

О.В. Зотов, В.С. Макаров, О.В. Науменко, А.Д. Быков

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ H₂S В РАЙОНЕ 1,9 МКМ

Спектр поглощения молекулы H₂S зарегистрирован на Фурье спектрометре УФС-02 в диапазоне 5050...5257 см⁻¹ с разрешением 0,0098 см⁻¹. При теоретическом анализе спектра идентифицирована 261 линия полос 2ν₁ и ν₁+ν₃. Определены 175 колебательно-вращательных уровней энергии до J ≤ 14 и K_a ≤ 8, вращательные, центробежные, резонансные постоянные колебательных состояний (200) и (101).

Знание колебательно-вращательной структуры спектра молекулы H₂S необходимо для обнаружения и оценки концентрации сероводорода в атмосфере Земли, поскольку он является загрязняющим газом. Надежные данные о параметрах спектральных линий H₂S представляют также основу для определения потенциальной функции этой молекулы и необходимы для детектирования H₂S в атмосферах планет-гигантов.

Спектры поглощения молекулы H₂S и ее изотопозамещенных модификаций явились предметом многочисленных исследований [1–7], осуществленных в последние годы. Чисто вращательный спектр (основное состояние) был рассмотрен в [1, 2], полоса поглощения ν₂ — в [3, 4]; 2ν₂, ν₁ и ν₃ — в [5]; ν₁+ν₂, ν₂+ν₃ — в [6] и, наконец, 2ν₁+ν₂, ν₁+ν₂+ν₃, ν₂+2ν₃ — в [7].

Коротковолновая граница изученного спектрального диапазона, таким образом, достигает 1,6 мкм. Но, как нам известно, ранее спектры H₂³²S около 1,9 мкм с высоким разрешением не исследовались. С низким разрешением спектр поглощения H₂S около 2 мкм был исследован в работе Аллена и Плулера [8]. В данной статье приведен анализ спектра высокого разрешения полос ν₁+ν₃ и 2ν₁ H₂³²S, расположенных около 1,9 мкм. Эти полосы являются наиболее сильными из шести полос, принадлежащих к первой гексаде резонирующих состояний. Центры и интенсивности полос первой гексады, взятые из [9], даны в табл. 1.

Таблица 1

Центры и интенсивности полос поглощения H₂S около 1,9 мкм

ν ₁	ν ₂	ν ₃	Центр, см ⁻¹	Интенсивность, атм ⁻¹ · см ⁻²
0	4	0	4703,7	0,245 · 10 ⁻²
1	2	0	4960,1	0,638 · 10 ⁻²
0	2	1	4960,1	0,548 · 10 ⁻¹
2	0	0	5154,5	0,359
1	0	1	5155,5	0,611
0	0	2	5251,2	0,365 · 10 ⁻¹

Таблица 2

Основные характеристики Фурье спектра H₂S

Параметр	Значение
Спектральный диапазон, см ⁻¹	5050—5257
Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,0098
Длина оптического пути, см	1005
Давление, Торр	22,1
Точность определения центров линий, см ⁻¹	не хуже 0,005
Количество зарегистрированных линий	287

Основные характеристики спектра приведены в табл. 2. Спектр был зарегистрирован с помощью Фурье спектрометра УФС-02 с разрешением 0,0098 см⁻¹ в диапазоне 5050—5257 см⁻¹. В спектре обнаружено 287 линий поглощения, 261 из которых были интерпретированы как переходы в полосах

$\nu_1+\nu_3$ и $2\nu_1$. Список частот зарегистрированных линий (в см^{-1}) вместе с измеренным поглощением в пиках линий в процентах и колебательными и вращательными квантовыми числами представлен в табл. 3. «Звездочкой» отмечены линии, не участвовавшие в определении уровней энергии.

