

О.В. Науменко, Е.Р. Половцева

База данных по поглощению сероводорода в области 4400–11400 см⁻¹

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 22.09.2003 г.

Подробный колебательно-вращательный спектр поглощения молекулы H₂S рассчитан в диапазоне 4400–11400 см⁻¹. Настоящая компиляция основана на теоретическом анализе Фурье-спектров высокого разрешения, зарегистрированных в Национальной обсерватории Китт Пик (США), и внутривибрационных спектров, измеренных в Университете Жозефа Фурье г. Гренобля (Франция). Спектр содержит около 29000 линий с интенсивностями больше 10⁻⁷ см⁻² · атм⁻¹ для Фурье-спектров и больше 2 · 10⁻⁹ см⁻² · атм⁻¹ для внутривибрационных спектров. Эти линии принадлежат 59 колебательным полосам молекул H₂³²S, H₂³³S, H₂³⁴S, включая несколько «горячих» полос, соответствующих поглощению из состояния (010). В случае Фурье-спектров (4400–8040 см⁻¹) центры линий представляют собой высокоточные значения (в пределах 0,0001–0,015 см⁻¹), рассчитанные из экспериментальных уровней энергии. Интенсивности линий для Фурье-спектров были рассчитаны с использованием параметров преобразованного дипольного момента, восстановленных из подгонки к экспериментальным данным для «холодных» полос H₂³²S. Точность расчета интенсивностей варьируется от 3 до 20%. Для внутривибрационных спектров (9400–11400 см⁻¹) в базе данных представлены экспериментальные значения центров и расчетные интенсивности линий. Точность измерения для центров линий составляет 0,003–0,025 см⁻¹ и 20–30% для интенсивностей.

Введение

Изучение спектров поглощения H₂S имеет большое значение, так как позволяет определить наличие и концентрацию сероводорода в окружающей среде. Детальное изучение спектров поглощения сероводорода является важным для спектроскопического обеспечения задач зондирования атмосферы, а также для приложений атмосферной химии Венеры и других планет.

С теоретической точки зрения молекула сероводорода представляет большой интерес, так как является примером легкого асимметричного волчка, для которого движение ядер может возмущаться за счет сильных внутримолекулярных взаимодействий, возникающих при колебательном и вращательном возбуждении. Энергетический спектр H₂S моделировался в многочисленных работах с использованием различных теоретических подходов, чтобы продемонстрировать эффекты локализации колебательного возбуждения либо колебательно-вращательное взаимодействие. Высокие обертоновые колебания в H₂S осуществляются практически независимо друг от друга, создавая возможность локального колебательного возбуждения отдельной молекулярной связи, что является ключом к управлению химическими реакциями.

Несмотря на то что данные по спектрам поглощения сероводорода представляют большой интерес как с практической, так и теоретической точки зрения, во всех известных базах данных, таких как HITRAN и GEISA, спектры поглощения H₂S в об-

ласти выше 4300 см⁻¹ отсутствуют. Проблема создания, верификации и совершенствования баз данных по поглощению наиболее значимых атмосферных и загрязняющих атмосферу газов является очень острой в настоящее время, что было отмечено, например, в докладах и дискуссиях Рабочей группы по атмосферной спектроскопии (Atmospheric Spectroscopy Applications Work Shop), 2002, Москва. Так, в докладе известного специалиста П. Варанази из Института земной и планетарных атмосфер (США) указывалось, что «усовершенствования, осуществленные в базах данных в последние четыре десятилетия, хотя и значительные, представляют собой лишь каплю в океане атмосферной спектроскопии».

Современные банки спектроскопической информации не могут быть созданы без адекватного математического моделирования центров и интенсивностей спектральных линий. Известно, что высокоточные массовые измерения интенсивностей представляют значительную сложность, особенно в тех случаях, когда нужно регистрировать слабые линии поглощения. Вместе с тем суммарный вклад слабых линий в интегральное поглощение сероводорода может быть значителен для отдельных участков спектра. В этой ситуации очень важно иметь возможность рассчитать высокоточный и подробный синтетический спектр поглощения.

На основе вращательных, центробежных, резонансных параметров и констант дипольного момента, восстановленных из анализа экспериментальных Фурье-спектров [1–3], нами была создана база данных по поглощению H₂S в диапазоне

4400–8040 см⁻¹. Так как точность расчетных спектров, занесенных в базу данных, является важной характеристикой, особое внимание уделяется методам и качеству восстановления спектроскопических параметров, лежащих в основе расчета. В дополнение к синтетическому спектру в области 4400–8040 см⁻¹ в базу данных также включены недавно опубликованные [4, 5] экспериментальные внутрирезонаторные спектры поглощения сероводорода в области 9400–11400 см⁻¹.

