

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

## Изотопический сдвиг колебательно-вращательных линий SO<sub>2</sub>

А.Д. Быков<sup>✉</sup>, Б.А. Воронин\*

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

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.;  
после доработки 4.07.2023 г.;  
принята к печати 9.10.2023 г.

Простые изотопические соотношения, связывающие уровни энергии изотопологов <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>33</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> и <sup>34</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> с уровнями других изотопопроизводных, применены для колебательно-вращательных уровней энергии. Для оценки точности изотопического соотношения проведен расчет и сравнение с измеренными центрами линий микроволнового спектра изотополога <sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Сравнение показало их вполне удовлетворительное согласие в среднем на уровне 10<sup>-4</sup> см<sup>-1</sup>. Представлены колебательно-вращательные уровни энергии изотопологов двуокиси серы <sup>X</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, X = 35–38, до J = 9 для пяти нижних колебательных состояний.

**Ключевые слова:** изотопический эффект в молекулах, изотопический сдвиг уровней двуокиси серы, колебательно-вращательная спектроскопия; isotopic effect, isotopic shift, sulfur dioxide, vibrational-rotational spectra.

### Введение

Диоксид серы (SO<sub>2</sub>) — один из основных газов, загрязняющих атмосферу. Источниками диоксида серы в атмосфере Земли являются как промышленная деятельность, так и природные явления — в основном извержения вулканов. Согласно данным [1] только за 2018 г. вулкан Аоба выбросил в атмосферу около 600 тыс. т SO<sub>2</sub>. Диоксид серы активно влияет на атмосферные процессы; SO<sub>2</sub> посредством цепочки химических реакций превращается в сульфатные аэрозоли, представляющие серьезную угрозу для дыхательной системы человека.

Измерения и анализ спектров диоксида серы, его стабильных и радиоактивных изотопологов <sup>X</sup>S<sup>Y</sup>O<sub>2</sub> в широком спектральном диапазоне в микроволновой и ближней инфракрасной областях необходимы для решения ряда научных и технических задач. Измеренные и расчетные спектры изотопных модификации SO<sub>2</sub> представляют интерес при моделировании оптических свойств атмосфер планет солнечной системы и экзопланет, для решения проблем геохимии, создания лазеров субмиллиметрового диапазона, в производстве радиохимпрепаратов и разработке методов разделения изотопов. По этой причине измерениям и расчетам центров и интенсивностей колебательно-вращательных (КВ) линий изотопологов SO<sub>2</sub> уделялось достаточно много внимания, подробные обзоры исследований спектров двуокиси серы представлены в [2–12].

Ранее в работе [13] предложены приближенные изотопические соотношения для колебательных уровней энергии. Цель настоящей работы — оценка точности этих соотношений с помощью экспериментальных данных микроволнового спектра <sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, а также расчет КВ-уровней энергии изотопологов <sup>X</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, X = 35–38, в том числе стабильного <sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>.

### Изотопические соотношения для центров КВ-линий

В табл. 1 приведены характеристики некоторых изотопов серы: массы ядер, время полураспада и относительное естественное содержание. Необходимо отметить, что из четырех изотопологов, рассмотренных в настоящей работе, только <sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> стабилен,

Таблица 1  
Изотопы серы со временем полураспада более 1 мин [14]

| Изотоп          | Z  | N  | Масса, а.е.м      | Время полураспада | Естественное содержание, % |
|-----------------|----|----|-------------------|-------------------|----------------------------|
| <sup>32</sup> S | 16 | 16 | 31,9720711744(14) | стабильный        | 0,944                      |
| <sup>33</sup> S | 16 | 17 | 32,9714589099(15) | стабильный        | 0,0079                     |
| <sup>34</sup> S | 16 | 18 | 33,96786701(5)    | стабильный        | 0,039                      |
| <sup>35</sup> S | 16 | 19 | 34,96903232(4)    | 87,37 сут         |                            |
| <sup>36</sup> S | 16 | 20 | 35,96708070(20)   | стабильный        | 0,00027                    |
| <sup>37</sup> S | 16 | 21 | 36,97112551(21)   | 5,05 мин          |                            |
| <sup>38</sup> S | 16 | 22 | 37,971163(8)      | 170,3 мин         |                            |

Примечание. Z — число протонов, N — число нейтронов. В скобках приведена оценка ошибки определения массы.

