

Колебательный энергетический спектр изотопологов SO_2

А.Д. Быков, Б.А. Воронин✉*

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

Поступила в редакцию 19.02.2025;
после доработки 31.03.2025;
принята к печати 01.04.2025

Представлены результаты расчета десяти нижних колебательных уровней энергии 24 стабильных изотопологов диоксида серы. Вычисления проведены на основе *ab initio* функции потенциальной энергии основного изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, теории возмущений Рэлея–Шредингера высоких порядков и суммирования рядов методом Паде–Эрмита. Проведен численный анализ рядов теории возмущений, который показал, что они монотонно сходятся, но для получения энергетических уровней некоторых колебательных состояний с погрешностью менее 1 см^{-1} необходимо учитывать поправки 3–6-го порядков. Квадратичные аппроксиманты Паде–Эрмита дают уровни энергии, совпадающие с высокой точностью с результатами численной диагонализации матрицы гамильтониана. Предложена поправка для вычисления изотопических сдвигов, дающая среднеквадратичное совпадение с экспериментальными и расчетными данными других авторов $1,1\text{ см}^{-1}$. Результаты расчетов можно использовать для решения различных задач атмосферной спектроскопии, астрофизики, геохимии и других областей науки, связанных с анализом спектров изотопозамещенных молекул.

Ключевые слова: SO_2 , колебательные уровни, изотопологи, теория возмущений; SO_2 , vibrational level, isotopologue, perturbation theory.

Введение

При анализе спектров поглощения, излучения или рассеяния атмосферой необходимо рассматривать наряду с изотопологами, имеющими наибольшее естественное содержание, также и редкие изотоппроизводные атмосферных молекул, поскольку они могут давать заметный вклад в атмосферное поглощение в окнах и микроокнах прозрачности. Поэтому разработка соответствующих расчетных методов актуальна и необходима для решения вполне практических проблем в области атмосферных исследований.

В приближении Борна–Оппенгеймера внутримолекулярная потенциальная энергия одна и та же для всех изотопологов рассматриваемой молекулы. Это позволяет разработать расчетный метод, основанный на теории возмущений Рэлея–Шредингера (ТВРШ) высоких порядков, в котором малым параметром является относительное изменение массы атома. Такой подход был разработан ранее в [1] и применен для вычисления уровней энергии изотопологов воды. Было показано [1] расчетным путем, что, используя ТВРШ и метод суммирования рядов Паде–Эрмита [2], можно получить достаточно точные значения колебательных уровней энергии даже при замещении водорода дейтерием или тритием в H_2O , что соответствует сравнительно большими

относительному изменению масс атомов $\mu \sim 0,3\text{--}0,5$ и изотопическому сдвигу уровней.

Для решения многих практически важных задач (астрофизики, радиохимии, атмосферной спектроскопии и пр.) необходимо рассчитывать спектры смеси изотопологов. При наличии в исследуемой среде различных изотопных модификаций вследствие реакций изотопного обмена возможно изменение концентраций изотопологов и образование новых. Так, например, при перемешивании в равных количествах столкновения изотопологов воды D_2O и H_2O молекул приводят к появлению в образце также большого количества несимметрично замещенного изотополога HDO . Таким образом, при анализе спектров смесей изотопологов необходимо учитывать возможное наличие в исследуемом образце практически всех стабильных изотопных модификаций и иметь возможность рассчитывать колебательные уровни энергии различных изотопологов.

Особенностью молекулы SO_2 является то, что ее колебательная динамика хорошо описывается моделью нормальных мод при относительно небольшом ангармоническом перемешивании нормальных колебаний. Подчеркнем, что при решении ряда прикладных задач радиохимии необходимо учитывать не только стабильные, но и радиоактивные изотоппроизводные молекул. Если рассматривать и радиоактивные изотопологи с периодом полураспада более 1 с, то возможно наличие 585 различных изотопных модификаций SO_2 . Экспериментальное исследование радиоактивных молекул, очевидно,

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

сопряжено со значительными трудностями. В свою очередь, расчеты, базирующиеся на «обычном» подходе, в котором каждая изотопная модификация рассматривается отдельно «глобальным» вариационным методом, требуют больших усилий и времени. Поэтому необходимо разработать и протестировать простую вычислительную процедуру, способную дать оценки положения и интенсивностей колебательных полос большого числа изотопологов при разумных затратах времени.