1. Экспериментальные спектры и их идентификация

Спектры поглощения H₂S в области 4500–7900 см⁻¹ были получены Л. Браун на Фурье-спектрометре, расположенном в обсерватории Китт Пик, США [1–3, 6], со спектральным разрешением 0,006; 0,012 и 0,021 см⁻¹. Центры линий имеют характерную для Фурье-эксперимента точность: 0,0001–0,015 см⁻¹. Для целей идентификации для каждой линии были приближенно определены коэффициенты поглощения в пике линии. Дополнительно были измерены высокоточные (2–5%) интенсивности 1700 линий в диапазоне 4500–5500 см⁻¹ и 1200 линий в области 5700–6600 см⁻¹.

Внутрирезонаторные спектры поглощения H₂S в области 9400–11400 см⁻¹ были измерены А. Кампаргом в Университете Джозефа Фурье г. Гренобля (Франция) [4, 5]. Точность центров линий изменялась в пределах 0,003 – 0,025 см⁻¹. Значения интенсивностей для сильных и средних линий были оценены со средней точностью 20–30%, при этом допускалось, что интенсивности самых слабых линий могут быть значительно (до 100%) завышены.

Для идентификации экспериментальных спектров использовалась созданная в ИОА при поддержке РФФИ программа для автоматической интерпретации колебательно-вращательных спектров,

основанная на теории распознавания образов [7]. Анализ спектров многоатомных молекул, в частности молекулы H₂S, является сложной задачей, требующей больших затрат времени. Использование данной программы позволяет на порядок уменьшить время идентификации спектров, избежать ошибок отнесения линий, неизбежных при «ручной» работе со спектром. Программа может работать как в режиме распознавания наборов линий, удовлетворяющих комбинационному правилу, так и в режиме распознавания отдельных линий.

Процесс отнесения спектра осуществлялся параллельно с восстановлением спектроскопических постоянных и контролировался предсказательными расчетами центров и интенсивностей. Поскольку интерпретация и моделирование внутрирезонаторных спектров подробно описаны в недавно опубликованных работах [4, 5], остановимся здесь и далее более подробно на анализе спектра в диапазоне 4500–7900 см⁻¹.

В естественном изотопическом составе сероводорода кроме основной изотопной модификации присутствуют в достаточном количестве изотопные модификации H₂³³S (0,78%) и H₂³⁴S (4,21%), что позволило наблюдать и исследовать их спектры. Для анализа поглощения H₂S в области 7200–7900 см⁻¹ были использованы два спектра, зарегистрированных при разных давлениях, что способствовало значительному увеличению числа идентифицированных линий и, соответственно, восстановленных экспериментальных уровней. Комплексный подход к интерпретации спектра позволил в конечном итоге идентифицировать 90% линий поглощения H₂³²S, H₂³³S, H₂³⁴S, т.е. свыше 12 000 линий. Высокоточные экспериментальные уровни энергии были получены посредством добавления к интерпретированному частотам уровней энергии нижнего состояния [8]. В табл. 1 обобщены данные по экспериментальным уровням энергии, восстановленным из анализа спектра.

Таблица 1

Экспериментальные уровни H ₂ ³² S, H ₂ ³³ S, H ₂ ³⁴ S и точность их расчета						
Полиада	V ₁ V ₂ V ₃	H ₂ ³² S E _V , см ⁻¹	Число уровней			
			H ₂ ³² S	H ₂ ³⁴ S	H ₂ ³³ S	
1-я гексада	0 4 0	4661,673	121			
	1 2 0	4932,699	174	62		
	0 2 1	4939,104	192	102	44	
	2 0 0	5144,986	229	123	65	
	1 0 1	5147,220	236	158	81	
	0 0 2	5243,101	199	102	36	
Суммарное число уровней			1151	547	226	
Число варьируемых параметров			130	67	27	
Стандартное отклонение, см ⁻¹			0,0009	0,0011	0,0013	
2-я гексада	0 5 0	5797,235	40			
	1 3 0	6074,581	117	19		
	0 3 1	6077,595	129	1		
	2 1 0	6288,146	225	128	46	
	1 1 1	6289,173	246	146	88	
	0 1 2	6385,299	14	1		
Суммарное число уровней			760	285	134	
Число варьируемых параметров			102	36	16	
Стандартное отклонение, см ⁻¹			0,0019	0,0013	0,0009	

Окончание табл. 1

Полиада	$V_1 V_2 V_3$	$H_2^{32}S$ $E_V, \text{ см}^{-1}$	Число уровней		
			$H_2^{32}S$	$H_2^{34}S$	$H_2^{33}S$
1-я декада	2 2 0	7419,916	71	14	
	1 2 1	7420,092	122	14	1
	2 0 1	7526,545	159	85	45
	1 0 2	7576,381	133	39	9
	3 0 0	7752,264	141	51	
	0 0 3	7779,319	152	44	
Суммарное число уровней			778	247	55
Число варьируемых параметров			111	31	5
Стандартное отклонение, см^{-1}			0,0014	0,0016	0,0023

На последнем этапе идентификации спектра в области 4500–7900 см^{-1} были обнаружены линии поглощения «горячих» полос (111)–(010), (210)–(010), (121)–(010), а также отдельные переходы, принадлежащие очень слабым полосам (012)–(000) и (220)–(000).

