

УДК 539.194

Колебательные уровни энергии изотопологов диоксида серы

К.К. Шарыбкина, О.В. Науменко✉*

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

Поступила в редакцию 19.02.2024;

после доработки 09.04.2024;

принята к печати 23.05.2024

Для пяти изотопологов молекулы SO_2 : $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, получены параметры эффективного колебательного гамильтониана из подгонки к имеющимся экспериментальным данным, а также с использованием основных соотношений теории изотопозамещения. Экспериментальные колебательные уровни энергии восстанавливаются с полученными параметрами с точностью не хуже $0,025\text{ см}^{-1}$ для симметричных изотопологов. Проведено сравнение найденных колебательных уровней энергии с данными вариационного расчета, при этом исправлены квантовые числа для 93 колебательных состояний. Полученные данные могут быть полезны при идентификации и моделировании инфракрасных спектров, образованных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния изотопологов диоксида серы, а также при анализе «горячих» спектров.

Ключевые слова: диоксид серы, SO_2 , эффективный гамильтониан, колебательная энергия, изотополог; sulfur dioxide, SO_2 , effective Hamiltonian, vibrational energy, isotopologue.

Введение

Спектроскопические методы широко применяются при изучении состава атмосферы. Для их реализации необходимы данные о параметрах спектральных линий молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов. Центры и интенсивности колебательно-вращательных переходов являются важными характеристиками, на основе которых проводится идентификация молекулярных спектров высокого разрешения. В рамках настоящей работы исследуется молекула диоксида серы, которая входит в состав атмосферы Земли (в качестве антропогенного и естественного источника загрязнения) и других планет и их спутников [1–4]. Так, например, при высоких температурах на Венере, богатой SO_2 , могут преобладать горячие полосы в спектрах, что обуславливает необходимость изучения спектров диоксида серы и его изотопологов в различных энергетических областях.

Вариационные расчеты [5], точность которых может составлять $\sim 0,2\text{ см}^{-1}$ для центров колебательно-вращательных полос, могли бы использоваться при идентификации колебательных спектров различных изотопологов диоксида серы, включая переходы на еще не исследованные уровни энергии. Однако основной недостаток таких расчетов — искажения в присвоении колебательно-вращательных

квантовых чисел. Для однозначной квантовой идентификации, а также проверки точности вариационных значений центров колебательных полос был выполнен расчет колебательных уровней энергий E_v по методу эффективного гамильтониана (ЭГ) для пяти наиболее распространенных изотопологов диоксида серы: $^{32}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (94,5; 4,2; 0,7; $\sim 0,1$; 0,3%), с использованием имеющихся экспериментальных данных.

Для основного изотополога $^{32}\text{SO}_2$ ранее в работе [6] 1990 г. методом ЭГ было выполнено моделирование 484 колебательных уровней энергии до 21600 см^{-1} , определенных на основе метода дисперсионной флуоресценции. Однако точность используемых уровней существенно хуже по сравнению с известными на данный момент новыми колебательными уровнями энергии. В работе [7] 2021 г. были также вычислены колебательные уровни энергии для $^{32}\text{SO}_2$ с помощью метода $V(2)$ алгебры Lie, но в качестве экспериментальных значений было использовано всего девять устаревших значений колебательных энергий. Для других менее распространенных изотопологов SO_2 в литературе представлен только вариационный расчет колебательных уровней [5, 8].

1. Расчет колебательных энергий изотопологов молекулы диоксида серы

Для расчета колебательных энергий молекулы SO_2 использовался эффективный колебательный гамильтониан вида [9]:

* Кристина Константиновна Шарыбкина (shk@iao.ru),
Ольга Васильевна Науменко (olga@iao.ru).

$$H = \sum_{i,j} H_{ij} |i\rangle\langle j|, \quad (1)$$

где $|i\rangle\langle j|$ — нижние и верхние колебательные состояния соответственно;

$$H_{ii} = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left(v_{\lambda}^i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda, \mu \geq \lambda} x_{\lambda\mu} \left(v_{\lambda}^i + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\mu}^i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\substack{\lambda, \mu \geq \lambda, \\ \nu \geq \mu}} y_{\lambda\mu\nu} \left(v_{\lambda}^i + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\mu}^i + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\nu}^i + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2)$$

При этом не рассматривались недиагональные члены H_{ij} гамильтониана (1), отвечающие за резонансы Дарлинг—Деннисона и Ферми, так как

не было отмечено характерных для резонансов отклонений при моделировании уровней энергии.

В моделировании участвовали экспериментальные значения колебательной энергии из последних исследований спектра поглощения диоксида серы, ссылки на которые указаны в табл. 1. Поскольку экспериментальные колебательные уровни энергии $v_1 v_2 v_3$ SO₂ отсутствуют для состояний с нечетными v_3 , их значения были заменены на расчетные. Энергии «темных» состояний, переходы на которые не наблюдались в эксперименте, были получены в литературе из подгонки к другим известным из эксперимента уровням. Эти данные не участвовали в моделировании, однако представлены в табл. 1 для сравнения.

Т а б л и ц а 1

Расчетные и экспериментальные колебательные уровни энергии изотопологов SO₂, см⁻¹