Двуокись серы — один из загрязняющих газов атмосферы. Источником SO_2 является как промышленность, так и природные факторы — выбросы вулканов [3]. Поэтому спектры SO_2 исследовались во многих работах (см. например, [4, 5] и ссылки в них). Спектры основной наиболее распространенной изотопической модификации $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ измерялись и рассчитывались неоднократно. Спектры же изотопологов исследованы значительно хуже, особенно это касается несимметрично замещенных изотопологов типа $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, для которых нет даже оценочных расчетных данных.

В настоящей работе для определения колебательных уровней семейства изотопологов SO_2 используется *ab initio* квартичное силовое поле из работы [6]. *Ab initio* потенциальная энергия позволяет определить относительное положение колебательных полос различных (в том числе редких) изотопологов, что необходимо для анализа спектров смесей изотопных модификаций. Поскольку в нашей работе используется приближение квартичного силового поля, то вычисления ограничиваются нижними колебательными состояниями — для высоких состояний это приближение неприменимо. Точность колебательных уровней, обеспечиваемая поверхностью потенциальной энергии из работы [6], — вполне типичная для *ab initio* вычислений, она составляет единицы — десятки обратных сантиметров для основных и первых обертоновых и комбинационных полос. В работе [6] также представлены *ab initio* вычисления квартичных силовых полей для различных нелинейных трехатомных молекул тем же методом, что и для SO_2 . Получено вполне удовлетворительное согласие этих данных с экспериментальными.

Анализ результатов предварительных расчетов продемонстрировал, что, несмотря на сравнительно слабые ангармонические эффекты в SO_2 для достижения приемлемой точности необходимо учитывать поправки более высокого порядка, чем второй. В настоящей работе эти поправки определялись по рекуррентным формулам ТВРШ. Также, согласно анализу, ряды для некоторых колебательных состояний плохо сходятся или даже расходятся, поэтому для суммирования применялся метод Паде—Эрмита. Этот метод «преодолеывает» расходимость рядов ТВРШ даже при замещении водорода дейтерием или тритием в молекуле воды, когда изотопические эффекты значительно сильнее, чем при замещении «тяжелых» атомов кислорода и серы [1].

Цель настоящей работы — определение колебательных уровней энергии диоксида серы всех 24 стабильных изотопологов вида $^X\text{S}^Y\text{O}^Z\text{O}$, для которых $X = 32, 33, 34, 36$; $Y, Z = 16, 17, 18$.

Материалы и методы

Промежуточный гамильтониан

В работе [7] показано, что гамильтониан изотопозамещенной молекулы можно представить в виде

$$H' = H + \Delta H, \quad (1)$$

где H — хорошо известный гамильтониан Ельшиевича—Вильсона—Говарда—Уотсона [8] основной молекулы. Основной молекулой (или основным изотопологом) мы называем одну из изотопных модификаций, для которой все молекулярные и спектроскопические параметры считаются известными. Добавка, вызванная изотопозамещением, представляется в виде

$$\Delta H = \sum_N \mu_N \left\{ \sum_{i,j} A_N^{ij} P_i P_j + \sum_{\alpha,i} [G_\alpha C_N^{\alpha i}(Q) P_i + P_i C_N^{\alpha i}(Q) G_\alpha] + \sum_{\alpha\beta} G_\alpha B_N^{\alpha\beta}(Q) G_\beta - \frac{\hbar^2}{4} \sum_\alpha B_N^{\alpha\alpha}(Q) \right\}, \quad (2)$$

где $\mu_N = (m'_N - m_N)/m'_N$ — относительное изменение массы замещаемых атомов; m_N и m'_N — масса N -го атома до и после изотопозамещения соответственно;

$A_N^{i,j} = -\frac{1}{2} \sum_\alpha l_{N\alpha i} l_{N\alpha j}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$, $l_{N\alpha i}$ — элементы матрицы форм колебаний основной молекулы); $P_i = -i\hbar \partial / \partial Q_i$ (Q_i — нормальные колебательные координаты, выбираемые в соответствии с условиями Экарта основной молекулы); $G_\alpha = \sum_{i,j} \xi_{ij}^\alpha Q_i P_j$ —

компоненты оператора колебательного момента (ξ_{ij}^α — постоянные Кориолиса); $B_N^{\alpha\beta}(Q)$ и $C_N^{\alpha i}(Q)$ — известные функции нормальных координат и молекулярных постоянных основной молекулы [7].