Таблица 3

Список линий поглощения молекулы H_2S около 1,9 мкм

ν	S	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
1	2	3	4			5		
5050,551	0,30	101	5	4	2	6	4	3
5051,824	0,15	101	9	0	9	9	2	8
		101	9	1	9	9	1	8
5052,007	0,15	200	10	2	8	10	3	7
5056,136	0,60	200	6	1	5	7	2	6
		200	6	2	5	7	1	6
5056,212	0,80	200	7	0	7	8	1	8
		200	7	1	7	8	0	8
5058,492	0,80*	101	6	2	5	7	2	6
		101	6	1	5	7	1	6
5058,702	0,90	101	7	1	7	8	1	8
		101	7	0	7	8	0	8
5058,940	0,50	101	5	2	3	6	2	4
5059,062	0,70	101	5	3	3	6	3	4
5059,421	0,20	101	9	1	8	9	3	7
		101	9	2	8	9	2	7
5060,571	0,70	101	4	3	1	5	3	2
5060,778	0,50	101	4	4	0	5	4	1
5061,336	0,20	200	8	1	8	8	2	7
		200	8	0	8	8	1	7
5063,899	0,20	101	8	0	8	8	2	7
		101	8	1	8	8	1	7
5066,040	0,40	200	4	2	2	5	3	3
5067,541	0,70	200	5	1	4	6	2	5
5067,597	0,80	200	6	1	6	7	0	7
		200	6	0	6	7	1	7
5068,648	0,30	101	4	2	2	5	2	3
5069,264	0,30	200	8	2	7	8	3	6
		200	8	1	7	8	2	6
5069,860	0,90	101	5	2	4	6	2	5
		101	5	1	4	6	1	5
5070,009	0,90	101	6	0	6	7	0	7
		101	6	1	6	7	1	7
5071,117	0,90	200	4	3	2	5	2	3
5071,746	0,20	101	8	1	7	8	3	6
		101	8	2	7	8	2	6
5075,235	0,60	200	3	2	1	4	3	2
5075,752	0,40	101	7	0	7	7	2	6
		101	7	1	7	7	1	6
5075,950	0,20*	101	9	4	6	9	4	5
5076,857	0,30	101	2	0	2	3	2	1
5078,447	0,30	101	3	3	0	4	3	1
5078,626	0,20	200	4	1	3	5	2	4

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
5078,726	0,70	200	5	0	5	6	1	6
		200	5	1	5	6	0	6
5078,793	0,50	200	4	2	3	5	1	4
5079,263	0,60	101	2	1	1	3	3	0
5079,850	0,10*	101	8	2	6	8	4	5
5080,971	0,80	101	4	1	3	5	1	4
5081,013	0,25	101	4	2	3	5	2	4
5081,081	0,80	101	5	1	5	6	1	6
		101	5	0	5	6	0	6
5083,895	0,30	101	7	1	6	7	3	5
		101	7	2	6	7	2	5
5084,962	0,30	200	6	1	6	6	2	5
	*	200	6	0	6	6	1	5
		200	9	4	5	9	5	4
5085,082	0,50	101	3	3	1	4	3	2
5086,305	0,30	200	2	2	0	3	3	1
5086,813	0,20	200	3	3	1	4	2	2
5087,379	0,50	101	6	0	6	6	2	5
	*	101	6	1	6	6	1	5
5088,949	0,70	200	3	1	2	4	2	3
5089,608	0,80	200	4	0	4	5	1	5
		200	4	1	4	5	0	5
5089,946	0,15	200	8	5	4	8	6	3
5090,516	0,15	200	7	2	5	7	3	4
5091,728	0,60	101	3	1	2	4	1	3
5091,919	0,90	101	4	1	4	5	1	5
		101	4	0	4	5	0	5
5092,227	0,70	101	3	2	2	4	2	3
5092,854	0,20	101	7	3	5	7	3	4
5095,695	0,40	101	6	1	5	6	3	4
5096,422	0,70*	200	5	1	5	5	2	4
5096,462	0,40*	200	5	0	5	5	1	4
	*	100	2	2	0	3	2	1
5098,262	0,30	200	2	1	1	3	2	2
5098,804	0,50*	101	5	1	5	5	1	4
5100,207	0,30							
5100,230	0,70	200	3	0	3	4	1	4
5100,247	0,40	200	3	1	3	4	0	4
5101,136	0,20	200	6	3	4	6	4	3
5101,157	0,15	200	1	1	1	2	2	0
5101,599	0,60	101	2	1	1	3	1	2
5102,517	1,00	101	3	0	3	4	0	4
		101	3	1	3	4	1	4
5103,398	0,40	101	6	2	4	6	4	3
5103,721	0,80	200	2	2	1	3	1	2
5104,292	0,40	101	2	2	1	3	2	2
5104,367	0,40	200	6	4	3	6	5	2
5104,859	0,40	101	7	4	4	7	4	3
5105,802	0,30	200	5	1	4	5	2	3