$v_1 v_2 v_3$	³² SO ₂			³⁴ SO ₂			³³ SO ₂		
	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$
0 1 0	517,8838	,8720 [11]	-12	513,5443	,5388 [23]	-6	515,6643	,6594 [30]	-5
0 2 0	1035,1289	,1265 [12]	-2	1026,4611	,4553 [24]	-6	1030,6954	,6977 [30]	2
1 0 0	1151,7239	,7120 [12]	-12	1144,5170	,4787 [24]	-38	1147,9611	,9796 [31]	19
0 0 1	1362,0625	,0600 [12]	-2	1345,0973	,0947 [24]	-3	1353,3177	,3361 [31]	18
0 3 0	1551,7356	,7291 [13]	-6	1538,7496	,7202 [25]	-29			
1 1 0	1666,3408	,3343 [14]	-7	1654,8424	,8290 [24]	-13			
0 1 1	1875,7966	,7972 [14]	1	1854,5966	,6105 [26]	14			
1 2 0	2180,3188	,3312 [14]	12						
2 0 0	2295,8203	,8081 [15]	-12	2281,5024	,4694 [27]	-33			
0 2 1	2388,8916	,9153 [14]	24	2363,4683	,5039 [26]	36			
1 0 1	2499,8582	,8701 [16]	12	2475,8369	,8283 [16]	-9	2487,5127	,4939 [31]	-19
1 3 0	2693,6584	,871* [17]	213						
0 0 2	2713,3948	,3821 [17]	-13	2679,8218	,7998 [28]	-22			
2 1 0	2807,1707	,1881 [17]	17	2788,6084	,6386 [28]	30			
1 1 1	3010,3250	,3174 [16]	-8	2982,1172	,1194 [27]	2			
1 4 0	3206,3591	,651* [17]	292						
0 1 2	3222,9788	,9726 [17]	-6						
2 2 0	3317,8821	,170* [18]	-712						
0 4 1	3413,1663	4,590* [18]	1424						
3 0 0	3432,2893	,2877 [18]	-2	3410,9561	,9754 [29]	19			
1 2 1	3520,1531	,1394 [19]	-14						
2 0 1	3629,7439	,7616 [20]	18	3598,7710	,7742 [20]	3			
1 3 1	4029,3425	,229* [21]	-114						
0 0 3	4053,9973	,0011 [21]	4						
2 1 1	4136,9434	,9349 [20]	-8						
0 1 3	4559,4316	,4339 [21]	2						
3 0 1	4751,7197	,7169 [22]	-3						
1 0 3	5164,8496	,8508 [22]	1						
$v_1 v_2 v_3$	³² S ¹⁸ O ₂			³² S ¹⁶ O ¹⁸ O					
	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$			
0 1 0	496,5941	,5999 [34]	6	507,3867	,3654 [34]	-21			
1 0 0	1101,1508	,1657 [35]	15	1123,8616	,9303 [40]	69			
0 0 1	1318,5509	,5482 [35]	-3	1342,7927	,8121 [40]	19			
1 1 0	1594,7457	,7616 [32]	16	1628,1150	,1869 [36]	72			
0 1 1	1811,2592	,2610 [32]	2	1846,1611	,1495 [36]	-12			
2 0 0	2195,3247	,3144 [37]	-10	2240,4214	,3512 [39]	-70			
0 2 1				2348,9163	,9088 [38]	-7			
1 0 1	2407,0527	,0716 [37]	19	2454,0022	,0257 [39]	24			
0 0 2	2626,8809	,8805 [37]	0	2674,7832	,7833 [39]	0			
2 1 0	2685,9199	,9161 [33]	-4						
1 1 1	2896,7617	,7429 [33]	-19	2954,2378	,2143 [38]	-24			

Примечание. $\Delta = E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$; звездочкой обозначены «темные» состояния, в $E_{\text{эксп}}$ указана часть, отличная от $E_{\text{расч}}$.

1.1. Основной изотополог $^{32}\text{SO}_2$

Для основного изотополога в процессе подгонки к 23 экспериментальным значениям колебательной энергии определены 11 параметров, включая гармонические частоты ω_i , ангармонические константы $x_{\lambda\mu}$, а также параметры y_{113} , y_{133} , связывающие возбуждение колебаний ν_1 и ν_3 (табл. 2).

Среднеквадратичное отклонение (СКО) составило $1,45 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. В табл. 1 и 3 приведены сравнения расчетных колебательных энергий молекулы $^{32}\text{SO}_2$ с экспериментальными данными и вариационным расчетом [5] соответственно. На рисунке также показаны отклонения вариационных значений колебательных энергий от полученных в настоящей работе.

Таблица 2
Спектроскопические постоянные для изотопических модификаций молекулы SO_2 , см^{-1}

Параметр	$^{32}\text{SO}_2$	$^{34}\text{SO}_2$	$^{33}\text{SO}_2$	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
ω_1	1167,922(32)	1160,519(10)	1164,016(18)	1115,9298(96)	1139,032(46)
ω_2	522,231(21)	517,8040(56)	519,966(10)	500,6250(80)	511,575(27)
ω_3	1381,878(27)	1364,424(14)	1372,839(18)	1337,0830(10)	1361,974(162)
x_{11}	-3,7432(81)	-3,6972	-3,7195	-3,4253	-3,5842
x_{12}	-3,2669(62)	-3,2189	-3,2422	-2,9993	-3,1331
x_{13}	-13,951(36)	-13,796(13)	-13,786	-12,674(13)	-12,676(61)
x_{22}	-0,3193(50)	-0,3138	-0,3165	-0,2941	-0,3067
x_{23}	-4,1499(55)	-4,0450	-4,0958	-3,8859	-4,0180
x_{33}	-5,4412(66)	-5,2595	-5,3475	-5,1797	-5,473(52)
y_{113}	-0,1411(70)	-0,1370	-0,1390	-0,1259	-0,1334
y_{133}	0,1524(64)	0,1464	0,1493	0,1388	0,1456
n_e	23	15	5	10	10
σ , см^{-1}	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$

Примечание. $\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_e} (E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}})^2 / (n_e - n_k)}$, где n_e — количество уровней

энергии; n_k — количество параметров. В скобках приведены 68%-е доверительные интервалы.