Представление гамильтониана изотопозамещенной молекулы в виде «промежуточного» оператора (1), (2) весьма удобно, поскольку позволяет показать уровни энергии любого изотополога в виде функций молекулярных констант одной — основной молекулы. В случае замещения тяжелых атомов ($m'_N, m_N \gg 1$ а.е.м.) параметры μ_N являются малыми, что позволяет применить ТВРШ.

В вычислениях тремя последними слагаемыми в фигурных скобках в формуле (2) можно пренебречь, поскольку они являются малыми по отношению к первому слагаемому, пропорциональному частоте нормальных колебаний. Также можно пренебречь вкладами Кориолисовых слагаемых и добавкой Уотсона в гамильтониане основной молекулы H .

В результате оператор возмущения включает ангармоническую часть функции потенциальной энергии и гармонические поправки (первое слагаемое в правой части в фигурных скобках в формуле (2)).

Суммирование рядов ТВРШ

В нашей работе для суммирования рядов ТВРШ применялся метод диагональных аппроксимантов Паде—Эрмита. В общем случае диагональный аппроксимант $A_N(\lambda)$ степени N для функции $E_V(\lambda)$, представляемой рядом $E_V(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} e_k^{(V)} \lambda^k$, является

корнем уравнения [9]:

$$\sum_{n=0}^N P_n(\lambda) [A_N(\lambda)]^n = 0. \quad (3)$$

Здесь $P_n(\lambda) = \sum_{i=0}^q p_i^{(n)} \lambda^i$ — полиномы по λ степени q ,

коэффициенты которых определяются из асимптотического условия

$$P_0(\lambda) + P_1(\lambda) \left[\sum_k e_k^{(V)} \lambda^k \right] + \dots + P_N(\lambda) \left[\sum_k e_k^{(V)} \lambda^k \right]^N = O(\lambda^{(N+1)(q+1)-1}), \quad (4)$$

приводящего к системе линейных уравнений для определения коэффициентов $P_i^{(n)}$. Линейный случай $N = 1$ дает хорошо известные аппроксиманты Паде

$$A_1(\lambda) = -P_0(\lambda)/P_1(\lambda). \quad (5)$$

В случае $N = 2$ аппроксиманты определяются как решения квадратного уравнения

$$A_2(\lambda) = \frac{-P_1(\lambda) \pm \sqrt{P_1(\lambda)^2 - 4P_0(\lambda)P_2(\lambda)}}{2P_2(\lambda)}. \quad (6)$$

В настоящей работе использовались диагональные аппроксиманты 2–5-й степеней. Квадратичные аппроксиманты определялись по формуле (6), аппроксиманты более высоких степеней — численным решением уравнения (3).

Ранее аппроксиманты Паде—Эрмита успешно применялись для суммирования рядов ТВРШ при вычислении колебательных уровней энергии молекул, определения корреляционных поправок к электронной энергии и решения некоторых модельных задач (см., например, [2, 9–16]).

Колебательные уровни энергии изотопологов SO_2

Поправки ТВРШ рассчитывались по хорошо известным рекуррентным соотношениям к уровням энергии до 70-го порядка (расчет поправок высоких порядков необходим для численного анализа рядов).

Вычисления проводились с разрядностью 80 для того, чтобы уменьшить ошибки округления в арифметических операциях при решении плохо обусловленной системы линейных уравнений по определению аппроксимантов Паде—Эрмита. В качестве нулевого приближения использовался оператор гармонических осцилляторов основного изотополога, все остальные слагаемые гамильтониана H' относились к возмущению. Для всех состояний поправки убывают по величине, причем их последовательность — знакопеременная. Это указывает на то, что ряды ТВРШ для таких состояний, вероятно, сходятся.

Применить в решаемой задаче точные критерии сходимости не представляется возможным, поскольку для использованной функции потенциальной энергии отсутствуют асимптотические оценки поправок высоких порядков. Было обнаружено, что для высоких обертоновых и комбинационных состояний, например (0 0 2) и (1 3 0) с энергией 2706 и 2689 см^{-1} соответственно, поправки возрастают с увеличением порядка ТВРШ. Можно предполагать, что ряды для таких состояний расходятся. Расходимость ряда обусловлена резонансным возмущением высокого порядка между (v_1, v_2, v_3) и $(v_1 \pm 1, v_2 \pm 3, v_3 \mp 2)$. Этот резонанс прослеживается и для более высоких колебательных состояний всех изотопологов SO_2 .