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
5107,071	0,30	101	5	1	4	5	3	3
5107,538	0,30*	200	4	1	4	4	2	3
5107,892	0,20							
5108,118	0,60	101	5	2	4	5	2	3
5109,847	0,60	101	4	0	4	4	2	3
5110,491	0,40	200	2	0	2	3	1	3
5110,731	0,70	200	2	1	2	3	0	3
5112,102	0,15							
5112,804	0,80	101	2	0	2	3	0	3
5112,938	0,40	101	2	1	2	3	1	3
5114,807	0,15							
5114,883	0,50	101	1	1	0	2	1	1
5115,044	0,50	200	4	2	3	4	3	2
5116,328	0,30	101	4	2	2	4	4	1
5117,220	0,60	101	4	1	3	4	3	2
5117,632	0,40	200	5	2	3	5	3	2
5119,576	0,30	101	7	5	3	7	5	2
5119,982	0,20							
5120,074	0,70	200	1	0	1	2	1	2
5120,296	0,20	101	3	0	3	3	2	2
5120,462	0,60	101	5	3	3	5	3	2
5120,942	0,30	101	4	2	3	4	2	2
5121,644	0,50	101	3	1	3	3	1	2
5122,690	0,50	101	1	0	1	2	0	2
5122,898	0,15	200	3	2	2	3	3	1
5123,544	0,80	101	1	1	1	2	1	2
5123,680	0,15	200	5	3	2	5	4	1
5126,175	0,40	101	8	8	0	8	8	1
5126,989	0,30	200	2	1	2	2	2	1
5127,468	0,40	101	8	7	1	8	7	2
5128,705	0,50	101	7	6	2	7	6	1
5129,064	0,40	101	2	0	2	2	2	1
5129,901	0,20	200	0	0	0	1	1	1
5129,996	0,40	200	3	1	2	3	2	1
5130,559	0,80	101	7	7	1	7	7	0
5130,813	0,40	101	7	7	0	7	7	1
		200	2	0	2	2	1	1
5131,215	0,30	101	6	5	2	6	5	1
5131,814	0,30	200	3	2	1	3	3	0
5131,857	0,20							
5132,580	0,80	101	5	4	2	5	4	1
5133,131	0,50	101	4	3	2	4	3	1
5133,273	0,80*	101	2	1	2	2	1	1
	*	101	3	2	2	3	2	1
5133,481	0,70	101	0	0	0	1	0	1
5134,489	0,50	101	6	6	1	6	6	0
5135,040	0,80	101	6	6	0	6	6	1
5136,286	0,30	200	2	1	1	2	2	0
5137,738	0,90	101	5	5	1	5	5	0

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
5138,894	0,60	101	5	5	0	5	5	1
5138,993	0,50	200	1	0	1	1	1	0
5139,264	0,60	101	6	5	1	6	5	2
5140,160	0,80	101	4	4	1	4	4	0
5141,657	0,70	101	3	3	1	3	3	0
5142,318	0,80	101	2	2	1	2	2	0
5142,458	1,00*	101	1	1	1	1	1	0
	*	101	4	4	0	4	4	1
5143,517	0,30							
5145,017	0,30	101	5	4	1	5	4	2
5145,753	0,70	101	3	3	0	3	3	1
5148,463	0,50*	200	7	5	2	7	4	3
5148,685	0,80	101	2	2	0	2	2	1
5150,050	0,50	200	1	1	0	1	0	1
5150,505	0,20	200	2	2	0	2	1	1
5150,931	0,40	101	1	1	0	1	1	1
5151,613	0,50	200	3	3	0	3	2	1
5151,892	0,40*	101	6	4	2	6	4	3
		200	4	3	1	4	2	2
5152,806	0,20	200	6	4	2	6	3	3
5153,499	0,30	200	4	4	0	4	3	1
5154,144	0,60	200	3	2	1	3	1	2
5154,719	0,40							
5154,886	0,20	101	3	2	1	3	2	2
5154,940	0,40							
5155,156	0,30							
5155,887	0,50	200	5	5	0	5	4	1
5156,638	0,15	200	2	1	1	2	0	2
5157,674	0,50	200	5	3	2	5	2	3
5158,157	0,15	200	6	6	0	6	5	1
5158,355	0,20	101	2	1	1	2	1	2
5159,060	0,20							
5159,529	0,30	200	1	1	1	0	0	0
5160,146	0,40	200	7	4	3	7	3	4
5160,484	0,60	200	2	2	1	2	1	2
5160,711	0,30	101	1	0	1	0	0	0
5160,759	0,30	200	3	3	1	3	2	2
5161,191	0,60	200	4	4	1	4	3	2
5161,641	0,15	200	5	5	1	5	4	2
5161,940	0,70	200	6	6	1	6	5	2
5162,291	0,30	200	4	2	2	4	1	3
5162,391	0,50	200	6	5	2	6	4	3
5163,995	0,20	101	3	3	1	3	1	2
5164,131	0,30	200	5	4	2	5	3	3
5165,729	0,20							
5165,947	0,40	200	3	1	2	3	0	3
5166,038	0,60							
5166,253	0,30							
5168,327	0,10							