2. Моделирование центров и интенсивностей линий поглощения H_2S

При моделировании экспериментальных уровней энергии $H_2^{32}S$ применялся эффективный вращательный гамильтониан в форме Уотсона. В резонансных блоках были учтены взаимодействия типа Кориолиса, Дарлингга–Деннисона и слабый резонанс Ферми. Спектр поглощения H_2S имеет достаточно четко выраженную полиадную структуру. Спектры в области 4500–5500 см^{-1} образованы переходами на состояния (101), (021), (120), (040), (200) и (002), входящие в 1-ю гексаду взаимодействующих состояний. Переходы на состояния 2-й гексады: (111), (031), (130), (210), (012), (050), образуют спектр в области 5700–6600 см^{-1} . Наконец, поглощение в области 7200–7900 см^{-1} обусловлено переходами на вращательные подуровни состояний 1-й декады: (003), (201), (121), (102), (300), (220), (041), (022), (140), (060). Из всех перечисленных колебательных состояний (012), (041), (022), (140), (060) являются «темными», т.е. переходы на них либо не наблюдаются ввиду малой интенсивности, либо проявляются как немногочис-

ленные линии, заимствующие интенсивность от сильных линий – резонансных партнеров.

При восстановлении вращательных, центробежных, резонансных параметров гамильтониана все состояния полиады рассматривались одновременно. При необходимости учитывалось также влияние «темных» состояний. В итоге были получены наборы параметров, позволяющих с высокой точностью (0,0009–0,0023 см^{-1}) воспроизводить исходные экспериментальные уровни. При этом отношение числа уровней к числу варьируемых параметров составило не менее 7 для всех рассмотренных полиад. В табл. 1 приведено суммарное число внесенных в подгонку уровней и варьируемых параметров для каждой полиады, а также среднеквадратическое отклонение расчетных и экспериментальных уровней.

Корректность осуществленной подгонки подтверждается также тем, что полученная в работе новая оценка колебательной энергии $E_V = 6385,299 \text{ см}^{-1}$ для темного состояния (012) очень хорошо согласуется с двумя независимыми расчетами [9, 10] в отличие от значения $E_V = 6388,73 \text{ см}^{-1}$ из работы [11].

Волновые функции, полученные из решения обратной задачи для уровней энергии, были далее использованы для восстановления параметров преобразованного дипольного момента анализируемых колебательных состояний $H_2^{32}S$ по методу, разработанному в [12]. Эти параметры, определенные из подгонки к высокоточным экспериментальным интенсивностям, приведены в табл. 2 для 1-й гексады и в табл. 3 для 2-й. Полученные среднеквадратические отклонения расчетных величин от измеренных интенсивностей (3,10% для 1-й и 3,35% для 2-й гексады) близки к экспериментальной точности исходных данных.

Таблица 2

Параметры преобразованного дипольного момента для колебательных состояний 1-й гексады $H_2^{32}S$ (в Д·М)

N	M	(101)	(021)	(120)	(040)	(200)	(002)
1	$\cdot 10^{-3}$	-3,03999(474)	0,90134 (133)	0,46750 (122)	-0,155112(626)	2,09359(220)	0,89228(274)
2	$\cdot 10^{-6}$	-0,6858(283)		-0,2055(124)	-0,09422(849)		-0,4338(326)
3	$\cdot 10^{-5}$	0,25476(781)		0,06507(467)			0,1358(127)
4	$\cdot 10^{-4}$	0,21448(377)	-0,18493(203)	0,22597(158)	-0,20906(831)	-0,36962(214)	0,09279(417)
5	$\cdot 10^{-5}$			0,9466(104)	0,0454(500)	-2,3671(224)	3,1235(269)
6	$\cdot 10^{-4}$	-0,45782(300)	0,14272(163)				-0,013862(690)
7	$\cdot 10^{-6}$	-0,3572(342)		-0,4066(208)	-0,1250(129)		-0,1532(407)
8	$\cdot 10^{-6}$	-0,7200(273)					
СКО, %		2,51	2,99	3,45	4,60	3,36	3,25
Число линий		470	291	154	92	355	134