Описанная выше методика расчета изотопических сдвигов уровней энергии была применена для изотопологов двуокиси серы $^X S ^Y O ^Z O$ ($X = 32, 33, 34, 36$; $Y, Z = 16, 17, 18$). Массы ядер и естественное содержание изотопа (в процентах) для этих молекул приведены в табл. 1 (см. [17]). Также использовалась функция потенциальной энергии SO_2 из работы [6]. Вычисления проводились для 10 нижних колебательных уровней всех стабильных изотопных модификаций двуокиси серы. Всего рассматривались 240 колебательных состояний 24 изотопопроизводных SO_2 . Для каждого состояния вычислялись коэффициенты ряда ТВРШ и изучалась сходимость последовательности квадратичных аппроксимантов (см. формулу (6)) возрастающего порядка: применялись аппроксиманты от 1-го до 10-го порядка.

Таблица 1
Массы ядер серы и кислорода [17]

Изотоп	Масса ядра, а.е.м.	Естественное содержание, %
^{32}S	31,9720711744(14)	94,990
^{33}S	32,9714589099(15)	0,750
^{34}S	33,96786701(5)	4,250
^{36}S	35,96708070(20)	0,010
^{16}O	15,994914619257(319)	99,757
^{17}O	16,999131755953(692)	0,038
^{18}O	17,999159612136(690)	0,205

Примечание. В скобках приведена оценка ошибки.

Также для сравнения использовались аппроксиманты более высоких степеней — 3-й и 4-й. Рассчитанные значения энергетических уровней сравнивались

с их «точными» значениями. В качестве «точных» принимались собственные значения матрицы промежуточного гамильтониана (см. формулу (1)), определяемые численно. Ограничение нижними состояниями связано с тем, что кватеричное силовое поле применимо только для состояний, расположенных вблизи дна потенциальной ямы, для высоко-возбужденных состояний модель кватеричного поля неприменима.

Результаты и обсуждение

Результаты расчетов представлены в табл. 2–4. Для некоторых изотопологов во второй строке приводятся результаты работы [4], полученные методом эффективного гамильтониана при подгонке методом наименьших квадратов спектроскопических параметров к экспериментальным уровням. Стандартное отклонение расчета от эксперимента в [4] весьма мало ($0,025 \text{ см}^{-1}$), поэтому в дальнейшем мы рассматривали данные этой работы как экспериментальные для сравнения с нашими расчетными значениями уровней.

Для всех рассчитанных уровней различие между значениями, полученными с помощью ТВРШ (значение квадратичного аппроксиманта (см. формулу (6)) 10-го порядка) и численной диагонализации матриц гамильтониана, мало, оно не превышает 10^{-12} см^{-1} даже для резонирующих состояний. Такое согласие между результатами двух различных методов подтверждает их достоверность.

Результаты расчетов показывают, что поскольку данное изотопическое семейство содержит только тяжелые атомы с массами более 16 массовых единиц, то изотопические сдвиги нижних уровней невелики — они варьируются от 2 до 30 см^{-1} . Для более высоких уровней энергии сдвиги возрастают, причем зависимости изотопического сдвига от масс изотопов серы и кислорода оказываются монотонными.

В табл. 2 во втором столбце приводятся результаты расчета колебательных уровней энергии основного изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Их сравнение показывает удовлетворительное качественное согласие в пределах до 2%. Для того чтобы уточнить вычисления изотопических сдвигов, необходимо учесть ошибку *ab initio* расчета, добавив ее в уровни энергии

Таблица 2

Колебательные уровни энергии изотопологов $^{32}\text{S}^{\text{Y}}\text{O}^{\text{Z}}\text{O}$, см^{-1}