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
5168,406	0,60	200	2	1	2	1	0	1
	*	101	3	1	2	3	1	3
5169,224	0,30	101	3	2	2	3	0	3
5169,311	0,40	101	2	1	2	1	1	1
5169,640	0,50	101	6	3	3	6	3	4
5170,952	0,20	101	8	4	4	8	4	5
5171,150	0,40	200	5	2	3	5	1	4
5173,715	0,15							
5173,991	0,30	101	5	3	3	5	1	4
5174,038	0,20	200	7	3	4	7	2	5
5174,132	0,20							
5174,834	0,10	200	4	2	3	4	1	4
5176,407	0,40	200	3	1	3	2	0	2
5176,617	0,10	101	7	4	4	7	2	5
5177,010	0,30	101	4	1	3	4	1	4
5177,183	0,50							
5177,279	0,80	101	2	1	1	1	1	0
5178,398	0,80	101	3	1	3	2	1	2
5178,669	0,60	101	3	0	3	2	0	2
5178,900	0,20	200	6	3	4	6	2	5
5181,162	0,20	101	6	2	4	6	2	5
5182,208	0,20	200	3	1	2	2	2	1
5182,806	0,20	200	5	1	4	5	0	5
	*	200	5	2	4	5	1	5
5184,494	0,30*	200	4	0	4	3	1	3
5184,528	0,60	200	4	1	4	3	0	3
5185,484	0,70	101	3	2	2	2	2	1
5186,041	0,15	200	7	3	5	7	2	6
		200	7	2	5	7	1	6
5186,801	0,60	101	4	1	4	3	1	3
5186,838	0,80	101	4	0	4	3	0	3
5187,097	0,40	200	3	2	2	2	1	1
5187,241	0,15							
5187,947	0,50							
5188,733	0,20	101	3	1	2	2	1	1
5190,102	0,15	101	2	2	0	1	0	1
5190,552	0,20*	200	6	2	5	6	1	6
	*	200	6	1	5	6	0	6
5191,877	0,15							
5192,494	0,90	200	5	0	5	4	1	4
		200	5	1	5	4	0	4
	*	200	4	1	3	3	2	2
5193,954	0,50	200	4	2	3	3	1	2
5194,857	0,90	101	5	1	5	4	1	4
		101	5	0	5	4	0	4
5194,884	0,30	101	4	2	3	3	2	2
5196,131	0,80	101	4	1	3	3	1	2
5198,467	0,30							
5200,217	0,70	200	6	0	6	5	1	5
		200	6	1	6	5	0	5

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
5200,436	0,20	101	4	3	2	3	3	1
5200,727	0,50	200	5	1	4	4	2	3
5201,015	0,20	200	5	2	4	4	1	3
5202,638	0,80	101	6	1	6	5	1	5
		101	6	0	6	5	0	5
5203,045	0,70	101	5	2	4	4	2	3
5203,316	0,60	101	5	1	4	4	1	3
5203,820	0,30	200	3	3	0	2	2	1
5204,619	0,80	101	4	2	2	3	2	1
5206,918	0,80	101	4	3	1	3	3	0
5207,400	0,15	200	5	2	3	4	3	2
5207,670	0,70	200	7	0	7	6	1	6
		200	7	1	7	6	0	6
5208,272	0,20	200	6	2	5	5	1	4
5210,155	0,80	101	7	1	7	6	1	6
		101	7	0	7	6	0	6
5210,235	0,70	101	5	3	3	4	3	2
5210,574	0,40	101	6	2	5	5	2	4
5210,624	0,70	101	6	1	5	5	1	4
5211,485	0,35	200	5	3	3	4	2	2
5213,517	0,35	101	5	2	3	4	2	2
5214,255	0,60	101	5	4	2	4	4	1
5214,855	0,70	200	8	0	8	7	1	7
		200	8	1	8	7	0	7
5215,357	0,60	200	7	1	6	6	2	5
		200	7	2	6	6	1	5
5217,421	0,70	101	8	1	8	7	1	7
		101	8	0	8	7	0	7
5217,771	0,60	200	4	4	1	3	3	0
		101	7	2	6	6	2	5
		101	7	1	6	6	1	5
5218,396	0,30	101	6	3	4	5	3	3
5219,317	0,30	101	5	4	1	4	4	0
5219,420	0,70	101	6	2	4	5	2	3
5220,089	0,15							
5220,168	0,60	101	5	3	2	4	3	1
5221,768	0,60	200	9	0	9	8	1	8
		200	9	1	9	8	0	8
5222,210	0,30	200	8	1	7	7	2	6
		200	8	2	7	7	1	6
5223,246	0,20	200	7	2	5	6	3	4
5224,427	0,80	101	9	1	9	8	1	8
		101	9	0	9	8	0	8
5224,685	0,60	101	8	2	7	7	2	6
		101	8	1	7	7	1	6
5226,998	0,15	101	6	5	2	5	5	1
5228,410	0,60	200	10	0	10	9	1	9
		200	10	1	10	9	0	9
5228,510	0,70	200	6	4	3	5	3	2
5228,784	0,50	200	9	1	8	8	2	7