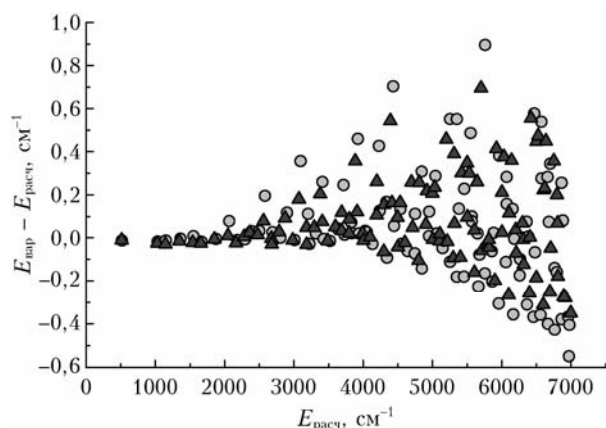
Таблица 3
Рассчитанные по методу ЭГ и вариационные [5, 8] колебательные уровни энергии изотопологов молекулы SO_2 , см^{-1}

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$^{32}\text{SO}_2$			$^{34}\text{SO}_2$			$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$^{32}\text{SO}_2$			$^{34}\text{SO}_2$		
	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{вар}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{вар}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$		$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{вар}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{вар}}$	$\Delta \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0 1 0	517,884	7,872	-12	513,544	3,533	-11	2 3 1	5149,428	9,380	-47	5106,072	6,057	-14
0 2 0	1035,129	5,112	-17	1026,461	6,435	-25	1 0 3	5164,850	4,837	-13	5108,238	8,255	18
1 0 0	1151,724	1,711	-12	1144,517	4,488	-29	0 5 2	5254,928	5,478	551	5200,815	1,272	457
0 0 1	1362,062	2,058	-4	1345,097	5,082	-15	3 1 1	5255,652	5,541	-111	5213,742	3,725	-17
0 3 0	1551,736	1,744	9	1538,750	8,727	-22	2 6 0	5354,340	4,891	551	5314,724	5,113	389
1 1 0	1666,341	6,322	-18	1654,842	4,817	-25	1 3 2	5354,602	4,420	-181	5301,899	1,805	-94
0 1 1	1875,797	5,791	-5	1854,597	4,590	-6	0 0 4	5383,869	4,004	135	5318,153	8,219	66
0 4 0	2067,703	7,781	78	2050,411	0,420	10	2 1 2	5456,597	6,416	-180	5405,269	5,177	-91
1 2 0	2180,319	0,307	-11	2164,540	4,517	-23	3 4 0	5460,789	1,016	228	5422,739	3,040	301
2 0 0	2295,820	5,814	-6	2281,502	1,507	5	1 6 1	5553,079	3,564	486	5504,103	4,449	347
0 2 1	2388,892	8,922	31	2363,468	3,492	24	0 3 3	5568,384	8,483	100	5506,519	6,614	96
1 0 1	2499,858	9,890	32	2475,837	5,850	13	4 2 0	5570,124	0,200	77	5533,588	3,887	300
0 5 0	2583,032	3,227	195	2561,444	1,521	78	2 4 1	5654,711	4,730	20	5607,250	7,286	36
1 3 0	2693,658	3,685	27	2673,610	3,607	-2	1 1 3	5667,017	6,790	-226	5606,428	6,267	-161
0 0 2	2713,395	3,386	-9	2679,822	9,792	-30	5 0 0	5682,345	2,267	-78	5647,269	7,529	260
2 1 0	2807,171	7,171	1	2788,608	8,636	28	3 2 1	5758,946	8,781	-165	5712,957	2,897	-59
0 3 1	2901,348	1,465	117	2871,712	1,803	92	0 6 2	5761,318	2,211	894	5703,131	3,824	694
1 1 1	3010,325	0,314	-10	2982,117	2,105	-11	1 4 2	5859,002	8,939	-62	5802,251	2,216	-34
0 6 0	3097,723	8,078	356	3071,849	2,028	180	4 0 1	5865,786	5,583	-203	5821,222	1,176	-45
1 4 0	3206,359	6,470	112	3182,052	2,101	49	0 1 4	5885,154	5,177	23	5815,517	5,508	-8
0 1 2	3222,979	2,951	-28	3185,276	5,244	-31	2 2 2	5959,008	8,702	-305	5903,658	3,459	-199
2 2 0	3317,882	7,902	20	3295,087	5,135	48	3 5 0	5966,316	6,697	381	5924,116	4,529	414
0 4 1	3413,166	3,426	260	3379,328	9,530	203	3 0 2	6061,334	1,222	-112	6007,348	7,373	25
3 0 0	3432,289	2,283	-5	3410,956	1,030	75	0 4 3	6071,901	2,184	283	6006,044	6,255	211
1 2 1	3520,153	0,138	-14	3487,771	7,756	-14	4 3 0	6073,662	3,820	158	6033,001	3,376	376
2 0 1	3629,744	9,787	44	3598,771	8,822	52	2 5 1	6159,356	9,490	134	6107,800	7,914	114
1 5 0	3718,421	8,666	245	3689,866	9,982	117	1 2 3	6168,545	8,188	-356	6103,991	3,724	-266