\* Александр Дмитриевич Быков (bykov@iao.ru); Борис Александрович Воронин (vba@iao.ru).

остальные являются радиоактивными со временем полураспада более одной минуты. Имеется также широкий набор радиоактивных изотопологов со временем полураспада менее одной минуты, однако их мы рассматривать не будем.

Среди стабильных изотопологов двуокиси серы  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  является редким — его естественное содержание составляет всего 0,02%. Для этой молекулы измерения спектров проведены только в микроволновом диапазоне [11]. Энергетические уровни КВ-состояний  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , переходы на которые дают ИК-спектры, определялись только расчетным путем с моделированием внутримолекулярной потенциальной функции (см., например, [2–5]).

Изотопозамещение в молекуле двуокиси серы относится к случаю замещения тяжелых атомов, для которого относительное изменение массы мало. Это позволяет рассматривать эффекты изотопозамещения методом теории возмущений (ТВ). Колебательные и КВ-уровни энергии и волновые функции при этом представляются рядами по степеням малых параметров — относительного изменения массы замещаемых атомов. Существенно, что коэффициенты ряда зависят от характеристик только одной изотопной модификации — в нашем случае  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Такой ряд ТВ был назван изотопическим [13] и позволяет рассчитать уровни энергии любого изотополога. Необходимые коэффициенты изотопического ряда можно рассчитать, используя рекуррентные соотношения ТВ Рэлея–Шредингера. В случае, когда из измерений спектров известны энергетические уровни каких-либо изотопных модификаций, можно уточнить часть коэффициентов изотопического ряда подгонкой к этим уровням.

Для рассматриваемого нами изотопозамещения вида  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^X\text{S}^{16}\text{O}_2$ , ограничиваясь только первым и вторым порядками ТВ, можно получить следующее соотношение [13]:

$$\Delta^X E_{VR} = -\mu(X) \frac{\mu(34)^2 \Delta^{33} E_{VR} - \mu(33)^2 \Delta^{34} E_{VR}}{\mu(33)\mu(34)(\mu(33) - \mu(34))} + \mu(X)^2 \frac{\mu(34)\Delta^{33} E_{VR} - \mu(33)\Delta^{34} E_{VR}}{\mu(33)\mu(34)(\mu(33) - \mu(34))}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_{VR} = ^X E_{VR} - ^{32} E_{VR}$  — изотопический сдвиг КВ-уровня энергии  $^X E_{VR}$ ,  $V$  — колебательные квантовые числа ( $v_1 v_2 v_3$  в случае  $\text{SO}_2$ ),  $R$  — вращательные квантовые числа ( $JK_a K_c$ );  $\mu(X) = (m_X - m_{32})/m_X$  — относительное изменение массы атома. Данное соотношение позволяет использовать известные из анализа экспериментальных спектров КВ-уровни энергии изотопологов  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$  (см. работы [4–7]), чтобы определить уровни энергии других изотопологов. Отметим, что правило (1) приближенное, первая поправка к нему пропорциональна  $\mu(X)^3$  и является малой величиной порядка  $10^{-4}$  для замещения  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^X\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Ранее подобные соотношения были применены для вычисления колебательных уровней энергии изотопологов воды [13].

В настоящей работе они применяются для определения КВ-уровней изотопологов  $^X\text{S}^{16}\text{O}_2$ .

## Микроволновый спектр $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Как уже отмечалось выше, для  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  есть данные измерений только в микроволновом диапазоне [11]. Эту информацию можно использовать для оценки точности изотопического соотношения (1).

В табл. 2 приведены квантовые числа верхнего и нижнего состояний перехода, измеренные [11] и рассчитанные из соотношения (1) центры для 29 линий чисто вращательного спектра  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  в диапазоне от 8,4 до 38,5 ГГц.