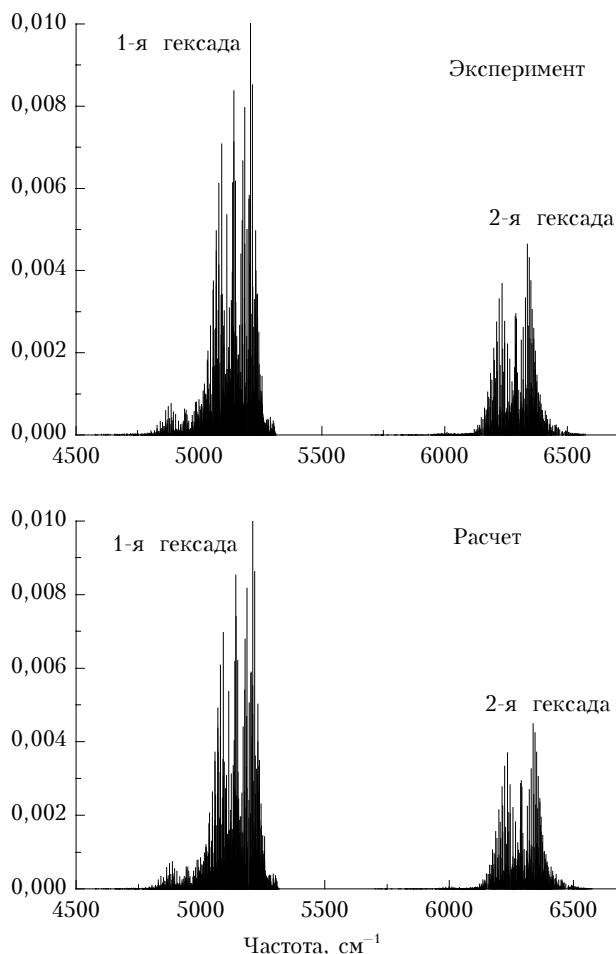
Примечание. СКО – среднеквадратическое отклонение, %. В скобках приведены 68%-е доверительные интервалы.

Параметры преобразованного дипольного момента для колебательных состояний 2-й гексады H_2^{32}S (в Д.М)

N	M	(111)	(031)	(130)	(210)	(050)	(012)
1	$\cdot 10^{-3}$	-1,87165(220)	-0,166157(640)	0,211757(780)	0,81564(210)	-0,060859(350)	
2	$\cdot 10^{-7}$			-0,493(110)	-0,576(140)		
3	$\cdot 10^{-6}$	0,3205(440)	-0,1888(200)	-0,3033(380)	0,1635(260)	-0,1245(250)	
4	$\cdot 10^{-5}$	-0,2692(260)	-0,2371(110)	-0,4678(140)	0,3190(140)	0,10009(570)	
5	$\cdot 10^{-6}$			-0,3457(880)	12,055(140)	0,1004(230)	
6	$\cdot 10^{-4}$	-0,11209(170)	-0,010139(800)				
7	$\cdot 10^{-7}$			-0,703(147)		-0,8890(770)	
8	$\cdot 10^{-6}$	-0,1705(170)	-0,22317(900)	-0,0663(150)	0,1002(180)	0,0916(110)	
СКО, %		2,98	4,63	3,83	3,13	4,07	4,98
Число линий		497	102	138	284	60	7

См. примечание к табл. 2.

Адекватность волновых функций для «темного» состояния (012) подтверждается тем, что интенсивности переходов полосы (012)–(000) удовлетворительно рассчитываются, несмотря на то что все параметры момента перехода для состояния (012) равны нулю. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров в целом для обеих гексад очевидно также из рис. 1.

Рис. 1. Экспериментальный и расчетный спектры поглощения H_2^{32}S в области 1-й и 2-й гексад

Вместе с тем необходимо отметить, что полученный набор параметров (табл. 3) не воспроизводит на уровне экспериментальной точности интенсивности отдельных переходов на состояние (210) (отклонения достигают 10–20%).

Хотя в случае переходов на состояния 1-й декады интенсивности были известны приближенно, с точностью не выше 15–20%, и в этом случае были восстановлены параметры преобразованного момента перехода для состояний декады из подгонки к 931 наилучшей измеренной величине. Эти параметры вместе со среднеквадратическими отклонениями для каждого исследованного состояния представлены в табл. 4. Отметим, что для состояния (220) варьировался только один параметр. Это обусловлено тем, что линии полосы (220)–(000) в большой степени заимствуют интенсивность от линий – резонансных партнеров более сильной полосы (121)–(000) за счет перемешивания волновых функций. Согласие экспериментального и расчетного спектров в области 1-й декады продемонстрировано на рис. 2.

Поскольку обратные задачи для центров и интенсивностей основной изотопной модификации H_2^{32}S были решены, рассмотрение изотопомеров H_2^{33}S и H_2^{34}S значительно упростилось. Начальные вращательные и центробежные постоянные гамильтониана для изотопных модификаций были рассчитаны из параметров для основного изотопа при помощи изотопических соотношений:

$$A_{\text{iso}}^{V_1 V_2 V_3} = A_{\text{main}}^{V_1 V_2 V_3} \frac{A_{\text{iso}}^{000}}{A_{\text{main}}^{000}},$$

а начальные значения резонансных констант были просто приравнены к соответствующим величинам для основного изотопа. Затем некоторые параметры изотопомеров H_2^{33}S и H_2^{34}S были уточнены из подгонки к экспериментальным уровням.