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0 2 2	3731,924	1,938	14	3690,103	0,135	33	5 1 0	6183,894	3,889	-4	6144,719	5,077	359
2 3 0	3827,954	8,025	72	3797,077	7,098	22	3 3 1	6261,602	1,427	-174	6211,544	1,472	-71
1 0 2	3837,567	7,589	22	3800,938	1,024	87	2 0 3	6267,229	7,131	-98	6203,947	3,983	37
0 5 1	3924,345	4,803	459	3886,315	6,671	356	1 5 2	6362,765	2,839	75	6301,976	2,043	68
3 1 0	3940,372	0,392	20	3914,844	4,963	120	4 1 1	6366,452	6,142	-310	6317,846	7,722	-124
1 3 1	4029,343	9,374	32	3992,795	2,815	21	0 2 4	6385,799	5,805	7	6312,253	2,245	-8
0 0 3	4053,997	4,024	27	4004,174	4,162	-12	2 3 2	6460,780	0,413	-367	6401,418	1,161	-257
2 1 1	4136,943	6,915	-28	4101,832	1,835	4	3 6 0	6471,206	1,782	577	6424,864	5,418	554
1 6 0	4229,845	0,270	426	4194,302	4,407	106	1 0 4	6481,709	1,641	-67	6409,318	9,321	3
0 3 2	4240,230	0,355	125	4197,053	7,313	261	3 1 2	6561,116	0,758	-358	6503,146	2,959	-186
2 4 0	4337,388	7,554	167	4299,312	9,248	-64	0 5 3	6574,780	5,318	538	6504,943	5,388	446
1 1 2	4343,884	3,792	-92	4306,162	6,315	154	4 4 0	6576,562	6,838	276	6531,786	2,259	474
0 6 1	4434,886	5,588	703	4392,677	3,219	543	2 6 1	6663,364	3,646	283	6607,723	7,944	222
3 2 0	4447,816	7,872	56	4418,104	8,265	162	1 3 3	6669,436	9,035	-400	6600,925	0,614	-311
1 4 1	4537,894	8,026	133	4497,191	7,286	95	5 2 0	6684,803	4,876	74	6641,541	1,989	448
0 1 3	4559,432	9,402	-29	4505,583	5,541	-42	0 0 5	6703,013	3,357	344	6621,759	1,990	231
4 0 0	4561,131	1,104	-27	4532,878	3,041	163	3 4 1	6763,618	3,477	-140	6709,502	9,453	-49
2 2 1	4643,505	3,443	-61	4604,266	4,244	-22	2 1 3	6766,129	5,701	-427	6698,918	8,666	-252
0 4 2	4747,898	8,203	-72	4697,872	8,129	258	6 0 0	6795,930	5,769	-160	6754,129	4,485	357
3 0 1	4751,720	1,699	112	4713,899	3,947	48	1 6 2	6865,889	6,143	255	6801,072	1,272	200
2 5 0	4846,183	6,490	308	4810,756	1,012	256	4 2 1	6866,478	6,099	-378	6813,841	3,661	-180
1 2 2	4849,562	9,420	-142	4800,920	0,815	-105	0 3 4	6885,806	5,885	80	6808,362	8,430	68
2 0 2	4953,546	3,554	9	4906,253	6,314	62	2 4 2	6961,914	1,546	-367	6898,552	8,279	-272
3 3 0	4954,622	4,743	122	4920,735	0,953	218	5 0 1	6971,941	1,392	-549	6920,739	0,460	-278
1 5 1	5045,806	6,092	287	5000,961	1,168	207	1 1 4	6979,726	9,321	-405	6903,464	3,188	-275
0 2 3	5064,227	4,221	-5	5006,365	6,356	-8	3 2 2				6998,315	7,966	-349
4 1 0	5065,947	5,968	21	5033,547	3,781	234							
$v_1 v_2 v_3$	$^{33}\text{SO}_2$			$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$			$v_1 v_2 v_3$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$					
0 1 0	515,664	5,655	-8	496,594	6,605	12	0 1 0	507,387	7,368	-19			
0 2 0	1030,695	0,680	-14	992,600	2,658	58	0 2 0	1014,160	4,146	-14			
1 0 0	1147,961	7,98	22	1101,151	1,137	-13	1 0 0	1123,862	3,912	51			
0 0 1	1353,318	3,327	9	1318,551	8,519	-31	0 0 1	1342,793	2,794	1			
0 3 0	1545,094	5,095	2	1488,018	8,176	159	0 3 0	1520,320	0,353	34			
1 1 0	1660,383	0,407	25	1594,746	4,746	0	1 1 0	1628,115	8,172	58			
0 1 1	1864,886	4,901	16	1811,259	1,236	-22	0 1 1	1846,161	6,132	-29			
0 4 0	2058,859	8,913	55	1982,847	3,172	326	0 4 0	2025,866	6,003	137			
1 2 0	2172,172	2,203	32	2087,752	7,804*	53	1 2 0	2131,755	1,845	90			
2 0 0	2288,344	8,430	87	2195,325	5,261	-64	2 0 0	2240,421	0,325	-95			
0 2 1	2375,821	5,872	52	2303,379	3,427	48	0 2 1	2348,916	8,907	-9			
1 0 1	2487,513	7,512	0	2407,053	7,043	-9	1 0 1	2454,002	4,018	16			
0 5 0	2571,991	2,140	149	2477,088	7,651	564	0 5 0	2530,798	1,099	301			
1 3 0	2683,328	3,392*	64	2580,170	0,331*	162	1 3 0	2634,781	4,949*	169			
0 0 2	2696,089	6,110	22	2626,881	6,856	-25	0 0 2	2674,783	4,779*	-4			
2 1 0	2797,524	7,628	104	2685,920	5,876*	-43	2 1 0	2741,542	1,480*	-61			
0 3 1	2886,124	6,254	130	2794,911	5,103	192	0 3 1	2851,058	1,131	73			
1 1 1	2995,839	5,808	-30	2896,762	6,720	-41	1 1 1	2954,238	4,201	-36			
0 6 0	3084,490	4,772	282	2970,740	1,611	872	0 6 0	3035,117	5,639	522			
1 4 0	3193,851	3,985*	134	3072,000	2,339*	340	1 4 0	3137,194	7,498*	305			
0 1 2	3203,562	3,576	15	3115,703	5,666	-36	0 1 2	3174,134	4,068*	-66			
2 2 0	3306,070	6,198*	128	3175,927	5,942*	15	2 2 0	3242,048	2,048*	0			