Таблица 2  
Центры линий микроволнового спектра  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , МГц

| $J'$ | $K'_a$ | $K'_c$ | $J''_a$ | $K''_a$ | $K''_c$ | Эксперимент [11] | Формула (1) |
|------|--------|--------|---------|---------|---------|------------------|-------------|
| 22   | 4      | 18     | 21      | 5       | 17      | 8445,80          | 8421,236    |
| 32   | 6      | 26     | 31      | 7       | 25      | 8563,30          | 8538,239    |
| 1    | 1      | 1      | 2       | 0       | 2       | 9030,10          | 9035,933    |
| 37   | 7      | 31     | 36      | 8       | 28      | 9251,30          | 9256,962    |
| 16   | 4      | 12     | 17      | 3       | 15      | 10547,00         | 10529,15    |
| 35   | 8      | 28     | 36      | 7       | 29      | 10907,00         | 10925,20    |
| 5    | 2      | 4      | 6       | 1       | 5       | 13121,80         | 13113,39    |
| 15   | 4      | 12     | 16      | 3       | 13      | 13125,00         | 13137,09    |
| 25   | 6      | 20     | 26      | 5       | 21      | 14360,80         | 14381,58    |
| 12   | 2      | 10     | 11      | 3       | 9       | 14405,20         | 14378,60    |
| 30   | 7      | 23     | 31      | 6       | 26      | 14683,10         | 14683,12    |
| 23   | 4      | 20     | 22      | 5       | 17      | 16524,60         | 16548,33    |
| 14   | 2      | 12     | 15      | 1       | 15      | 17616,30         | 17596,65    |
| 8    | 2      | 6      | 9       | 1       | 9       | 17808,60         | 17812,89    |
| 15   | 2      | 14     | 14      | 3       | 11      | 18263,00         | 18275,81    |
| 20   | 5      | 15     | 21      | 4       | 18      | 22604,25         | 22597,64    |
| 19   | 3      | 17     | 18      | 4       | 14      | 24075,70         | 24095,71    |
| 33   | 6      | 28     | 32      | 7       | 25      | 26963,30         | 27001,30    |
| 28   | 5      | 23     | 27      | 6       | 22      | 30359,80         | 30334,75    |
| 4    | 0      | 4      | 3       | 1       | 3       | 32508,85         | 32496,16    |
| 9    | 3      | 7      | 10      | 2       | 8       | 35197,90         | 35204,62    |
| 8    | 1      | 7      | 7       | 2       | 6       | 35947,80         | 35954,81    |
| 6    | 2      | 4      | 7       | 1       | 7       | 36113,80         | 36112,13    |
| 17   | 2      | 16     | 16      | 3       | 13      | 36645,70         | 36683,84    |
| 18   | 3      | 15     | 17      | 4       | 14      | 36747,60         | 36733,26    |
| 19   | 5      | 15     | 20      | 4       | 16      | 36842,80         | 36854,48    |
| 16   | 2      | 14     | 17      | 1       | 17      | 37184,60         | 37123,02    |
| 10   | 3      | 7      | 11      | 2       | 10      | 37345,60         | 37341,61    |
| 24   | 6      | 18     | 25      | 5       | 21      | 38567,60         | 38556,60    |

На рис. 1 представлены разности между экспериментальными и расчетными центрами линий. Отметим, что согласие измеренных и вычисленных величин весьма удовлетворительное: наибольшая разность составляет 61,6 МГц для линии с центром 37184,6 МГц, что соответствует  $\approx 0,002 \text{ см}^{-1}$ . Для большинства линий различие между экспериментом и расчетом не превышает  $0,001 \text{ см}^{-1}$ , а стандартное отклонение составляет  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (21,5 МГц).

В работе [11] приводятся также центры двух вращательных переходов в первом возбужденном колебательном состоянии (010). Для перехода (010)[5 2 4]  $\leftarrow$  (010)[6 1 5] с центром 16352,30 МГц изотопическое соотношение дает значение 16358,54 МГц, а для второго перехода (010)[4 0 4]  $\leftarrow$  (010)[3 1 3] измеренное и расчетное значения составляют 31393,60 и 31391,11 МГц, соответственно.