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
		200	9	2	8	8	1	7
5229,250	0,15	101	4	3	1	3	1	2
5229,821	0,15*	200	8	2	6	7	3	5
5229,854	0,30	200	8	3	6	7	2	5
5230,472	0,50	101	6	5	1	5	5	0
5231,176	0,40	101	10	1	10	9	1	9
		101	10	0	10	9	0	9
5231,345	0,70	101	9	2	8	8	2	7
		101	9	1	8	8	1	7
5232,214	0,15	101	8	3	6	7	3	5
5232,258	0,60	101	8	2	6	7	2	5
5232,726	0,70	101	7	4	4	6	4	3
5233,222	0,15	200	7	4	4	6	3	3
5234,769	0,40	200	11	0	11	10	1	10
		200	11	1	11	10	0	10
5235,092	0,40	200	10	1	9	9	2	8
		200	10	2	9	9	1	8
5236,042	0,25	200	9	2	7	8	3	6
5237,448	0,60	101	7	5	3	6	5	2
		200	8	3	5	7	4	4
5237,647	0,65	101	11	1	11	10	1	10
		101	11	0	11	10	0	10
5237,741	0,70	101	10	2	9	9	2	8
		101	10	1	9	9	1	8
5238,283	0,20*	200	8	4	5	7	3	4
5238,516	0,20*	101	9	3	7	8	3	6
	*	101	9	2	7	8	2	6
5238,782	0,50	101	7	6	2	6	6	1
5239,808	0,25	101	8	4	5	7	4	4
5240,614	0,60	101	8	3	5	7	3	4
5240,852	0,25	200	12	0	12	11	1	11
		200	12	1	12	11	0	11
5240,886	0,15	101	7	6	1	6	6	0
5241,109	0,25	200	11	1	10	10	2	9
		200	11	2	10	10	1	9
5242,001	0,20	200	10	2	8	9	3	7
		200	10	3	8	9	2	7
5245,778	0,20	101	7	5	2	6	5	4
	*	101	5	4	1	4	2	2
5245,936	0,40*	101	9	4	6	8	4	5
5246,663	0,20	200	13	1	13	12	0	12
		200	13	0	13	12	1	12
5246,868	0,20	200	12	1	11	11	2	10
		200	12	2	11	11	1	10
5249,184	0,40*	200	10	3	7	9	4	6
		200	10	4	7	9	3	6
5249,737	0,30*	101	12	2	11	11	2	10
	*	101	12	1	11	11	1	10
5249,820	0,40*	101	13	0	13	12	0	12
	*	101	13	1	13	12	1	12
5250,311	0,60*	101	11	3	9	10	3	8

Продолжение табл. 3

1	2	3	4			5		
	*	101	11	2	9	10	2	8
5251,596	0,20	101	8	4	4	7	4	3
5251,639	0,15*	101	10	4	7	9	4	6
5251,675	0,30*	101	10	3	7	9	3	6
5252,345	0,20*	101	5	5	0	4	3	1
5252,627	0,20*	200	5	3	2	4	2	3
5253,036	0,30	101	9	5	5	8	5	4
5253,152	0,30	200	6	6	1	5	5	0
5254,119	0,25							
5255,495	0,30	101	14	0	14	13	0	13
		101	14	1	14	13	1	13
5255,809	0,20							
5255,867	0,50	101	8	6	2	7	6	1
		101	12	3	10	11	3	9
		101	12	2	10	11	2	9
5257,026	0,30	200	10	5	6	9	4	5
5257,652	0,40	101	8	5	3	7	5	2

При отнесении спектра для линий с $J \leq 4$ использовался метод поиска комбинационных разностей основного состояния, а линии с более высокими J интерпретировались параллельно с решением обратной задачи по близости экспериментальных и расчетных значений центров. Идентификация значительной части линий оказалась возможной только благодаря хорошим предсказательным расчетам, так как комбинационные разности отсутствовали.

После интерпретации линий определены 175 вращательных уровней энергии колебательных состояний (101) и (200) (91 для состояния (101) и 84 для (200) до $J = 14$ и $K_a = 8$ (при этом использовались спектроскопические постоянные основного состояния из [1]). Значения экспериментальных уровней энергии, перечислены в табл. 4, где $\Delta E = E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$, а N обозначает число линий, из которых определялся данный уровень энергии. Как можно видеть из табл. 4, большая часть уровней, особенно с $J > 7$, определена из одной линии, что несколько снизило точность этих уровней и затруднило решение обратной задачи.

Таблица 4

Колебательно-вращательные уровни энергии состояний (101) и (200) H_2S (см^{-1})

J	K_a	K_c	E_{101}	$\Delta E \cdot 10^4$	N	E_{200}	$\Delta E \cdot 10^4$	N
0	0	0	5147,2270	0	1	5144,9910	0	1
1	0	1	5160,7085	7	2	5158,3695	29	2
1	1	1	5161,8410	-28	1	5159,5270	-53	2
1	1	0	5166,0220	-20	2	5158,7960	20	1
2	0	2	5184,2260	-7	2	5181,9545	-19	2
2	1	2	5184,4020	0	2	5182,1523	-7	3
2	1	1	5196,6538	-27	1	5194,6540	-24	3
2	2	1	5200,6850	-27	3	5198,7790	21	2
2	2	0	5203,8470	-9	2	5201,6450	-51	2
3	0	3	5216,6873	36	3	5214,4070	29	1
3	1	3	5216,6963	-3	3	5214,4210	-5	2
3	1	2	5239,8705	32	2	5237,3677	-19	4
3	2	2	5240,6460	21	3	5238,2375	-37	2
3	2	1	5251,2780	32	1	5249,2023	-10	3
3	3	1	5259,0493	-12	3	5257,1495	-42	2
3	3	0	5261,0940	6	2	5258,9810	-16	2
4	0	4	5258,2630	-8	3	5255,9520	17	1
4	1	4	5258,2645	5	2	5255,9520	8	2