$v_1 \ v_2 \ v_3$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	Поправка	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
(0 1 0)	516,8	1,0	510,8	505,9	505,4	500,6	495,8
	517,8			507,3			496,5
			511,8	506,9	506,4	501,6	496,8
(0 2 0)	1025,9	9,2	1015,3	1005,7	1004,8	995,1	985,8
	1035,1			1014,1			992,6
			1024,5	1014,9	1014,0	1004,3	995,0
(1 0 0)	1158,6	-6,9	1144,5	1130,9	1131,7	1119,1	1107,8
	1151,7			1123,8			1101,1
			1137,6	1124,0	1124,8	1112,2	1100,9
(0 0 1)	1358,4	3,6	1350,5	1344,2	1342,3	1335,4	1329,3
	1362,0			1342,8			1318,5
			1354,1	1347,8	1345,9	1339,0	1331,9
(0 3 0)	1531,2	20,5	1514,5	1499,7	1498,3	1483,7	1469,7
	1551,7			1520,3			1488,0
			1535,0	1520,2	1518,8	1504,2	1490,2
(1 1 0)	1674,9	-8,6	1655,4	1636,8	1637,2	1619,7	1603,5
	1666,3			1628,1			1594,7
			1646,8	1628,2	1628,6	1611,1	1594,9
(0 1 1)	1870,6	5,1	1857,3	1846,3	1843,8	1832,2	1821,3
	1875,7			1846,1			1811,2
			1862,4	1851,4	1848,9	1837,3	1826,4
(0 4 0)	2035,0	32,7	2012,9	1993,3	1991,4	1972,3	1954,2
	2067,7			2025,8			1982,8
			2045,6	2026,0	2024,1	2005,0	1986,9
(1 2 0)	2184,8	-4,5	2159,9	2136,6	2136,5	2114,2	2093,3
	2180,3			2131,7			2087,7
			2155,4	2132,1	2132,0	2109,7	2088,8
(2 0 0)	2315,5	-19,7	2286,5	2258,6	2260,4	2234,8	2211,7
	2295,8			2240,3			2195,3
			2266,8	2238,9	2240,7	2215,1	2192,0

Примечание. Здесь и далее в табл. 3 и 4 в первой строке приведены результаты расчета с *ab initio* потенциалом, во второй строке — данные [4], в третьей — значение уровня с учетом поправки.

Таблица 3

Колебательные уровни энергии изотопологов $^{33}\text{S}^{\text{Y}}\text{O}^{\text{Z}}\text{O}$, см^{-1}

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{33}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
(0 1 0)	514,0	508,5	503,7	503,1	498,2	493,4
	515,6					
	515,0	509,5	504,7	504,1	499,2	494,4
(0 2 0)	1021,5	1010,9	1001,2	1000,1	990,5	981,0
	1030,6					
	1030,7	1020,1	1010,4	1009,3	999,7	990,2
(1 0 0)	1155,1	1140,8	1127,0	1127,8	1115,1	1103,5
	1147,9					
	1148,2	1133,9	1120,1	1120,9	1108,2	1096,6
(0 0 1)	1346,9	1338,7	1332,4	1329,8	1322,7	1315,9
	1353,3					
	1350,5	1342,3	1336,0	1333,4	1326,3	1319,5
(0 3 0)	1524,2	1507,6	1492,8	1491,2	1476,6	1462,6
	1545,0					
	1544,7	1528,1	1513,3	1511,7	1497,1	1483,1
(1 1 0)	1669,2	1649,5	1630,7	1631	1613,4	1597,0
	1660,3					
	1660,6	1640,9	1622,1	1622,4	1604,8	1588,4
(0 1 1)	1856,9	1843,4	1832,2	1829,1	1817,2	1805,6
	1864,8					
	1862,0	1848,5	1837,3	1834,2	1822,3	1810,7
(0 4 0)	2025,6	2003,6	1983,9	1981,8	1962,7	1944,4
	2058,8					
	2058,3	2036,3	2016,6	2014,5	1995,4	1977,1
(1 2 0)	2177,0	2151,9	2128,2	2128,1	2105,6	2084,5
	2172,1					
	2172,5	2147,4	2123,7	2123,6	2101,1	2080,0
(2 0 0)	2308,2	2278,9	2250,6	2252,4	2226,6	2203,1
	2288,3					
	2288,5	2259,2	2230,9	2232,7	2206,9	2183,4

Таблица 4

Колебательные уровни энергии изотопологов $^{34}\text{S}^{\text{Y}}\text{O}^{\text{Z}}\text{O}$, см^{-1}