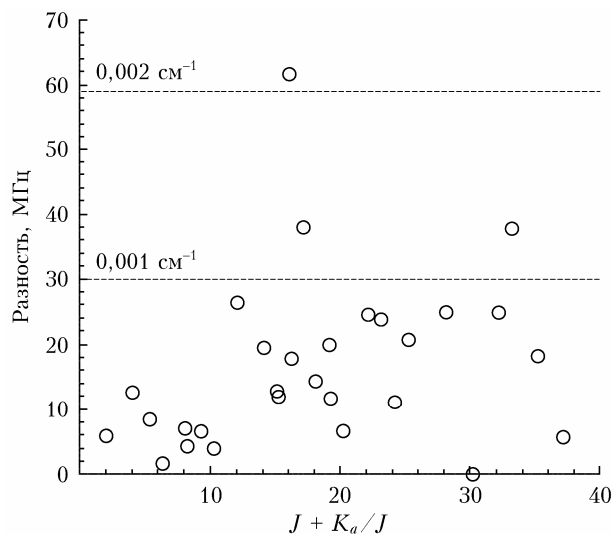


Рис. 1. Разности между расчетными (формула (1)) и измеренными [11] центрами линий  $^{36}\text{SO}_2$  микроволнового диапазона

Таким образом, определение вращательных уровней энергии с помощью простого изотопического соотношения (1) оказывается достаточно точным для анализа ИК-спектров. Необходимо отметить, что, согласно рис. 1, наблюдается тенденция к увеличению ошибки расчета для  $J > 30$ .

### КВ-уровни энергии изотопологов $^{35}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , $^{37}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , $^{38}\text{S}^{16}\text{O}_2$

На основе изотопического соотношения (1) мы рассчитали КВ-уровни энергии до  $J = 9$  пяти нижних колебательных состояний четырех изотопологов двуокиси серы, стабильных и радиоактивных, со временем полураспада более одной минуты. Для примера часть рассчитанных уровней представлена в табл. 3 и 4, также для сравнения приведены расчетные уровни  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  из [7].

Ранее вычисления КВ-уровней энергии стабильного изотополога  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  двуокиси серы проводились в работах [2–7, 15].

Необходимо отметить согласие между нашим расчетом по изотопическому правилу (1) и расчетом [2], использующим поверхность потенциальной энергии основного электронного состояния  $\text{SO}_2$  из публикации [16]. В этом расчете применялись «быстрые» алгоритмы вычисления собственных значений матрицы гамильтониана и параллельные вычисления на суперкомпьютере. Медианная средняя ошибка расчета [2] колебательных уровней для изотополога  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  довольно большая ( $0,6362 \text{ см}^{-1}$ ), что обусловлено недостаточной точностью функции потенциальной энергии, не учитывающей неадиабатические и релятивистские поправки. Полагаем, что можно считать среднюю ошибку расчета для других изотопологов такой же.

В работе [4] для вычислений КВ-уровней энергии использовалась высокоточная *ab initio* поверхность потенциальной энергии, учитывающая реля-

Таблица 3

Уровни энергии основного и первого возбужденного колебательных состояний изотопологов  $^{36}\text{SO}_2$ ,  $\text{см}^{-1}$