Продолжение табл. 4

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i> ₁₀₁	$\Delta E \cdot 10^4$	<i>N</i>	<i>E</i> ₂₀₀	$\Delta E \cdot 10^4$	<i>N</i>
4	1	3	5291,1870	14	4	5288,8900	-14	1
4	2	3	5291,2776	17	3	5289,0105	-19	4
4	2	2	5311,9890	8	3	5310,4315	-36	2
4	3	2	5315,7775	-17	2	5314,4600	36	1
4	3	1	5324,3080	2	3	5322,2270	-72	1
4	4	1	5336,9620	-18	1	5335,1600	-2	2
4	4	0	5338,1150	29	1	5336,1470	-25	1
5	0	5	5309,0270	-15	2	5306,6710	22	2
5	1	5	5309,0300	15	2	5306,6680	-7	2
5	1	4	5351,4577	16	3	5349,1463	-28	4
5	2	4	5351,4620	35	3	5349,1550	-26	1
5	2	3	5383,8545	-47	2	5381,3680	-27	3
5	3	3	5384,2045	25	4	5381,8200	-50	1
5	3	2	5402,8160	-39	1	5401,0170	-25	2
5	4	2	5409,9165	12	3	5408,5230	30	2
5	4	1	5416,1210	-36	2	—	—	—
5	5	1	5434,4150	-19	1	5432,7470	10	1
5	5	0	5434,9980	-12	1	5433,2240	4	1
6	0	6	5368,9800	25	3	5366,5635	35	2
6	1	6	5368,9800	25	2	5366,5633	33	3
6	1	5	5420,8416	32	3	5418,4880	7	1
6	2	5	5420,8380	8	1	5418,4880	9	2
6	2	4	5462,7637	16	3	—	—	—
6	3	4	5462,7880	13	1	5460,5020	-50	2
6	3	3	5494,7860	-91	1	—	—	—
6	4	3	—	—	—	5492,2495	23	2
6	4	2	—	—	—	5509,3210	104	1
6	5	2	5523,1020	9	2	5521,7570	25	1
6	5	1	5527,1485	-19	2	—	—	—
6	6	1	5551,3350	-20	1	5549,8265	-24	2
6	6	0	5551,6150	13	1	5550,0440	73	1
7	0	7	5438,1040	18	3	5435,6170	14	2
7	1	7	5438,1040	18	3	5435,6165	9	2
7	1	6	5499,3650	-28	1	5496,9590	-2	1
7	2	6	5499,3725	50	2	—	—	—
7	2	5	—	—	—	5548,3930	29	3
7	3	5	5550,7330	-15	1	5548,3930	35	1
7	3	4	—	—	—	5589,5150	-128	1
7	4	4	5592,0933	27	3	5589,7370	36	1
7	4	3	—	—	—	5618,0250	110	1
7	5	3	5625,3320	38	2	—	—	—
7	5	2	5637,6656	0	1	—	—	—
7	6	2	5655,3575	-12	2	—	—	—
7	6	1	5657,7330	28	1	—	—	—
7	7	1	5687,5880	-4	1	—	—	—
7	7	0	5687,7190	31	1	—	—	—
8	0	8	5516,3915	-8	2	5513,8240	-7	1
8	1	8	5516,3915	-8	2	5513,8240	-7	1
8	1	7	5587,0395	6	2	5584,5620	10	1
8	2	7	5587,0370	-18	1	5584,5610	0	2