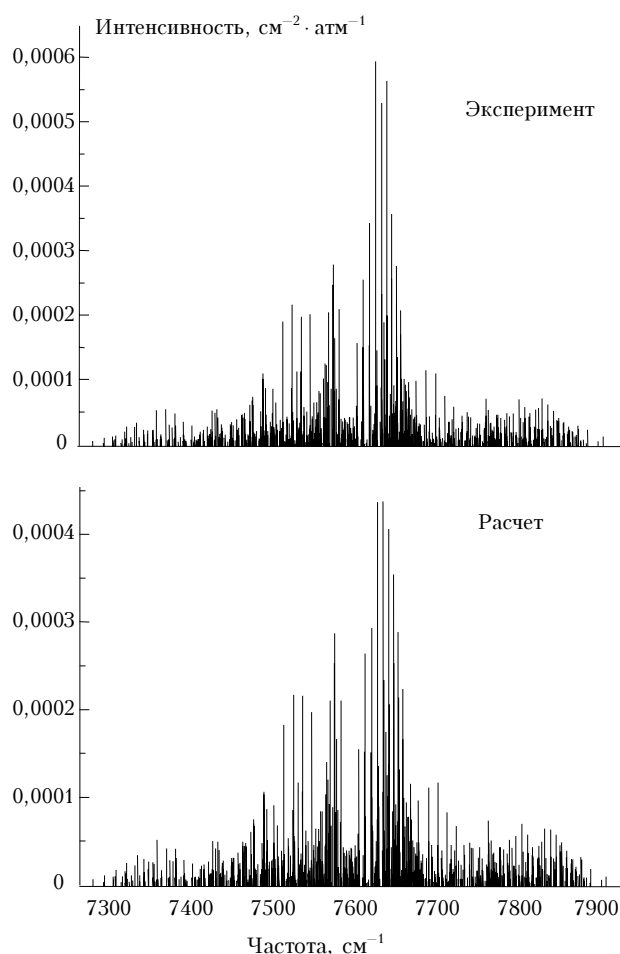
Интенсивности изотопных линий поглощения H_2S были рассчитаны с использованием параметров дипольного момента основной модификации и нормированы на изотопное содержание. Наконец, интенсивности линий «горячих» полос были рассчитаны с использованием параметров момента перехода для соответствующих «холодных» полос.

Таблица 4

Параметры преобразованного дипольного момента для колебательных состояний 1-й декады H_2^{32}S (в 10^{-5} Д)

N	(003)	(201)	(121)	(102)	(300)	(220)
1	-19,0429(230)	46,994(190)	-21,593(220)	18,006(310)	-26,628(140)	
2	-0,01490(210)			-0,02299(330)		
3	-0,03002(780)			0,0594(100)		
4		0,5192(370)	0,4846(300)	-0,4223(320)		
5			-0,4114(390)	0,5752(210)	-0,5469(180)	-0,9538(490)
6		1,6779(330)			0,03457(560)	
7			-0,10112(100)		-0,02743(390)	
8			-0,04484(430)			
СКО, %	13,6863934	10,0060154	13,8226205	11,8127993	12,8431081	13,5276369
Число линий	148	289	135	141	198	20

См. примечание к табл. 2.

Рис. 2. Экспериментальный и расчетный спектры поглощения H_2^{32}S в области 1-й декады

3. База данных по поглощению H_2S в диапазоне 4400–11400 cm^{-1}

Для составления подробной и высокоточной базы данных по поглощению сероводорода в диапазоне 4470–8040 cm^{-1} были рассчитаны синтетические спектры H_2^{32}S , H_2^{33}S , H_2^{34}S , включая «горячие полосы». Для достижения высокой точности данных центры линий поглощения рассчитывались только из экспериментальных верхних уровней. В соответствии с этим мы оцениваем точность центров линий в базе данных в диапазоне 4470–8040 cm^{-1} на уровне 0,0001–0,015 cm^{-1} . Интенсивности всех линий поглощения были рассчитаны на основе восстановленных параметров дипольного момента. В базу данных включались все линии поглощения с интенсивностью $\geq 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Исходя из протестированной предсказательной способности параметров момента перехода осуществлена оценка точности расчетных интенсивностей для «холодных» полос всех исследованных изотопов H_2S в диапазоне 4470–8040 cm^{-1} . Погрешность расчетных интенсивностей ΔI варьируется от < 5 до $\geq 20\%$ (табл. 5). Что касается линий «горячих» полос в этом диапазоне, то, с учетом использования упрощенной формулы для их расчета, погрешность $\Delta I \geq 20\%$.