0 4 1	3395,793	6,052	259	3285,854	6,270	417	0 4 1	3352,586	2,810	225			
3 0 0	3421,149	1,315	167	3282,522	2,345	-176	3 0 0	3349,679	9,173	-506			
1 2 1	3503,532	3,501	-30	3385,882	5,872*	-9	1 2 1	3453,860	3,822*	-37			
2 0 1	3613,852	3,835	-17	3488,326	8,278	-48	2 0 1	3557,643	7,563	-80			
1 5 0	3703,741	3,987*	246	3563,242	3,833	591	1 5 0	3638,994	9,497*	504			
0 2 2	3710,401	0,462	62	3603,937	3,973	37	0 2 2	3672,871	2,817*	-53			
2 3 0	3813,984	4,158*	175	3665,346	5,475*	130	2 3 0	3741,942	2,047*	106			
1 0 2	3816,817	6,754	-63	3703,012	2,967	-45	1 0 2	3773,632	3,411*	-220			
0 5 1	3904,829	5,265	437	3776,209	6,929	720	0 5 1	3853,500	3,944	445			
3 1 0	3927,086	7,291*	206	3770,118	9,972*	-145	3 1 0	3847,666	7,227*	-439			
1 3 1	4010,593	0,604*	11	3874,415	4,510*	96	1 3 1	3952,868	2,892*	25			
0 0 3	4028,315	8,383	68	3924,991	4,990	-1	0 0 3	3995,973	5,982*	10			
2 1 1	4118,936	8,863	-73	3975,035	4,931*	-104	2 1 1	4054,745	4,605*	-139			
1 6 0	4212,998	3,395*	398	4053,896	4,813	917	1 6 0	4140,180	0,944*	764			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0 3 2	4216,608	6,776	169	4091,583	1,783	200	0 3 2	4170,994	1,033*	39			
1 1 2	4321,047	0,883	-163	4188,834	8,686	-147	1 1 2	4269,850	9,491*	-359			
2 4 0	4321,266	1,527*	262	4154,177	4,489*	313	2 4 0	4241,222	1,490	269			
3 2 0	4432,391	2,638*	247	4257,126	7,047*	-78	3 2 0	4345,040	4,692*	-348			
1 4 1	4517,020	7,121*	101	4362,359	2,639*	280	1 4 1	4451,263	0,389*	-874			
0 6 1	4413,232	3,967	735	4265,976	7,071	1095	0 6 1	4353,801	4,525	724			
0 1 3	4531,692	1,719	28	4409,927	9,877	-49	0 1 3	4491,305	1,206*	-99			
4 0 0	4546,376	6,622	247	4362,743	2,374	-368	4 0 0	4451,634	1,417*	-217			
2 2 1	4623,387	3,287*	-99	4461,156	1,057*	-99	2 2 1	4551,234	1,084*	-150			
0 4 2	4722,181	2,556	375	4578,640	9,096	456	0 4 2	4668,504	8,716*	212			
3 0 1	4732,334	2,243	-90	4562,371	2,184	-187	3 0 1	4653,715	3,376	-338			
1 2 2	4824,645	4,440	-205	4674,069	3,904*	-165	1 2 2	4765,453	5,031*	-421			
2 5 0	4827,913	8,297*	384	4642,419	2,990	571	2 5 0	4739,888	0,383	495			
2 0 2	4929,411	9,236	-175	4771,662	1,530	-132	2 0 2	4864,645	4,160*	-485			
3 3 0	4937,063	7,373*	310	4743,546	3,588*	42	3 3 0	4841,799	1,586	-212			
1 5 1	5022,813	3,050*	238	4849,715	0,258	543	1 5 1	4949,044	9,395*	351			
0 2 3	5034,435	4,494	59	4894,275	4,279	5	0 2 3	4986,024	5,909*	-115			
4 1 0	5049,071	9,380*	310	4847,339	7,018*	-320	4 1 0	4946,488	5,345	-1142			
2 3 1	5127,204	7,119*	-84	4946,689	6,667*	-22	2 3 1	5047,109	7,009*	-99			
1 0 3	5135,875	5,725	-150	4989,028	8,872	-156	1 0 3	5082,751	2,131*	-619			
0 5 2	5227,122	7,668	547	5065,109	5,907	798	0 5 2	5165,400	5,860	460			
3 1 1	5234,176	4,011*	-164	5046,081	5,823*	-258	3 1 1	5147,684	7,288*	-396			
1 3 2	5327,609	7,419*	-190	5158,715	8,623*	-91	1 3 2	5260,444	0,038*	-406			
2 6 0	5333,927	4,475*	549	5130,073	0,977	904	2 6 0	5237,940	8,723	783			
0 0 4	5349,996	0,177	182	5212,880	2,918	39	0 0 4	5306,360	6,444*	84			
2 1 2	5430,399	0,057	-342	5254,485	4,192*	-292	2 1 2	5357,729	7,058*	-670			
3 4 0	5441,101	1,508*	407	5229,377	9,607	230	3 4 0	5337,946	7,921	-24			
0 3 3	5536,546	6,709	164	5378,035	8,197	163	0 3 3	5480,129	0,091*	-38			
4 2 0	5551,134	1,506*	372	5331,349	1,106*	-243	4 2 0	5440,729	9,710	-1018			
2 4 1	5630,390	0,361*	-29	5431,635	1,765*	130	2 4 1	5542,371	2,386	15			
1 1 3	5636,009	5,671	-337	5470,965	0,606	-359	1 1 3	5574,951	4,081*	-870			
5 0 0	5664,024	4,342	318	5435,987	5,340	-647	5 0 0	5546,288	3,902	-2385			
0 6 2	5731,429	2,244	815	5550,990	2,207	1217	0 6 2	5661,684	2,455	771			
3 2 1	5735,384	5,175*	-209	5529,204	8,932*	-271	3 2 1	5641,040	0,633*	-407			
1 4 2	5829,940	9,821*	-118	5642,774	2,845	71	1 4 2	5754,820	4,509	-310			
4 0 1	5842,961	2,693	-267	5629,186	8,726	-459	4 0 1	5742,217	1,413	-804			
0 1 4	5849,277	9,370	93	5693,930	3,867	-63	0 1 4	5797,675	7,588*	-87			
2 2 2	5930,753	0,298*	-454	5736,721	6,351*	-369	2 2 2	5850,199	9,417	-781			
3 5 0	5944,507	5,035*	528	5714,620	5,110*	490	3 5 0	5833,479	3,703*	224			
3 0 2				5832,831	2,494	-337	3 0 2						
0 4 3				5861,207	1,629	422	0 4 3						
2 5 1				5915,991	6,351*	360	2 5 1						
1 2 3				5952,314	1,858*	-455	1 2 3						

