2014. V. 86. P. 71–83.
6. Василенко И.А., Науменко О.В. Экспертный список линий поглощения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне 2000–3000 см $^{-1}$ // Оптика атмосф. и океана. 2020. Т. 33, № 5. С. 342–346; Vasilenko I.A., Naumenko O.V., Horneman V.-M. Expert list of absorption lines of the SO_2 molecule in the 2000–3000 cm $^{-1}$ spectral region // Atmos. Ocean. Opt. 2020. V. 33, N 5. P. 443–448. DOI: 10.1134/S1024856020050188.
7. Tybías R., Furtenbacher T., Császár A.G., Naumenko O.V., Piorier B. Critical evaluation of measured rotational vibrational transitions of four sulphur isotopologues of S^{16}O_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 208. P. 152–163.
8. Vasilenko I., Naumenko O., Horneman V.-M. High-resolution FTIR spectrum of SO_2 molecule between 2400 and 2650 cm $^{-1}$ // 25th Intern. Conf. High Resolution Molecular Spectroscopy. Bilbao, Spain. 3–7 September, 2018. P. 286. URL: <http://www.hrms-bilbao2018.com/daily-program.html> (last access: 25.02.2020).

9. Naumenko O.V., Vasilenko I.A., Horneman V.-M. High Resolution FTIR Spectrum of SO₂ molecule in the region of the 2ν₁ + ν₃ // 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy. Dijon, France. 26–30 August, 2019. P. 74. URL: <http://vesta.u-bourgogne.fr/hrms/Program/AbsBook-HRMS-26-HRefs.pdf> (last access: 25.02.2020).
10. Underwood D., Tennyson J., Yurchenko S., Huang X., Schwenke D., Lee T., Clausen S., Fateev A. ExoMol molecular line lists – XIV. The rotation–vibration spectrum of hot SO₂ // Mon. Not. Royal Astron. Soc. 2016. V. 459. P. 3890–3899.
11. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Horneman V.-M., Alanko S., Gromova O.V. High resolution study of the 3ν₁ band of SO₂ // J. Mol. Spectrosc. 2009. V. 255. P. 111–121.
12. Lafferty W.J., Pine A.S., Hilpert G., Sams R.L., Flaud J.-M. The ν₁ + ν₃ and 2ν₁ + ν₃ band systems of SO₂: Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176. P. 280–286.
13. Perrin A., Flaud J.-M., Goldman A., Camy-Peyret C., Lafferty W.J., Arcas Ph., Rinsland C.P. NO₂ and SO₂ line parameters: 1996 HITRAN update and new results // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1998. V. 60. P. 839–850. DOI: 10.1016/S0022-4073(98)00086-7.
14. Chu M., Wetzel S.J., Lafferty W.J., Perrin A., Flaud J.-M., Arcas P., Guelachvili G. Line intensities for the 8-μm bands of SO₂ // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 189. P. 55–63. DOI: 10.1006/jmsp.1997.7517.
15. Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. The 2ν₃ band of ³²S¹⁶O₂: Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 157. P. 499–511. DOI: 10.1006/jmsp.1993.1039.
16. 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., Bouazza S. The 3ν₃ band of ³²S¹⁶O₂: Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 154. P. 51–60. DOI: 10.1016/0022-2852(92)90028-M.
17. Sumpf B. Line intensity and self-broadening investigations in the ν₁ and ν₃ bands of SO₂ // J. Mol. Struct. 2001. V. 599. P. 39–49. DOI: 10.1016/S0022-2860(01)00836-5.
18. Henningsen J., Hald J. Quantitative analysis of dilute mixtures of SO₂ in N₂ at 7.4 μm // J. Appl. Phys. B. 2003. V. 76. P. 441–449. DOI: 10.1007/s00340-003-1140-8.
19. Joly L., Zeninari V., Parvitte B., Weidmann D., Courtois D., Bonetti Y., Aellen T., Beck M., Faist J., Hofstetter D. Spectroscopic study of the ν₁ band of SO₂ using a continuous wave DFB QCL at 9.1 μm // Appl. Phys. B: Lasers. Opt. 2003. V. 77. P. 703–706. DOI: 10.1007/s00340-003-1310-8.
20. Zeninari V., Joly L., Grouiez B., Parvitte B., Barbe A. Study of SO₂ line parameters with a quantum cascade laser spectrometer around 1090 cm⁻¹: Comparison with calculations of the ν₁ and ν₁ + ν₂ – ν₂ bands of ³²SO₂ and the ν₁ band of ³⁴SO₂ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 105. P. 312–325. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2006.11.006.
21. Henningsen J., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R. Revised molecular parameters for ³²SO₂ and ³⁴SO₂ from high resolution study of the infrared spectrum in the 7–8 μm wavelength region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 2491–2510. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.04.001.