Поскольку точные измерения интенсивностей для Фурье-спектра в области 7200–7900 cm^{-1} не проводились, расчетные данные были получены на основе параметров момента перехода, восстановленных из подгонки к 931 приближенному экспериментальному значению (см. табл. 4). При этом варьированием 21 параметра было достигнуто восстановление исходных данных на уровне 12%.

Таблица 5

Точность расчетных интенсивностей в базе данных по поглощению сероводорода				
Интенсивность, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$	Изотоп	Тип полосы	Погрешность, %	Диапазон, cm^{-1}
$I > 10^{-4}$	32	«холодная»	< 5	4470–6700
$5 \cdot 10^{-6} < I \leq 10^{-4}$	32	»	≤ 10	
$10^{-6} < I \leq 5 \cdot 10^{-6}$	32	»	< 20	
$I \leq 10^{-6}$	32	»	≥ 20	
Все интенсивности	32	«горячая»	≥ 20	
$I > 5 \cdot 10^{-5}$	33,34	«холодная»	≤ 10	7050–8040
$5 \cdot 10^{-6} < I \leq 5 \cdot 10^{-5}$	33,34	»	< 20	
$I \leq 5 \cdot 10^{-6}$	33,34	»	≥ 20	
Все интенсивности	32,33,34	«холодная»	≥ 20	

Однако с учетом большой дисперсии отклонений расчетных данных от эксперимента (от 1 до 30%) и возможной абсолютной погрешности ΔI для всех расчетных интенсивностей в этом диапазоне равна или больше 20%.

Для внутривибрационных спектров в диапазоне 9400–11400 см^{-1} в базу данных были занесены экспериментальные центры линий поглощения и расчетные интенсивности, больше или равные $2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$. Точность этих данных подробно обсуждается в работах [4, 5]. Отметим только, что средняя погрешность центров линий во внутривибрационных спектрах составляет 0,003–0,006 см^{-1} , если судить по точности выполнения комбинационного правила. Но с учетом возможной абсолютной ошибки калибровки средняя погрешность центров линий составляет менее 0,01 см^{-1} . Интенсивности для внутривибрационных спектров были грубо оценены из поглощения в пиках линий и затем нормированы на Фурье-данные [6], которые также представляли собой приближенные оценки. Точность расчетных интенсивностей для внутривибрационных измерений может быть оценена 20–30% для сильных и средних линий и до 100% для слабых линий, причем интенсивность последних представляется завышенной.

Содержание базы данных графически представлено на рис. 3. База данных включает около 29 000 колебательно-вращательных переходов H_2^{32}S , H_2^{33}S , H_2^{34}S на 59 верхних колебательных состояний. В табл. 6 приводятся центры и интегральные интенсивности полос, включенных в базу, а также количество линий для этих полос. Отметим, что

интегральные интенсивности слабых полос (042)–(000), (240)–(000), (231)–(000), (132)–(000) H_2^{32}S , образованных переходами на «темные» состояния, оценены как сумма отдельных линий, заимствующих свою интенсивность от более сильных линий – резонансных партнеров.

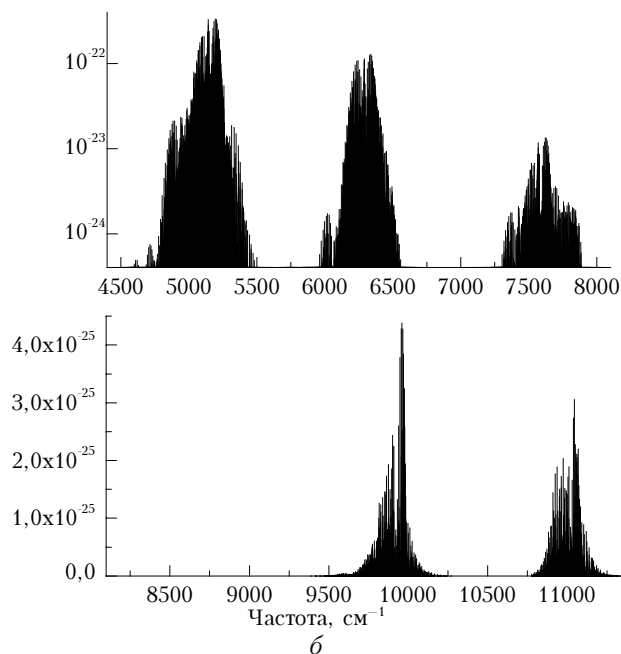


Рис. 3. Синтетический спектр поглощения сероводорода в диапазоне 4400–11400 см^{-1} : а – логарифмическая шкала; б – линейная шкала