Примечание. $\Delta = E_{\text{вар}} - E_{\text{расч}}$, в $E_{\text{вар}}$ указана часть, отличная от $E_{\text{расч}}$. Звездочкой отмечены уровни с неверной идентификацией в вариационном расчете.



Отклонения вариационных колебательных уровней энергии [5] от рассчитанных по методу ЭГ для $^{32}\text{SO}_2$ (кружки) и $^{34}\text{SO}_2$ (треугольники)

Как отмечалось и ранее, при моделировании колебательных энергий с использованием выражения (1) наибольшая ошибка предсказания наблюдается для состояний с высоким возбуждением изгибного колебания. СКО между настоящим расчетом и вариационными данными составило $0,193 \text{ см}^{-1}$ для 99 уровней с энергией не выше 7000 см^{-1} при максимальном отклонении $0,486 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что семь уровней с наибольшими отклонениями $0,5 \text{ см}^{-1}$ и выше от вариационного расчета (в основном это уровни с высоким возбуждением изгибного колебания) были исключены из рассмотрения. Сравнение предсказанных значений колебательных энергий в обоих расчетах свидетельствует об их согласованности и высокой точности, тогда как данные работ [6, 7] отличаются от настоящего расчета на величины до десятков см^{-1} .

1.2. Редкие изотопологи: $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

В случае редких изотопологов диоксида серы экспериментальных данных недостаточно для определения ангармонических параметров $x_{\lambda\mu}$, $y_{\lambda\mu\nu}$, значимых для адекватного расчета колебательных энергий. Поэтому для расчета колебательных энергий изотопологов были использованы изотопические соотношения для ангармонических констант молекулы типа XY_2 (C_{2v}) из [10]:

$$x'_{\lambda\mu} = A_{\lambda\lambda}^{1/2} A_{\mu\mu}^{1/2} x_{\lambda\mu} + \Delta x_{\lambda\mu}, \quad (3)$$

$$y'_{\lambda\mu\nu} = A_{\lambda\lambda}^{1/2} A_{\mu\mu}^{1/2} A_{\nu\nu}^{1/2} y_{\lambda\mu\nu} + \Delta y_{\lambda\mu\nu}, \quad (4)$$

где величины со штрихом относятся к изотопозамещенной молекуле, без штриха — к основному изотопологу. Вид элементов $A_{\lambda\mu}$, включающих в себя характеристики молекулы, представлен в [10]. Поправки $\Delta x_{\lambda\mu}$, $\Delta y_{\lambda\mu\nu}$ становятся несущественными в случае симметричного изотопозамещения, поэтому не учитываются при расчете.

Для всех рассмотренных редких изотопологов гармонические частоты ω_i определялись из подгонки к экспериментальным данным, тогда как ангармонические параметры $x_{\lambda\mu}$, $y_{\lambda\mu\nu}$, кроме самого большого x_{13} , были фиксированы их начальными значениями, полученными по формулам (3) и (4). Результирующие значения параметров изотопологов приведены в табл. 2. На рисунке показаны отклонения вариационных значений колебательных энергий от настоящего расчета для изотополога $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Использование изотопических соотношений позволило существенно уменьшить число варьируемых параметров, при этом точность расчета колебательных энергий симметричных изотопологов оказалась не хуже $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2), что сравнимо с точностью расчета колебательных энергий основного изотополога — $1,45 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Для расчета колебательных энергий изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ так же, как и в случае симметричных изотопологов, использовался набор параметров $x_{\lambda\mu}$, $y_{\lambda\mu\nu}$, пересчитанный из параметров $^{32}\text{SO}_2$ по формулам (3), (4). Видимо, по этой причине при моделировании 10 экспериментальных уровней изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ получено существенно большее СКО $5,82 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Расчетные колебательные энергии редких изотопологов SO_2 приведены в табл. 3 в сравнении с соответствующими вариационными оценками [8].

2. Приписывание колебательных квантовых чисел расчетным значениям колебательных энергий

Для многих приложений, таких как моделирование и идентификация молекулярных спектров высокого разрешения, расчеты полуширин спектральных линий, существенным является адекватное присвоение колебательных квантовых чисел

расчетным или экспериментальным колебательным энергиям. Вместе с тем колебательные квантовые числа v_1 , v_2 , v_3 , в отличие от вращательного квантового числа J , не являются «хорошими», т.е. существует определенный произвол при их определении. Однако имеются методы, которые позволяют определять объективные колебательные квантовые числа для ряда состояний. В частности, в рамках метода ЭГ решение колебательной задачи дает однозначную колебательную идентификацию в случае слабых ангармонических резонансных взаимодействий либо их отсутствия, что реализуется для молекулы $^{32}\text{SO}_2$ по крайней мере для рассмотренного интервала энергий 0–7000 см^{-1} .

Полученный в работе список расчетных колебательных энергий сравнивался с данными из вариационных расчетов [8] с целью проверить и исправить колебательное отнесение. Поскольку оба расчета хорошо согласуются друг с другом (см. табл. 3), для уверенного сопоставления уровней достаточно было учесть симметрию и близость колебательных энергий. Всего колебательные квантовые числа были исправлены для 93 состояний изотопологов $^{33}\text{SO}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. В табл. 4 для примера приведены оригинальные и исправленные колебательные квантовые числа для ряда состояний редких изотопологов.

Таблица 4

Колебательные уровни энергии из вариационного расчета с неверной идентификацией для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, см^{-1} (пример)

$v_1 v_2 v_3$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$		$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$		$^{33}\text{SO}_2$	
	$E_{\text{расч}}$	$v_1 v_2 v_3$ (вар.)	$E_{\text{расч}}$	$v_1 v_2 v_3$ (вар.)	$E_{\text{расч}}$	$v_1 v_2 v_3$ (вар.)
1 2 0			2087,752	0 3 0		
1 3 0	2634,781	0 4 0	2580,170	0 4 0	2683,328	0 4 0
0 0 2	2674,783	0 0 3				
2 1 0	2741,542	1 2 0	2685,920	1 2 0		
1 4 0	3137,194	0 5 0	3072,000	0 5 0	3193,851	0 5 0
0 1 2	3174,134	0 1 3				
2 2 0	3242,048	1 3 0	3175,927	1 3 0	3306,070	1 3 0
1 2 1	3453,860	0 3 1	3385,882	0 3 1		
1 5 0	3638,994	0 6 0			3703,741	0 6 0
0 2 2	3672,871	0 2 3				
2 3 0	3741,942	1 4 0	3665,346	1 4 0	3813,984	1 4 0
1 0 2	3773,632	1 0 3				
3 1 0	3847,666	2 2 0	3770,118	2 2 0	3927,086	2 2 0
1 3 1	3952,868	0 4 1	3874,415	0 4 1	4010,593	0 4 1
0 0 3	3995,973	0 0 2				
2 1 1	4054,745	1 2 1	3975,035	1 2 1		
1 6 0	4140,180	0 7 0			4212,998	0 7 0
0 3 2	4170,994	0 3 3				
2 4 0	4241,222	1 5 0	4154,177	1 5 0	4321,266	1 5 0
1 1 2	4269,850	1 1 3				
3 2 0	4345,040	2 3 0	4257,126	2 3 0	4432,391	2 3 0
1 4 1	4451,263	4 0 0	4362,359	0 5 1	4517,020	0 5 1
4 0 0	4451,634	0 5 1				
0 1 3	4491,305	0 1 2				
2 2 1	4551,234	1 3 1	4461,156	1 3 1	4623,387	1 3 1