| $J$   | $K_a$ | $K_c$ | $^{35}\text{SO}_2$ | $^{36}\text{SO}_2$ | $^{36}\text{SO}_2$ [7] | $^{37}\text{SO}_2$ | $^{38}\text{SO}_2$ |
|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| (000) |       |       |                    |                    |                        |                    |                    |
| 0     | 0     | 0     | 0,0000             | 0,0000             | 0,0000                 | 0,0000             | 0,0000             |
| 1     | 1     | 1     | 2,2319             | 2,2054             | 2,2055                 | 2,1801             | 2,1562             |
| 2     | 0     | 2     | 1,9060             | 1,9040             | 1,9044                 | 1,9019             | 1,8998             |
| 2     | 1     | 1     | 3,6086             | 3,5821             | 3,5824                 | 3,5569             | 3,5330             |
| 2     | 2     | 0     | 8,3974             | 8,2939             | 8,2938                 | 8,1954             | 8,1024             |
| 3     | 1     | 3     | 5,2789             | 5,2481             | 5,2480                 | 5,2187             | 5,1909             |
| 3     | 2     | 2     | 10,3036            | 10,1981            | 10,1983                | 10,0976            | 10,0027            |
| 3     | 3     | 1     | 18,4118            | 18,1791            | 18,1792                | 17,9576            | 17,7486            |
| 4     | 0     | 4     | 6,3389             | 6,3321             | 6,3325                 | 6,3253             | 6,3187             |
| 4     | 1     | 3     | 8,2398             | 8,2109             | 8,2116                 | 8,1833             | 8,1571             |
| 4     | 2     | 2     | 12,8651            | 12,7579            | 12,7581                | 12,6559            | 12,5594            |
| 4     | 3     | 1     | 20,9581            | 20,7233            | 20,7231                | 20,4998            | 20,2889            |
| 4     | 4     | 0     | 32,2992            | 31,8859            | 31,8865                | 31,4924            | 31,1208            |
| (010) |       |       |                    |                    |                        |                    |                    |
| 0     | 0     | 0     | 511,4920           | 509,5303           | 509,5218               | 507,6327           | 505,8148           |
| 1     | 1     | 1     | 513,7603           | 511,7718           | 511,7637               | 509,8489           | 508,0072           |
| 2     | 0     | 2     | 513,3964           | 511,4329           | 511,4249               | 509,5337           | 507,7143           |
| 2     | 1     | 1     | 515,1369           | 513,1476           | 513,1408               | 511,2236           | 509,3806           |
| 2     | 2     | 0     | 520,0378           | 517,9701           | 517,9611               | 515,9717           | 514,0586           |
| 3     | 1     | 3     | 516,8033           | 514,8099           | 514,8024               | 512,8820           | 511,0353           |
| 3     | 2     | 2     | 521,9428           | 519,8735           | 519,8722               | 517,8734           | 515,9588           |
| 3     | 3     | 1     | 530,2386           | 528,0392           | 528,0313               | 525,9154           | 523,8840           |
| 4     | 0     | 4     | 517,8257           | 515,8570           | 515,8497               | 513,9525           | 512,1279           |
| 4     | 1     | 3     | 519,7675           | 517,7766           | 517,7689               | 515,8512           | 514,0070           |
| 4     | 2     | 2     | 524,5023           | 522,4313           | 522,4236               | 520,4296           | 518,5134           |
| 4     | 3     | 1     | 532,7831           | 530,5816           | 530,5734               | 528,4558           | 526,4225           |
| 4     | 4     | 0     | 544,3864           | 542,0027           | 541,9949               | 539,7033           | 537,5060           |

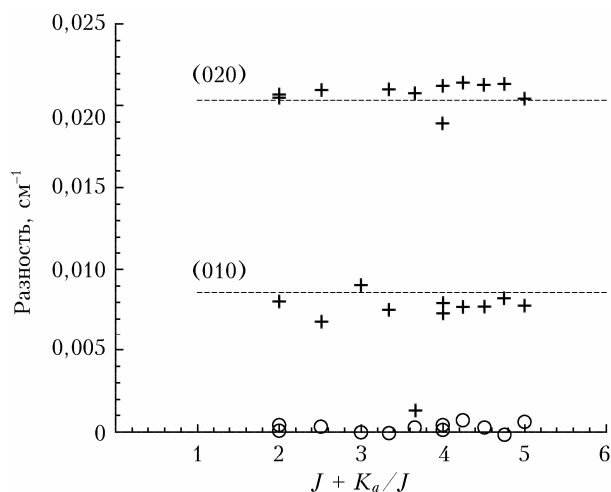
вистские поправки. *Ab initio* потенциальная поверхность (Ames-1, см. [4]) была уточнена подгонкой к экспериментальным уровням основной изотопной модификации  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Средняя точность рассчитанных КВ-уровней энергии основной модификации  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  в [4] значительно выше, чем в [2, 3] и составляет  $0,013 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитанные по изотопическому соотношению вращательные уровни энергии основного колебательного состояния  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , приведенные в табл. 3, хорошо согласуются с данными «глобального» расчета [4] с потенциальной функцией Ames-1: стандартное отклонение для них составляет  $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Для возбужденных колебательных состояний рассчитанные по изотопическому соотношению вращательные подуровни совпадают с данными расчета [4] на уровне нескольких сотых долей обратного сантиметра. Такое согласие двух расчетов, близкое к средней точности  $0,013 \text{ см}^{-1}$ , подтверждает их достоверность.