Таблица 6

Содержание базы данных по поглощению H_2S в диапазоне 4400–11400 см^{-1}

Состояние		H_2^{32}S			H_2^{33}S		H_2^{34}S	
верхнее	нижнее	Центр полосы, см^{-1}	Интегральная интенсивность, $\text{см} \cdot \text{мол}^{-1}$	Число линий	Интегральная интенсивность, $\text{см} \cdot \text{мол}^{-1}$	Число линий	Интегральная интенсивность, $\text{см} \cdot \text{мол}^{-1}$	Число линий
$V_1 V_2 V_3$	$V_1 V_2 V_3$							
0 4 0	0 0 0	4661,673	$4,92 \cdot 10^{-23}$	535				
1 2 0	0 0 0	4932,699	$5,19 \cdot 10^{-22}$	844			$1,64 \cdot 10^{-23}$	216
0 2 1	0 0 0	4939,104	$1,58 \cdot 10^{-21}$	1169	$7,94 \cdot 10^{-24}$	166	$6,55 \cdot 10^{-23}$	454
2 1 0	0 1 0	5105,569	$2,64 \cdot 10^{-23}$	326				
1 1 1	0 1 0	5106,596	$6,13 \cdot 10^{-23}$	403				
2 0 0	0 0 0	5144,986	$8,81 \cdot 10^{-21}$	1636	$5,58 \cdot 10^{-23}$	298	$3,61 \cdot 10^{-22}$	627
1 0 1	0 0 0	5147,220	$1,86 \cdot 10^{-20}$	1886	$1,21 \cdot 10^{-22}$	392	$8,17 \cdot 10^{-22}$	915
0 0 2	0 0 0	5243,101	$1,76 \cdot 10^{-21}$	1220	$7,32 \cdot 10^{-24}$	143	$7,01 \cdot 10^{-23}$	448
0 5 0	0 0 0	5797,235	$6,39 \cdot 10^{-24}$	203				
1 3 0	0 0 0	6074,581	$9,03 \cdot 10^{-23}$	566			$1,87 \cdot 10^{-24}$	80
0 3 1	0 0 0	6077,595	$8,32 \cdot 10^{-23}$	541			$4,41 \cdot 10^{-25}$	17
2 2 0	0 1 0	6237,339	$1,04 \cdot 10^{-23}$	248				
1 2 1	0 1 0	6237,515	$3,49 \cdot 10^{-23}$	380				
2 1 0	0 0 0	6288,146	$2,23 \cdot 10^{-21}$	1484	$1,33 \cdot 10^{-23}$	229	$9,74 \cdot 10^{-23}$	567
1 1 1	0 0 0	6289,173	$7,96 \cdot 10^{-21}$	1423	$6,09 \cdot 10^{-23}$	432	$3,47 \cdot 10^{-22}$	743
0 1 2	0 0 0	6385,299	$4,99 \cdot 10^{-23}$	127	$2,17 \cdot 10^{-25}$	6	$1,86 \cdot 10^{-24}$	21
2 2 0	0 0 0	7419,916	$2,04 \cdot 10^{-23}$	198				
1 2 1	0 0 0	7420,092	$1,28 \cdot 10^{-22}$	539				
2 0 1	0 0 0	7526,545	$6,40 \cdot 10^{-22}$	794				
1 0 2	0 0 0	7576,381	$1,86 \cdot 10^{-22}$	601				
3 0 0	0 0 0	7752,264	$2,09 \cdot 10^{-22}$	601				
0 0 3	0 0 0	7779,319	$1,33 \cdot 10^{-22}$	560				
0 4 2	0 0 0	9647,774	$5,31 \cdot 10^{-26}$	17				

Состояние		$H_2^{32}S$			$H_2^{33}S$		$H_2^{34}S$	
верхнее	нижнее	Центр полосы, $см^{-1}$	Интегральная интенсивность, $см \cdot мол^{-1}$	Число линий	Интегральная интенсивность, $см \cdot мол^{-1}$	Число линий	Интегральная интенсивность, $см \cdot мол^{-1}$	Число линий
$V_1 V_2 V_3$	$V_1 V_2 V_3$							
2 4 0	0 0 0	9744,888	$2,77 \cdot 10^{-27}$	6				
2 2 1	0 0 0	9806,667	$3,45 \cdot 10^{-24}$	656			$7,19 \cdot 10^{-26}$	111
1 2 2	0 0 0	9806,733	$1,50 \cdot 10^{-24}$	492			$1,23 \cdot 10^{-26}$	24
1 4 1	0 0 0	9847,167	$4,68 \cdot 10^{-25}$	385				
2 0 2	0 0 0	9911,023	$5,91 \cdot 10^{-24}$	840	$5,53 \cdot 10^{-27}$	16	$1,37 \cdot 10^{-25}$	122
3 0 1	0 0 0	9911,023	$2,01 \cdot 10^{-23}$	1074				
2 3 1	0 0 0	10905,790	$1,48 \cdot 10^{-26}$	11				
1 3 2	0 0 0	10905,790	$1,33 \cdot 10^{-26}$	10				
3 1 1	0 0 0	11008,652	$1,42 \cdot 10^{-23}$	902	$3,68 \cdot 10^{-26}$	54	$5,80 \cdot 10^{-25}$	352
2 1 2	0 0 0	11008,680	$8,44 \cdot 10^{-24}$	996	$1,91 \cdot 10^{-26}$	33	$3,34 \cdot 10^{-25}$	287
3 3 0	0 0 0	11097,161	$2,23 \cdot 10^{-25}$	232				

Примечание. Суммарное число линий в базе данных равно 28992.