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
(0 1 0)	511,9	506,5	501,6	501,0	496,0	491,2
	513,5					
	512,9	507,5	502,6	502,0	497,0	492,2
(0 2 0)	1017,5	1006,7	997,0	995,9	986,1	976,5
	1026,4					
	1026,7	1015,9	1006,2	1005,1	995,3	985,7
(1 0 0)	1151,8	1137,4	1123,4	1124,2	1111,4	1099,7
	1144,5					
	1144,9	1130,5	1116,5	1117,3	1104,5	1092,8
(0 0 1)	1336,4	1328,0	1321,5	1318,3	1311,1	1303,6
	1345,0					
	1340,0	1331,6	1325,1	1321,9	1314,7	1307,2
(0 3 0)	1517,8	1501,2	1486,4	1484,6	1470,1	1456,0
	1538,7					
	1538,3	1521,7	1506,9	1505,1	1490,6	1476,5
(1 1 0)	1664,0	1644,1	1625,1	1625,4	1607,6	1590,9
	1654,8					
	1655,4	1635,5	1616,5	1616,8	1599,0	1582,3
(0 1 1)	1844,4	1830,6	1819,3	1815,5	1803,4	1791,1
	1854,5					
	1849,5	1835,7	1824,4	1820,6	1808,5	1796,2
(0 4 0)	2016,9	1994,8	1975,3	1972,9	1953,8	1935,3
	2050,4					
	2049,6	2027,5	2008,0	2005,6	1986,5	1968,0
(1 2 0)	2169,8	2144,5	2120,6	2120,3	2097,7	2076,3
	2164,5					
	2165,3	2140,0	2116,1	2115,8	2093,2	2071,8
(2 0 0)	2301,6	2272,0	2243,2	2245,2	2219,1	2195,3
	2281,5					
	2281,9	2252,3	2223,5	2225,5	2199,4	2175,6

изотополога E'_V , которые можно представить в виде суммы $E'_V = E_V + \delta E_V$, где E_V — соответствующий уровень энергии основной молекулы, а δE_V — его изотопический сдвиг. В нашем расчете уровни E'_V определяются непосредственно из гамильтониана (1), (2) и функции потенциальной энергии.

По данным 2-го столбца табл. 2 можно определить поправку к уровню энергии E_V основного изотополога так, чтобы этот уровень совпадал с его экспериментальным значением (см. 3-й столбец табл. 2). Сравнение таких «исправленных» уровней с литературными данными приведены в 5-м и 8-м столбцах табл. 2 и 2-м столбце табл. 3 и 4. Можно отметить совпадение наших данных и данных [4] со средней ошибкой $1,1 \text{ см}^{-1}$. Исключением являются уровни двух колебательных состояний (0 0 1) и (0 1 1). Авторы не могут объяснить расхождение для этих уровней энергии. По-видимому, потенциальная функция, предложенная в [6], не учитывает некоторых особенностей силового поля молекулы SO_2 . В 1-й строке табл. 5 приведены результаты расчета с *ab initio* потенциалом, во 2-й — дан-

ные [18], в 3-й — оценка уровня с учетом поправки из табл. 2.

Таким образом, мы уточняем расчетные уровни изотопологов с помощью добавления разности между тем же *ab initio* расчетом уровней основного изотополога и экспериментом. Данный способ устраняет системные ошибки, связанные с *ab initio* вычислениями. Этот способ под названием «марвелизация», ранее был предложен в статье [19], и полученные уточненные уровни названы «псевдоэкспериментальными». Для изотопических модификаций рассчитанные данные улучшаются путем добавления разницы между *ab initio* расчетными и экспериментальными значениями уровней основного изотополога. Ранее подобная методика была использована нами в работе [20] для уточнения уровней энергии H_2^{15}O .

Особенностью изотопического эффекта в молекуле двуокиси серы являются весьма близкие значения уровней энергии изотопологов $^X\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^X\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $X = 32, 33, 34, 36$. Так, например, первые возбужденные уровни энергии для указанных изотопологов отличаются не более чем на 1 см^{-1} .