22. Tasinato N., Charmet P., Stoppa P., Giorgianni S., Buffa G. Spectroscopic measurements of SO₂ line parameters in the 9.2 μm atmospheric region and theoretical determination of self-broadening coefficients // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 044315. DOI: 10.1063/1.3299274.
23. Tasinato N., Charmet A.P., Stoppa P., Buffa G., Puzzarini C. A complete listing of sulfur dioxide self-broadening coefficients for atmospheric applications by coupling infrared and microwave spectroscopy to semiclassical calculations // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 233–248. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.03.015.
24. Grouiez B., Parvitte B., Joly L., Courtois D., Zeninari V. Comparison of a quantum cascade laser used in both cw and pulsed modes. Application to the study of SO₂ lines around 9 μm // Appl. Phys. B. 2008. V. 90. P. 177–186. DOI: 10.1007/s00340-007-2857-6.
25. Tasinato N., Pietropolli Charmet A., Stoppa P., Buffa G., Puzzarini P. A complete listing of sulfur dioxide self-broadening coefficients for atmospheric applications by coupling infrared and microwave spectroscopy to semiclassical calculations // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 233–248. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.03.015.
26. Ceselin G., Tasinato N., Puzzarini C., Charmet A.P., Stoppa P., Giorgianni S. Collision induced broadening of ν₁ band and ground state spectral lines of sulfur dioxide perturbed by N₂ and O₂ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 198. P. 155–163. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.05.013.
27. Sumpf B. Line intensity and self-broadening investigations in the 19 μm ν₂ band of SO₂ // Spectrochim Acta A. 1999. V. 55. P. 1931–1939.
28. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Quack M., Mellau G.Ch., Sydow C., Bauerecker S. Extended analysis of the high resolution FTIR spectrum of ³²S¹⁶O₂ in the region of the ν₂ band: Line positions, strengths, and pressure broadening widths // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 210. P. 141–155. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.02.010.
29. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Horneman V.-M., Sydow C., Bauerecker S. High resolution FTIR spectroscopy of sulfur dioxide in the 1550–1950 cm⁻¹ region: First analysis of the bands of ³²S¹⁶O¹⁸O and experimental line intensities of ro-vibrational transitions in the bands of ³²S¹⁶O₂, ³⁴S¹⁶O₂, ³²S¹⁸O₂, and ³²S¹⁶O¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 377–391. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.02.005.
30. Borkov Y.G., Lyulin O.M., Petrova T.M., Solodov A.A., Solodov A.A., Deichuli V.M., Perevalov V.I. CO₂-broadening and shift coefficients of sulfur dioxide near 4 μm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 225. P. 119–124.
31. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Quantitative validation of AMES IR intensity and new line lists for ^{32/33/34}SO₂, ³²S¹⁸O₂ and ¹⁶O³²S¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 225. P. 327–336.

I.A. Vasilenko, O.V. Naumenko, V.-M. Horneman. Expert list of absorption lines of the ³²S¹⁶O₂ molecule in the 0–4200 cm⁻¹ spectral region.

A highly accurate and detailed expert list of absorption lines of the ³²SO₂ molecule in the range 0–4200 cm⁻¹ has been created. The line centers in the expert list are determined from the experimental and calculated by the effective Hamiltonian energy levels, and the intensities are mainly variational data. The list contains 549200 vibrational-rotational transitions for 22 bands. The obtained centers and line intensities are compared in detail with the HITRAN2016 database and the AMES empirical list. Comparison with experimental data also shows that the accuracy of the variational calculation of the intensities of the spectral lines of the ³²SO₂ molecule depends on the vibrational quantum numbers.