Заключение

Созданная подробная высокоточная база данных по поглощению H_2S в диапазоне 4400–11400 $см^{-1}$ содержит около 29 000 колебательно-вращательных переходов на 59 верхних колебательных состояний $H_2^{32}S$, $H_2^{33}S$, $H_2^{34}S$. Эта информация может быть использована в прикладных задачах по детектированию сероводорода. Созданный синтетический спектр $H_2^{32}S$ записан в удобном формате и может быть включен в имеющиеся банки спектроскопической информации, такие как HITRAN и GEISA.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 02-07-90139.

1. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitseva L.N. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 4550–5500 $см^{-1}$ spectral region // J. Mol. Spectrosc. 2003 (to be submitted).
2. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitseva L.N. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 5700–6600 $см^{-1}$ spectral region // Proc. SPIE. 6–11 July, 2003. Krasnojarsk, Russia.
3. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitseva L.N. Absorption spectrum of H_2S between 7200 and 7890 $см^{-1}$ // Proc. SPIE. 24–28 June, 2003, Tomsk, Russia.
4. Ding Y., Naumenko O., Shui-Ming Hu, Ongshi Zhu, Bertseva E., Campargue A. The Absorption spectrum of H_2S between 9540 and 10000 $см^{-1}$ by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy with a Vertical External

Cavity Surface Emitting Laser // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 217. P. 222–238.

5. Naumenko O., Campargue A. Local Mode Effects in the Absorption Spectrum of H_2S between 10780 and 11330 $см^{-1}$ // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 209. P. 242–253.
6. Bykov A., Naumenko O., Smirnov M., Sinitseva L., Brown L., Crisp J., Crisp D. The infrared spectrum of H_2S from 1 to 5 μm // Can. J. Phys. 1994. V. 72. P. 989–1000.
7. Быков А.Д., Науменко О.В., Пшеничников А.М., Синуца Л.Н., Щербаков А.П. Экспертная система для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. С. 528–537.
8. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of $H_2^{32}S$, $H_2^{33}S$, and $H_2^{34}S$ // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 1462–1473.
9. Naumenko O., Campargue A. $H_2^{32}S$: First observation of the (70⁺, 0) Local mode pair and updated global effective vibrational Hamiltonian // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 210. P. 224–232.
10. Tyuterev V., Tashkun S., Schwenke D. An Accurate Isotopically Invariant Potential Function of the Hydrogen Sulphide Molecule // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348. P. 223–234.
11. Lechuga-Fossat L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Arcas P., Cuisenier M. The H_2S spectrum in the 1.6 μm spectral region // Mol. Phys. 1987. V. 61. N 1. P. 23–32.
12. Camy-Peyret C. and Flaud J.-M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // Molecular spectroscopy: Modern Research / K. Narahari Rao, ed. New York: Academic Press, 1985. V. III. P. 69–109.

O.V. Naumenko, E.R. Polovtseva. Database on the hydrogen sulfide absorption in the 4400–11400 $см^{-1}$ region.

A detailed rovibrational absorption spectrum of the H_2S molecule is calculated in the 4400–11400 $см^{-1}$ spectral region. The present compilation is based on the theoretical analysis of the Fourier-Transform high-resolution spectra recorded in Kitt Peak National Observatory (USA) and intracavity spectra measured in Josef Fourier University (Grenoble, France). The spectrum contains about 29 000 lines with intensities greater than $10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ for FT spectra and greater than $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ for intracavity spectra. These lines belong to 59 vibrational bands of the $H_2^{32}S$, $H_2^{33}S$, and $H_2^{34}S$ molecules including some «hot» bands originating from the (010) state. In case of FT spectra (4400–8040 $см^{-1}$), line positions are accurate (within 0.0001–0.015 $см^{-1}$) values calculated from the experimental upper energy levels. Line intensities for FT spectra were calculated using the transformed transition moment parameters retrieved from the fitting to experimental data for the «cold» bands of the $H_2^{32}S$ molecule. The accuracy of line intensities calculation varies from 3 to 20%. The experimental positions and calculated intensities are presented in the database for intracavity spectra (9400–11400 $см^{-1}$); the measurement accuracy is 0.003–0.025 $см^{-1}$ for line positions and 20–30% for line intensities.