Таблица 5

Колебательные уровни энергии изотопологов $^{36}\text{S}^Y\text{O}^Z\text{O}$, см^{-1}

$v_1 \ v_2 \ v_3$	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{36}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
(0 1 0)	508,2	502,7	497,8	497,0	492,1	487,1
	509,5					
	509,2	503,7	498,8	498,0	493,1	488,1
(0 2 0)	1010,1	999,3	989,5	988,1	978,3	968,4
	1018,4					
	1019,3	1008,5	998,7	997,3	987,5	977,6
(1 0 0)	1146,2	1131,5	1117,0	1118,0	1104,9	1092,9
	1138,1					
	1139,3	1124,6	1110,1	1111,1	1098,0	1086,0
(0 0 1)	1317,8	1309,0	1302,3	1298,1	1290,4	1281,7
	1329,8					
	1321,4	1312,6	1305,9	1301,7	1294,0	1285,3
(0 3 0)	1506,4	1489,8	1475,1	1472,9	1458,5	1444,1
	1526,7					
	1526,9	1510,3	1495,6	1493,4	1479,0	1464,6
(1 1 0)	1654,8	1634,5	1615,0	1615,3	1597,2	1580,1
	1644,4					
	1646,2	1625,9	1606,4	1606,7	1588,6	1571,5
(0 1 1)	1822,3	1808,1	1796,5	1791,4	1778,9	1765,2
	1835,3					
	1827,4	1813,2	1801,6	1796,5	1784,0	1770,3
(0 4 0)	2001,6	1979,5	1960,1	1957,2	1938,1	1919,3
	2034,4					
	2034,3	2012,2	1992,8	1989,9	1970,8	1952,0
(1 2 0)	2157,0	2131,3	2106,8	2106,5	2083,5	2061,5
	2150,2					
	2152,5	2126,8	2102,3	2102,0	2079,0	2057,0
(2 0 0)	2290,0	2259,8	2230,1	2232,5	2205,8	2181,6
	2268,8					
	2270,3	2240,1	2210,4	2212,8	2186,1	2161,9

Примечание. В первой строке приведены результаты расчета с *ab initio* потенциалом, во второй строке — данные [18], в третьей — оценка уровня с учетом поправки.

Заключение

Простая модель квартичного силового поля, дополненная аппроксимантами Паде–Эрмита, дает вполне удовлетворительные результаты при расчетах изотопических сдвигов уровней энергии молекулы SO₂. Предложенный способ расчета, использующий ТВРШ высоких порядков, позволяет сравнительно легко рассчитать энергетические уровни любого изотополога. Сравнения колебательных уровней энергии изотопологов $^{XSY}O^Z O$ с данными работ [4] и [18] показывает их вполне удовлетворительное согласие, за исключением уровней, относящихся к состояниям (0 0 1) и (0 1 1).