Заключение

Методом эффективного гамильтониана выполнен расчет колебательных энергий пяти наиболее распространенных изотопологов молекулы сернистого газа: до энергий 7000 см^{-1} для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и до энергий 6000 см^{-1} для более редких изотопологов $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. При моделировании колебательных энергий редких изотопологов ангармонические постоянные были по большей части фиксированы к их значениям для основной изотопной модификации, скорректированным в соответствии с теорией изотопозамещения. Это позволило существенно уменьшить число варьируемых параметров фактически без потери точности расчета. Полученные параметры колебательного гамильтониана воспроизводят экспериментальные уровни энергии с точностью не хуже $2,52 \cdot 10^{-2}\text{ см}^{-1}$ для симметричных изотопологов.

Сравнение полученных значений колебательных энергий изотопологов SO_2 с вариационными данными показало хорошее согласие обоих расчетов: СКО составило от $0,18$ до $0,24\text{ см}^{-1}$ для симметричных изотопических модификаций и $0,35\text{ см}^{-1}$ для изотополога $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ при условии исключения 3–10% уровней с наибольшими отклонениями. Ошибка предсказания колебательных уровней энергии для $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне $5000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$, рассчитанная по формулам метода наименьших квадратов, составила $0,014\text{--}0,180\text{ см}^{-1}$, что сопоставимо с отклонениями нашего расчета от вариационных данных.

В процессе сравнения с вариационным расчетом [8] были также исправлены колебательные квантовые числа для 93 уровней энергии изотопологов $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ из 229 рассмотренных. Отметим также, что два известных из литературы расчета колебательных энергий $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [6, 7] являются существенно менее точными по сравнению с выполненным в настоящей работе и вариационными оценками [5]. Максимальные отклонения данных [6, 7] от нашего расчета достигают 75 см^{-1} .

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Smale D., Hannigan J.W., Lad S., Murphy M., McGaw J., Robinson J. Opportunistic observations of Mount Erebus volcanic plume HCl, HF, and SO_2 by high resolution solar occultation mid infra-red spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2023. V. 307. P. 108665. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108665.
2. Halevy I., Zuber M.T., Schrag D.P. A sulfur dioxide climate feedback on early Mars // Science. 2007. V. 318, N 5858. P. 1903–1907. DOI: 10.1126/science.1147039.
3. Feaga L.M., McGrath M., Feldman P.D. Io's dayside SO_2 atmosphere // Icarus. 2009. V. 201, N 2. P. 570–584. DOI: 10.1016/j.icarus.2009.01.029.
4. Mahieux A., Robert S., Mills F.P., Jessup K.L., Trompet L., Aoki S., Piccialli A., Peralta J., Vandaele A.C. Update on SO_2 , detection of OCS, CS, CS_2 , and SO_3 , and upper limits of H_2S and HOCl in the Venus mesosphere using SOIR on board Venus Express // Icarus. 2023. V. 399. P. 115556. DOI: 10.1016/j.icarus.2023.115556.
5. 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 см^{-1} // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 114311. DOI: 10.1063/1.4868327.
6. Yamanouchi K., Takeuchi S., Tsuchiya S. Vibrational level structure of highly excited SO_2 in the electronic ground state. II. Vibrational assignment by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy // J. Chem. Phys. 1990. V. 92, N 7. P. 4044–4054. DOI: 10.1063/1.457766.
7. Ballaa M.R., Venigallab S., Jaliparthi V. Calculation of vibrational frequencies of sulfur dioxide by Lie algebraic framework // Acta Phys. Pol. A. 2021. V. 140, N 3. P. 138–140. DOI: 10.12693/APhysPolA.140.138.
8. Huang X. Ames Molecular Spectroscopic Data For Astrophysical And Atmospheric Studies. URL: <http://huang.seti.org/> (last access: 19.01.2024).
9. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. The vibrational analysis of H_2O // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 99. P. 221–227. DOI: 10.1016/0022-2852(83)90305-3.
10. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 157 с.
11. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Quack M. Extended analysis of the high resolution FTIR spectrum of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ in the region of the ν_2 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.
12. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Horneman V.-M. Re-analysis of the (100), (001), and (020) rotational structure of SO_2 on the basis of high resolution FTIR spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 220–232. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.04.011.
13. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Berezkin K.B., Horneman V.-M., Sydow C., Maul C., Baurecker S. First high resolution analysis of the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 202. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.07.012.
14. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Bolutova I.B., Leroy C., Horneman V.-M., Alanko S. High resolution study of the $\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ “hot” bands and ro-vibrational re-analysis of the $\nu_1 + \nu_2/\nu_2 + \nu_3/3\nu_2$ polyad of the $^{32}\text{SO}_2$ molecule // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 486–512. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.09.013.
15. Lafferty W.J., Flaud J.-M., Guelachvili G. Analysis of the $2\nu_1$ band system of SO_2 // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 188. P. 106–107. DOI: 10.1006/jmsp.1997.7493.
16. Lafferty W.J., Pine A.S., Hilpert G., Sams R.L., Flaud J.-M. The $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ band systems of SO_2 : Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176. P. 280–286. DOI: 10.1006/jmsp.1996.0088.
17. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Bolutova I.B., Konov I.A., Horneman V.-M., Leroy C. High