На рис. 2 представлены разности уровней, рассчитанных согласно (1) и приведенных в [4] (для основного (000) и первых двух возбужденных состояний (010) и (020)). Эти разности  $\delta E_{VR}$  можно приближенно представить в виде суммы  $\delta E_{VR} \approx \delta E_V + \delta E_R$ , где  $\delta E_V$  — разность колебательных уровней,  $\delta E_R$  — вращательных. Значения  $\delta E_V$  для двух колебательных состояний (010) и (020) обозначены пунктиром. Можно видеть, что различие между двумя расчетами обусловлено в основном различием в колебательной энергии, т.е.  $|\delta E_V| \gg |\delta E_R|$  для всех уровней. Если из общих разностей  $\delta E_{VR}$

Таблица 4

Уровни энергии колебательных состояний  
изотопологов  $^{X}\text{SO}_2$ ,  $\text{см}^{-1}$ 

| $J$   | $K_a$ | $K_c$ | $^{35}\text{SO}_2$ | $^{36}\text{SO}_2$ | $^{36}\text{SO}_2$ [7] | $^{37}\text{SO}_2$ | $^{38}\text{SO}_2$ |
|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| (020) |       |       |                    |                    |                        |                    |                    |
| 0     | 0     | 0     | 1022,3592          | 1018,4344          | 1018,4141              | 1014,6381          | 1011,0015          |
| 1     | 1     | 1     | 1024,6669          | 1020,7145          | 1020,6940              | 1016,8920          | 1013,2306          |
| 2     | 0     | 2     | 1024,2629          | 1020,3363          | 1020,3156              | 1016,5384          | 1012,9000          |
| 2     | 1     | 1     | 1026,0443          | 1022,0923          | 1022,0714              | 1018,2702          | 1014,6093          |
| 3     | 1     | 3     | 1027,7063          | 1023,7498          | 1023,7288              | 1019,9233          | 1016,2582          |
| 3     | 2     | 2     | 1032,9654          | 1028,9310          | 1028,9102              | 1025,0304          | 1021,2953          |
| 3     | 3     | 1     | 1041,4569          | 1037,2886          | 1037,2697              | 1033,2603          | 1029,4043          |
| 4     | 0     | 4     | 1028,6894          | 1024,7583          | 1024,7371              | 1020,9560          | 1017,3135          |
| 4     | 1     | 3     | 1030,6734          | 1026,7195          | 1026,6981              | 1022,8957          | 1019,2331          |
| 4     | 2     | 2     | 1035,5234          | 1031,4874          | 1031,4662              | 1027,5854          | 1023,8490          |
| 4     | 3     | 1     | 1044,0003          | 1039,8312          | 1039,8099              | 1035,8026          | 1031,9467          |
| 4     | 4     | 0     | 1055,8776          | 1051,5223          | 1051,5019              | 1047,3162          | 1043,2927          |
| (100) |       |       |                    |                    |                        |                    |                    |
| 1     | 1     | 1     | 1143,3956          | 1140,2514          | 1140,2628              | 1137,2616          | 1134,4429          |
| 2     | 0     | 2     | 1143,0616          | 1139,9418          | 1139,9541              | 1136,9751          | 1134,1779          |
| 2     | 1     | 1     | 1144,7655          | 1141,6210          | 1141,6332              | 1138,6310          | 1135,8118          |
| 2     | 2     | 0     | 1149,5595          | 1146,3365          | 1146,3496              | 1143,2714          | 1140,3812          |
| 3     | 1     | 3     | 1146,4279          | 1143,2789          | 1143,2911              | 1140,2844          | 1137,4610          |
| 3     | 2     | 2     | 1151,4567          | 1148,2321          | 1148,2451              | 1145,1654          | 1142,2738          |
| 3     | 3     | 1     | 1159,5737          | 1156,2211          | 1156,2337              | 1153,0329          | 1150,0268          |
| 4     | 0     | 4     | 1147,4738          | 1144,3494          | 1144,3616              | 1141,3782          | 1138,5767          |
| 4     | 1     | 3     | 1149,3747          | 1146,2276          | 1146,2407              | 1143,2348          | 1140,4128          |
| 4     | 2     | 2     | 1154,0061          | 1150,7801          | 1150,7929              | 1147,7122          | 1144,8195          |
| 4     | 3     | 1     | 1162,1081          | 1158,7537          | 1158,7656              | 1155,5639          | 1152,5564          |
| 4     | 4     | 0     | 1173,4613          | 1169,9267          | 1169,9396              | 1166,5654          | 1163,3958          |
| (001) |       |       |                    |                    |                        |                    |                    |
| 1     | 0     | 1     | 1337,8717          | 1330,4306          | 1330,4155              | 1323,3111          | 1316,5591          |
| 2     | 1     | 2     | 1340,6637          | 1333,1950          | 1333,1814              | 1326,0489          | 1319,2717          |
| 2     | 2     | 1     | 1345,5565          | 1338,0155          | 1337,9984              | 1330,8011          | 1323,9600          |
| 3     | 0     | 3     | 1341,0327          | 1333,5880          | 1333,5740              | 1326,4648          | 1319,7092          |
| 3     | 1     | 2     | 1342,8005          | 1335,3334          | 1335,3185              | 1328,1889          | 1321,4135          |
| 3     | 2     | 1     | 1347,4628          | 1339,9193          | 1339,9042              | 1332,7021          | 1325,8581          |
| 3     | 3     | 0     | 1355,4749          | 1347,8065          | 1347,7911              | 1340,4706          | 1333,5146          |
| 4     | 1     | 4     | 1344,9127          | 1337,4386          | 1337,4233              | 1330,2874          | 1323,5056          |
| 4     | 2     | 3     | 1349,9899          | 1342,4437          | 1342,4287              | 1335,2239          | 1328,3774          |
| 4     | 3     | 2     | 1358,0123          | 1350,3419          | 1350,3261              | 1343,0041          | 1336,0463          |
| 4     | 4     | 1     | 1369,2279          | 1361,3826          | 1361,3673              | 1353,8783          | 1346,7635          |