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E</i> ₁₀₁	$\Delta E \cdot 10^4$	<i>N</i>	<i>E</i> ₂₀₀	$\Delta E \cdot 10^4$	<i>N</i>
8	2	6	5647,7350	-59	1	—	—	
8	3	6	5647,7360	-24	1	5645,3310	38	1
8	3	5	5698,4930	7	1	5696,1170	-16	1
8	4	5	5698,4760	83	1	—	—	
8	4	4	5738,8320	0	2	—	—	
8	5	4	—	—		5736,4050	27	1
8	5	3	5763,4080	-17	1	—	—	
8	6	2	5782,5204	15	1	—	—	
8	7	2	—	—		5805,5190	32	1
8	7	1	5807,9320	-47	1	—	—	
8	8	0	5843,0400	-10	1	—	—	
9	0	9	5603,8360	4	2	5601,1750	-2	1
9	1	9	5603,8360	4	2	5601,1750	-2	1
9	1	8	5683,8370	-27	2	5681,2780	-25	1
9	2	8	5683,8365	-32	2	5681,2780	-25	1
9	2	7	—	—		5751,3390	-3	1
9	5	5	5863,7600	0	1	—	—	
10	0	10	5700,4220	35	1	5697,6560	30	1
10	1	10	5700,4220	35	1	5697,6560	30	1
10	1	9	5789,7550	-7	1	5787,1060	29	1
10	2	9	5789,7550	-7	1	5787,1060	29	1
10	2	8	—	—		5866,4150	29	1
10	3	8	—	—		5866,4140	21	1
10	4	7	—	—		5935,6720	-84	1
10	5	6	—	—		5994,8870	-49	1
11	0	11	5806,1190	-67	1	5803,2410	-17	1
11	1	11	5806,1190	-67	1	5803,2410	-17	1
11	1	10	—	—		5902,0050	-66	1
11	2	10	—	—		5902,0050	-66	1
12	0	12	—	—		5917,9240	-35	1
12	1	12	—	—		5917,9240	-35	1
12	1	11	6028,8640	-5	1	6025,9950	76	1
12	2	11	6028,8640	-5	1	6025,9950	76	1
12	2	10	6126,4630	12	1	—	—	
12	3	10	6126,4630	12	1	—	—	
13	0	13	6044,8470	29	1	6041,6900	7	1
13	1	13	6044,8470	29	1	6041,6900	7	1
14	0	14	6177,8163	-3	1	—	—	
14	1	14	6177,8163	-3	1	—	—	

Как показано в [1–3,5], уровни энергии молекулы H₂S могут быть рассчитаны с использованием эффективного гамильтониана:

$$H = \sum_{v,v'} |v\rangle H^{vv'} \langle v'|, \quad (1)$$

где H^{vv} — хорошо известный вращательный гамильтониан типа Уотсона в H представлении, а резонансные члены $H^{vv'}$ (при $v \neq v'$) имеют в нашем случае вид

$$H^{101,200} = C_y^{101,200} iJ_y + C_{xz}^{101,200} \{J_x, J_z\}; \quad (2)$$

$$H^{101,002} = C_y^{101,002} iJ_y + C_{xz}^{101,002} \{J_x, J_z\}; \quad (3)$$

$$H^{200,002} = F_{xy}^{200,002} J_{xy}^2; \quad (4)$$

$$J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2, \{A, B\} = AB + BA.$$

Гамильтониан в форме (1)–(4) учитывает резонансы Кориолиса и Дарлинг–Деннисона между тремя колебательными состояниями (200), (101) и (002). Строго говоря, суммирование в (1) должно включать также $v, v' = (021), (040), (120)$, то есть все состояния, входящие в первую гексаду. Но, поскольку центры полос $2\nu_2 + \nu_3, 4\nu_2, \nu_1 + 2\nu_2$ значительно отстоят от центров анализируемых полос (см. табл. 1), то мы пренебрегли их влиянием.

Полученные в результате подгонки спектроскопические постоянные приведены в табл. 5. В скобках даны 68%-е доверительные интервалы в единицах последних значащих цифр. Константы без доверительных интервалов не варьировались в процессе подгонки. Вращательные константы и колебательная энергия состояния (002) были предварительно рассчитаны с использованием колебательно-вращательных и ангармонических параметров из [9].

Таблица 5

Вращательные, центробежные и резонансные постоянные состояний (101), (200) и (002) H_2^{32}S (см^{-1})

Параметр	(101)	(200)	(002)
E	5147,2270	5144,9910	5241,86 ₇ (11)
A	9,98976 ₂ (29)	10,00766 ₂ (26)	9,859 ₄ (10)
B	8,80994 ₃ (22)	8,79814 ₇ (22)	8,85
C	4,606521 ₁ (30)	4,601367 ₉ (33)	4,62
$\Delta_k \cdot 10^3$	3,387 ₄ (15)	3,422 ₈ (12)	3,4
$\Delta_{jk} \cdot 10^3$	–2,0482 ₂ (81)	–2,0516 ₁ (88)	–1,9
$\Delta_j \cdot 10^4$	6,178 ₉ (15)	6,247 ₄ (18)	6,2
$\delta_k \cdot 10^4$	–0,978 ₀ (28)	–1,209 ₂ (37)	–1,0
$\delta_j \cdot 10^4$	2,7936 ₈ (81)	2,940 ₀ (10)	2,9
$H_k \cdot 10^6$	1,43 ₇ (14)	1,3	1,3
<hr/>			
$C_{xz}^{101-200} = -0,272077 (29)$	$C_{xz}^{101-002} \cdot 10^2 = -3,325 (10)$		
	$F_{xy}^{00-202} \cdot 10^2 = 4,979 (10)$		

Примечание. Стандартное отклонение $\sigma = 3,6 \cdot 10^{-3}$ для 175 уровней.