Финансирование. Исследование проведено в рамках госзадания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Быков А.Д., Воронин Б.А., Дударенко А.С., Половцева Е.Р. Сдвиг колебательных полос при изотопозамещении в молекулах // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 4. С. 237–244. DOI: 10.15372/AOO20210401.
2. Goodson D.Z., Sergeev A.V. On the use of algebraic approximants to sum divergent series for Fermi resonances in vibrational spectroscopy // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 8205–8206. DOI: 10.1063/1.478722.
3. Marshall L.R., Schmidt A., Schurer A.P., Abraham N.L., Lücke L.J., Wilson R., Anchukaitis K.J., Hegerl G.C., Johnson B., Otto-Bliesner B.L., Brady E.C., Khodri M., Yoshida K. Last-millennium volcanic forcing and climate response using SO₂ emissions // Clim. Past. 2025. V. 21. P. 161–184. DOI: 10.5194/cp-21-161-2025.
4. Шарыбкина К.К., Науменко О.В. Колебательные уровни энергии изотопологов диоксида серы // Оптика атмосф. и океана. 2024. Т. 37, № 7. С. 554–562. DOI: 10.15372/AOO20240703; Sharybkina K.K., Naumenko O.V. Vibrational energy levels for sulfur dioxide isotopologues // Atmos. Ocean. Opt. 2024. V. 37, N 5. P. 593–604.
5. Быков А.Д., Воронин Б.А. Изотопический сдвиг колебательно-вращательных линий SO₂ // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 11. С. 869–873. DOI: 10.15372/AOO20231101; Bykov A.D., Voronin B.A. Isotopic shifts of vibrational-rotational lines of SO₂ // Atmos. Ocean. Opt. 2024. V. 37, N 1. P. 7–13.
6. Čížek J., Špirko V., Bludský O. On the use of divergent series in vibrational spectroscopy. Two- and three-dimensional oscillators // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 7331–7336. DOI: 10.1063/1.465714.
7. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 157 с.
8. Aliev M.R., Papousek D. Molecular Vibrational-Rotational Spectra. New York: Elsevier, 1982. 323 p.
9. Goodson D.Z. Resummation methods // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 743–761. DOI: 10.1002/wcms.92.
10. Duchko A.N., Bykov A.D. Resummation of divergent perturbation series: Application to the vibrational states of H₂CO molecule // J. Chem. Phys. 2015. V. 143, N 15. P. 154102. DOI: 10.1063/1.4933239.
11. Краснощеков С.В., Добролюбов Е.О., Сюаньхао Чан. Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсилилена // Опт. и спектроскоп. 2020. Т. 128, вып. 12. С. 1795–1805.
12. Krasnoshchekov S.V., Dobrolyubov E.O., Syzgantseva M.A., Palvelev R.V. Rigorous vibrational Fermi resonance criterion revealed: Two different approaches yield the same result // Mol. Phys. 2020. V. 118, N 11. DOI: 10.1080/00268976.2020.1743887.
13. Dobrolyubov E.O., Ikononov N.R., Knizhnerman L.A., Suetin S.P. Rational Hermite–Padé approximants vs Padé approximants // arXiv: 2306.07063v2[math.cv]. 2023.
14. Krasnoshchekov S.V., Efremov I.M., Polyakov I.V., Millionshchikov D.V. Systematic ab initio calculation of spectroscopic constants for A-reduced rotational effective Hamiltonians of asymmetric top molecules using normal ordering of cylindrical angular momentum operators // J. Chem. Phys. 2024. V. 161. P. 234105. DOI: 10.1063/5.0239949.
15. Dobrolyubov E.O., Polyakov I.V., Millionshchikov D.V., Krasnoshchekov S.V. Vibrational resonance phenomena of the OCS isotopologues studied by resummation of high-order Rayleigh–Schrödinger perturbation theory // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2024. V. 316. P. 108909. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2024.108909.
16. Сметун С.П. Асимптотические свойства полиномов Эрмита–Паде и точки Каца // Успехи математических наук. 2022. Т. 77, вып. 6(468). DOI: 10.4213/rm10083.
17. Wang M., Audi G., Kondev F.G., Huang W.J., Naimi S., Xu X. The Ame2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references // Chinese Phys. C. 2017. V. 41, N 3. P. 030003. DOI: 10.1088/1674-1137/41/3/030003.
18. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Empirical infrared line lists for the SO₂ isotopologues: $^{32/33/34/36}S^{16}O_2$ and $^{32}S^{18}O_2$ // J. Mol. Spectrosc. 2015. V. 311. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.jms.2015.01.010.
19. Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Lodi L., Tennyson J., Yurchenko S.N., Ovsyannikov R.I., Zobov N.F. ExoMol molecular line lists XIX: High-accuracy computed hot line lists for H₂¹⁸O and H₂¹⁷O // Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 2017. V. 466, N 2. P. 1363–1371. DOI: 10.1093/mnras/stw3125.
20. Voronin B.A., Tennyson J., Yurchenko S.N., Chesnokova T.Yu., Chentsov A.V., Bykov A.D., Makarova M.V., Voronina S.S., Cruz F.C. The infrared absorption spectrum of radioactive water isotopologue H₂¹⁵O // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2024. V. 311. P. 124007. DOI: 10.1016/j.saa.2024.124007.

A.D. Bykov, B.A. Voronin. Vibrational energy spectrum of SO₂ isotopologues.

The paper presents the results of calculating 10 the lowest vibrational energy levels of all 24 stable sulfur dioxide isotopologues. The calculations were performed using the *ab initio* potential energy function of the main isotopologue $^{32}S^{16}O_2$, the Rayleigh–Schrödinger perturbation theory of high orders, and the Padé–Hermite series summation method. A numerical analysis of the series was performed, which showed that the perturbation series monotonically converge, but to obtain the energy levels of some vibrational states with an error of less than 1.0 cm^{−1}, it is necessary to take into account the corrections of the 3rd–6th orders. The quadratic Padé–Hermite approximants give energy levels that coincide with high accuracy with the results of numerical diagonalization of the Hamiltonian matrix. A correction is proposed for calculating isotopic shifts, which gives a root-mean-square coincidence of 1.1 cm^{−1} with the experimental and calculated data by other authors. The calculation results can be used to solve various problems of atmospheric spectroscopy, astrophysics, geochemistry, and other fields of science related to the analysis of spectra of isotope-substituted molecules.