Рис. 2. Разности между уровнями энергии, полученными согласно (1) и рассчитанными в [5], для основного колебательного состояния (кружки) и возбужденных колебательных состояний (010) и (020) (крестики)  $^{36}\text{SO}_2$ 

вычесть разности колебательных уровней  $\delta E_V$ , то согласно между расчетом Ames-1 и результатами вычисления по изотопическому соотношению (1) значительно улучшается, стандартное отклонение составляет, соответственно,  $2,2 \cdot 10^{-3}$  и  $8,0 \cdot 10^{-4}$  для вращательных уровней колебательных состояний (010) и (020).

Поскольку вычисления по изотопическому соотношению фактически представляют экстраполяцию имеющихся экспериментальных данных для  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$  на изотопологи  $^{X}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , то точность расчета по изотопическому соотношению (1) оказывается выше, чем вариационного расчета.

## Заключение

Мы применили простое изотопическое соотношение (1), связывающее энергетические КВ-уровни трех изотопных модификаций  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$  с уровнями стабильной модификации  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и трех нестабильных модификаций  $^{35}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{37}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{38}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Фактически это правило позволяет получить данные для неизученных изотопологов. Тестирование правила (1) проведено на примере линий микроволнового спектра  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Для этого с помощью соотношения (1) были вычислены вращательные уровни энергии основного колебательного состояния и центры линий  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  микроволнового диапазона. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными из работы [11] — на уровне  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для большинства линий. Вычислены КВ-уровни энергии для пяти нижних колебательных состояний четырех модификаций  $^{35}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{37}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{38}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . Сравнение с результатами вариационного расчета Ames-1 для линий ИК-диапазона изотополога  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$  показало их вполне удовлетворительное согласие. Преимущество предлагаемого нами подхода в том, что расчеты уровней не требуют громоздких и длительных вычислений матрицы гамильтониана и ее диагонализации. Фактически изотопическое соотношение (1) представляет аппроксимацию экспериментальных данных, основанную на теории возмущений.