- resolution analysis of the SO₂ spectrum in the 2600–2900 region: $2\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2$ bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 500–517. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.01.006.
18. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Horneman V.-M., Alanko S., Gromova O.V. High resolution study of the $3\nu_1$ band of SO₂ // J. Mol. Spectrosc. 2009. V. 255. P. 111–121. DOI: 10.1016/j.jms.2009.03.009.
 19. Василенко И.А., Науменко О.В., Хорнеман В.-М. Экспертный список линий поглощения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне 0–4200 см⁻¹ // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 1. С. 5–11. DOI: 10.15372/AOO20230101; Vasilenko I.A., Naumenko O.V., Horneman V.-M. Expert list of absorption lines of the $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ molecule in the 0–4200 cm⁻¹ spectral region // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 3. P. 199–206.
 20. Sharybkina K.K., Vasilenko I.A., Naumenko O.V., Horneman V.-M. Fourier transform absorption spectrum of SO₂ in 3500–3700 cm⁻¹ spectral region // XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023: Abstracts of Reports. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2023. 160 с.
 21. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Alanko S., Horneman V.-M., Leroy C. Analysis of highly excited “hot” bands in the SO₂ molecule: $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1253–1261. DOI: 10.1080/00268970903468297.
 22. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Alanko S., Horneman V.-M., Gromova O.V., Leroy C. On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of SO₂ // J. Mol. Spectrosc. 2009. V. 257. P. 137–156. DOI: 10.1016/j.jms.2009.07.005.
 23. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Ziatkova A.G., Quack M., Mellau G.Ch., Sydow C., Bauerecker S. First line strength analysis of $^{34}\text{SO}_2$ in the ν_2 region: Isotopic relations for the dipole moment parameters // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 229. P. 166–178. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.11.031.
 24. Lafferty W.J., Flaud J.-M., Sams R.L., Ngom E.H.A. High resolution analysis of the rotational levels of the (000), (010), (100), (001), (020), (110), and (011) vibrational states of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 252. P. 72–76. DOI: 10.1016/j.jms.2008.06.013.
 25. Lafferty W.J., Flaud J.-M., Sams R.L., Ngom E.H.A. $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ high resolution analysis of the (030), (101), (111), (002), and (201) vibrational states; determination of equilibrium rotational constants for sulfur dioxide and anharmonic vibrational constants // J. Mol. Spectrosc. 2009. V. 253. P. 51–54. DOI: 10.1016/j.jms.2008.09.006.
 26. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. High resolution FTIR study of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$: Re-analysis of the bands $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, and first analysis of the hot band $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 319. P. 17–25. DOI: 10.1016/j.jms.2015.11.003.
 27. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. High resolution FTIR study of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$: The bands $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, and $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 169. P. 49–57. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.09.015.
 28. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. High resolution FTIR study of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$: The bands $2\nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, and $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ // J. Mol. Spectrosc. 2015. V. 318. P. 26–33. DOI: 10.1016/j.jms.2015.09.009.
 29. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker S. First high resolution analysis of the $3\nu_1$ band of $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 319. P. 50–54. DOI: 10.1016/j.jms.2015.11.002.
 30. Blake T.A., Flaud J.-M., Lafferty W.J. First analysis of the rotationally-resolved ν_2 and $2\nu_2 - \nu_2$ bands of sulfur dioxide, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$ // J. Mol. Spectrosc. 2017. V. 333. P. 19–22. DOI: 10.1016/j.jms.2016.12.011.
 31. Flaud J.-M., Blake T.A., Lafferty W.J. First high-resolution analysis of the ν_1 , ν_3 , and $\nu_1 + \nu_3$ bands of sulphur dioxide $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$ // J. Mol. Phys. 2017. V. 115. P. 447–453. DOI: 10.1080/00268976.2016.1269966.
 32. 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^{18}O_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 179. P. 187–197. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.03.038.
 33. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Morzhikova Yu.B., Maul C., Sydow C., Bauerecker S. Study of highly excited ro-vibrational states of S^{18}O_2 from “hot” transitions: The bands $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$, and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 196. P. 159–164. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.04.004.
 34. Gueye F., Manceron L., Perrin A., Kwabia-Tchana F., Demaison J. First far-infrared high-resolution analysis of the ν_2 band of sulphur dioxide $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ // J. Mol. Phys. 2016. V. 114. P. 2769–2776. DOI: 10.1080/00268976.2016.1154619.
 35. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Krivchikova Yu.V., Morzhikova Yu.B., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. High resolution analysis of $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ spectra: The ν_1 and ν_3 interacting bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 166. P. 13–22. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.004.
 36. 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 $\nu_1 + \nu_2/\nu_2 + \nu_3$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and experimental line intensities of ro-vibrational transitions in the $\nu_1 + \nu_2/\nu_2 + \nu_3$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ and $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 377–391. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.02.005.
 37. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Zamoetaeva V.A., Sklyarova E.A., Sydow C., Maul C., Bauerecker S. First high resolution analysis of the $2\nu_1$, $2\nu_3$, and $\nu_1 + \nu_3$ bands of S^{18}O_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 185. P. 12–21. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.08.008.
 38. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Ziatkova A.G., Sklyarova E.A., Kuznetsov S.I., Sydow C., Bauerecker S. First rotational analysis of the (111) and (021) vibrational state of $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ from the “hot” $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and $2\nu_2 + \nu_3 + \nu_2$ bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 202. P. 98–103. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.07.029.
 39. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Zamoetaeva V.A., Kuznetsov S.I., Sydow C., Bauerecker S. High resolution study of the rotational structure of doubly excited vibrational states of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: The first analysis of the $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, and $2\nu_3$ bands // J. Quant.

- Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 189. P. 344–350. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.12.019.
40. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Krivchikova Yu.V., Zamotaeva V.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. Study of the high resolution spectrum of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: The ν_1 and ν_3 bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 168. P. 29–39. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.08.010.

K.K. Sharybkina, O.V. Naumenko. Vibrational energy levels for sulfur dioxide isotopologues.

For five isotopologues of the SO_2 molecule: $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, parameters of the effective vibrational Hamiltonian are derived from fitting to the available experimental data and with the use of the basic relations of the isotope substitution theory. Vibrational constants obtained from the fit reproduce the experimental vibrational energy levels within 0.025 cm^{-1} for symmetric isotopologues. The found vibrational energy levels are compared with the variational calculation data, and the quantum numbers for 93 vibrational states are corrected.