Из подгонки оказалось возможным вследствие резонансного взаимодействия между состояниями (101), (200) и (002) уточнить значение E_v и вращательной постоянной A для (002). Спектроскопические постоянные из табл. 5 восстанавливают 175 экспериментальных уровней энергии со средней точностью $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Анализ разностей $\Delta = E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$ показывает, что:

$$\begin{aligned}
 |\Delta| &\leq 0,002 \text{ для } 50,3\% \text{ уровней} \\
 0,002 < |\Delta| &\leq 0,004 \text{ для } 35,8\% \text{ уровней} \\
 0,004 < |\Delta| &\leq 0,006 \text{ для } 5,8\% \text{ уровней} \\
 0,006 < |\Delta| &\leq 0,019 \text{ для } 8,1\% \text{ уровней}
 \end{aligned}$$

Таким образом, 86% всех уровней восстанавливается с точностью не хуже $0,004 \text{ см}^{-1}$.

Значения спектроскопических постоянных для колебательных состояний (101) и (200) очень близки, это происходит в результате локального характера валентных колебаний в H_2S . Резонансные постоянные $C_{x,z}^{101,200}, C_{xz}^{101,002}$ и $F_{xy}^{200,002}$ хорошо согласуются с величинами, полученными в [7] для колебательных состояний (111), (210) и (012). Определение параметров C_y в нашем случае оказалось невозможным из-за меньших, чем в [7], значений квантовых чисел J и K_a экспериментальных уровней энергии, включенных в подгонку.

В [7] было показано, что резонансы типа Кориолиса и Дарлинг–Деннисона являются очень сильными для H_2S , и вследствие этого наблюдается почти равное перемешивание колебательных состояний (111), (200) и (012). Мы пришли к выводу, что подобная картина наблюдается и в случае состояний (101), (200) и (002), но переходы на уровни (101), (200), связанные сильным резонансом с (002), в эксперименте обнаружены не были. Примеры резонансного перемешивания между состояниями (101), (200) и (002) даны в табл. 6.

Коэффициенты смешивания волновых функций для некоторых уровней энергии состояний (101), (200) и (002) молекулы H₂S

J	K_a	K_c	v	$E_{\text{эксп}}$	(101)	(200)	(002)
2	1	1	101	5196,653	0,819	0,180	0,00
2	2	1	200	5198,779	0,180	0,819	0,00
4	2	2	101	5311,989	0,567	0,432	0,00
5	3	2	101	5402,816	0,770	0,229	0,00
5	4	2	101	5409,916	0,872	0,127	0,00
5	4	2	200	5408,523	0,263	0,736	0,00
6	2	4	101	5462,763	0,975	0,006	0,018
6	3	4	101	5462,788	0,970	0,013	0,015
6	3	3	101	5494,786	0,710	0,288	0,00
6	4	3	101	5495,504	0,805	0,134	0,00
7	4	4	101	5592,093	0,920	0,058	0,020
8	4	4	101	5738,832	0,828	0,093	0,078

В заключение отметим, что уровни (101) и (200) с $J \geq 7$ могут возмущаться за счет взаимодействия с состояниями (021) и (120), как это следует из сравнения их энергетических спектров. Возможно, именно этим объясняются большие значения ΔE для некоторых уровней с $J \geq 7$.

1. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 1462.
2. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lechuga-Fossat L., Johns J.W.C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109. P. 300.
3. Strow L.L. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 97. P. 9.
4. Lane W.C., Edwards T.H., Gillis J.R. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 111. P. 320.
5. Lechuga-Fossat L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. // Can. J. Phys. 1984. V. 62. P. 1889.
6. Snuder L.E., Edwards T.H. // J. Mol. Spectrosc. 1969 V. 31. P. 347.
7. Lechuga-Fossat L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. et al. // Mol. Phys. 1987. V. 61. P. 23.
8. Allen H.C., Plyler E.K. // J. Mol. Spectrosc. 1954. V. 22. P. 1104.
9. Senekowitsch J., Carter S., Zilch A. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 783.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР, Томск
Государственный институт прикладной оптики, Казань

Поступила в редакцию
26 августа 1991 г.

O.V. Zotov, V.S. Makarov, O.V. Naumenko, A.D. Bykov. **Absorption Spectrum of H₂S in the 1.9 μm Region.**

The absorption spectrum of H₂S molecule between 5050 and 5270 cm⁻¹ has been recorded with Fourier – Transform spectrometer UFS-02 with resolution of 0.0098 cm⁻¹. The lines of 2v₁ and v₁+v₃ bands have been identified and energy levels of (200), (101) vibrational states up to $J = 14$ and $K_a = 8$, rotational, Coriolis, and Darling – Dennison resonance constants have been determined.