## Список литературы

1. Venzk E. Report on Ambae (Vanuatu): Techreport // Smithsonian Institution. Bulletin of the Global Volcanism Network. 2018. V. 43, N 2. DOI: 10.5479/si.GVP.BGVN201807-257030.
2. Kumar P., Ellis J., Poirier B. Rovibrational bound states of  $\text{SO}_2$  isotopologues. I: Total angular momentum  $J = 0-10$  // Chem. Phys. 2015. V. 450–451. P. 59–73. DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.02.007.
3. Kumar P., Poirier B. Rovibrational bound states of  $\text{SO}_2$  isotopologues. II: Total angular momentum  $J = 11-20$  // Chem. Phys. 2015. V. 461. P. 34–46. DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.08.025.
4. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Highly accurate potential energy surface, dipole moment surface, rovibrational energy levels, and infrared line list for  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  up to  $8000 \text{ см}^{-1}$  // J. Chem. Phys. 2014. V. 140, N 11. P. 114311. DOI: 10.1063/1.4868327.

5. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Empirical infrared line lists for the SO<sub>2</sub> isotopologues: <sup>32</sup>/<sup>33</sup>/<sup>34</sup>/<sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> and <sup>32</sup>S<sup>18</sup>O<sub>2</sub> // J. Mol. Spectrosc. 2015. V. 311. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.jms.2015.01.010.
6. Underwood D.S., Tennyson J., Yurchenko S.N., Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J., Clausen S., Fateev A. ExoMol molecular line lists. XIV. The rotation-vibration spectrum of hot SO<sub>2</sub> // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2016. V. 459, N 4. P. 3890–3899. DOI: 10.1093/mnras/stw849.
7. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Isotopologue consistency of semi-empirically computed infrared line lists and further improvement for rare isotopologues: CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> case studies // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 230. P. 222–246. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.03.002.
8. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Zamoetaeva V.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. Study of the high resolution spectrum of <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O: The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 168. P. 29–39. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.08.010.
9. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Zamoetaeva V.A., Kuznetsov S.I., Sydow C., Maul C., Bauerecker S. First high resolution analysis of the  $\nu_1 + \nu_2$  and  $\nu_2 + \nu_3$  bands of S<sup>18</sup>O<sub>2</sub> // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 179. P. 187–197. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.03.038.
10. Flaud J.-M., Blake T., Lafferty W. First high resolution analysis of the  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ , and  $\nu_1 + \nu_3$  bands of sulphur dioxide <sup>33</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> // Mol. Phys. 2017. V. 115, N 4. P. 447–453. DOI: 10.1080/00268976.2016.1269966.
11. Lovas J. Microwave spectral tables II. Triatomic molecules // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1978. V. 7, N 4. P. 1445–1750. DOI: 10.1063/1.555588.
12. Замотаева В.А. Исследование колебательно-вращательных спектров изотопологов диоксида серы: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.05. ТПУ, 2019.
13. Быков А.Д., Воронин Б.А. Сдвиг колебательных уровней энергии молекул при изотопозамещении. Изотопический ряд и полуэмпирический подход // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 5. С. 339–345. DOI: 10.15372/A0020230501.
14. Meng Wang, Audi G., Kondev F.G., Huang W.J., Naimi S., Xing Xu The Ame2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references // Chinese Phys. C. 2017. V. 41, N 3. P. 030003.
15. Tobias R., Furtenbacher T., Csaszar A.G., Naumenko O.V., Tennyson J., Flaud J.-M., Kumar P., Poirier B. Critical evaluation of measured rotational-vibrational transitions of four sulphur isotopologues of S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 208. P. 152–163. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.01.006.
16. Kauppi E., Halonen L. A simple curvilinear internal coordinate model for vibrational energy levels of hydrogen sulfide and sulfur dioxide. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2933–2941. DOI: 10.1063/1.461990.

**A.D. Bykov, B.A. Voronin. Isotopic shifts of vibrational-rotational lines of SO<sub>2</sub>.**

Simple isotopic relations relating the energy levels of the isotopologues <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>33</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, and <sup>34</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> with the levels of other isotopic variants are applied to calculations of vibrational-rotational energy levels. To estimate the accuracy of the isotopic ratio, we calculated and compared with the measured line centers of the microwave spectrum of the <sup>36</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> isotopologue. Comparison showed their quite satisfactory agreement at a level of 10<sup>−3</sup> cm<sup>−1</sup>. Vibrational-rotational energy levels of sulfur dioxide isotopologues <sup>X</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, X = 35–38, up to J = 9 for five lower vibrational states are presented.