

УДК 539.194

Исследование спектров высокого разрешения молекулы сероводорода в районе 760 нм

О.В. Науменко, С.С. Васильченко, О.М. Люлин,
А.А. Маринина, В.И. Перевалов✉*

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

Поступила в редакцию 19.09.2023;
после доработки 24.10.2023;
принята к печати 25.10.2023

Зарегистрированы спектры молекулы сероводорода в диапазоне 12930–13310 см⁻¹ при комнатной температуре и трех давлениях 10, 20 и 30 торр на высокочувствительном лазерном спектрометре внутрирезонаторного затухания с чувствительностью по коэффициенту поглощения $3 \cdot 10^{-11}$ см⁻¹. Определены центры и интенсивности спектральных линий. Выполнено теоретическое моделирование этих спектров в рамках метода эффективных операторов. Отмечено значительное расхождение рассчитанных вариационным методом (Azzam A.A.A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Naumenko O.V. Exomol line lists XVI: A hot line list for H₂S // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2016. V. 460. P. 4063–4074) и экспериментальных значений центров и интенсивностей спектральных линий.

Ключевые слова: сероводород, H₂³²S, спектры высокого разрешения, высокая чувствительность, параметры спектральных линий, эффективный гамильтониан, оператор эффективного дипольного момента; hydrogen sulfide, high resolution spectra, high sensitivity, spectral line parameters, effective Hamiltonian, effective dipole moment operator.

Введение

Сероводород (H₂S) входит в число загрязняющих атмосферу Земли газов. Его источники — нефте- и газоперерабатывающие заводы и извержения вулканов. Сероводород обнаружен также в атмосферах других планет Солнечной системы, например Урана [1] и Юпитера [2]. Сера является ключевым элементом в химии некоторых планет-гигантов.

Поскольку в таких приложениях, как дистанционное зондирование атмосферы Земли, определение концентрации H₂S в атмосферах планет-гигантов, исследование химического состава экзопланет, используются спектроскопические методы, то знание параметров спектральных линий этой молекулы весьма актуально.

В результате многочисленных экспериментальных исследований спектров поглощения молекулы сероводорода в диапазоне длин волн от микроволнового до видимого (см. литературу в [3, 4]) были получены списки спектральных линий в интервале

волновых чисел 2,9–11329,78 см⁻¹, включающие в себя центры и интенсивности линий этой молекулы. Эти линии вошли в международную базу данных HITRAN2020 (www.hitran.org). Ограничение сверху этой базы данных волновым числом 11329,78 см⁻¹ связано с отсутствием экспериментальных интенсивностей линий в высокочастотном диапазоне. Список параметров спектральных линий AYT2 для молекулы сероводорода, рассчитанный с эмпирической поверхностью потенциальной энергии и *ab initio* поверхностью дипольного момента, покрывает волновые числа до 20000 см⁻¹ [5]. Однако он нуждается в экспериментальном подтверждении. Поэтому целью настоящей работы является измерение центров и интенсивностей спектральных линий молекулы сероводорода в диапазоне 12930–13310 см⁻¹. Нам известна только одна публикация [6], в которой с использованием внутрирезонаторного лазерного спектрометра (ICLAS) были определены центры спектральных линий молекулы H₂³²S в диапазоне 13030–13370 см⁻¹. Интенсивности линий измерены не были, а точность определения центров линий была хуже, чем 0,02 см⁻¹.

С точки зрения внутримолекулярной динамики молекула H₂S близка к пределу локальных мод, когда минимизируется взаимодействие между связями и колебания каждой связи осуществляются

* Ольга Васильевна Науменко (olga@iao.ru); Семен Сергеевич Васильченко (s.vasilchenko@iao.ru); Олег Михайлович Люлин (ol@iao.ru); Анастасия Александровна Маринина (lukashevskaya@iao.ru); Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@iao.ru).

независимо. Для колебательных энергий выше 9900 см^{-1} образуются локально-модовые пары колебательных состояний с разной симметрией и одинаковой колебательной энергией. Вращательные уровни энергии для локально-модовой пары также совпадают. Начиная с $J = 4$ колебательно-вращательные (КВ) уровни энергии такой пары образуют четырехкратные кластеры второго рода [7] из двухкратно вырожденных уровней энергии первого и второго колебательных состояний с вращательным квантовым числом K_c , близким к J . Самые сильные линии в спектре локально-модовой пары соответствуют КВ-переходам на кластерные уровни.

Экспериментальные исследования характерных черт КВ-взаимодействий в пределе локальных мод представляют особый интерес для развития теории. Для молекулы H_2S эффекты, связанные с достижением предела локальных мод, впервые были экспериментально обнаружены в [8] в области 9900 см^{-1} и затем неоднократно исследовались в области $10400\text{--}16500\text{ см}^{-1}$ [6, 9–14]. Однако во всех перечисленных работах анализировались только центры КВ-переходов.

Эксперимент

Спектры поглощения H_2S были зарегистрированы на высокочувствительном лазерном спектрометре внутрирезонаторного затухания (CRDS), созданном в Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН [15]. Схема спектрометра и принципы обработки данных заимствованы из работ [16, 17]. В качестве источника излучения применяли перестраиваемый диодный лазер с внешним резонатором (ECDL) фирмы Sacher Lasertechnik, который обеспечивает регистрацию спектров в диапазоне $752\text{--}775\text{ нм}$ ($12912\text{--}13300\text{ см}^{-1}$). Для измерения экспоненциального затухания внутрирезонаторного поля применяли кремниевый лавинный фотодетектор (Thorlabs APD410A). Спектрометр обеспечивает чувствительность по коэффициенту поглощения на уровне $3 \cdot 10^{-11}\text{ см}^{-1}$.

Спектры сероводорода были зарегистрированы в диапазоне $12930\text{--}13310\text{ см}^{-1}$ для трех давлений: 10, 20 и 30 торр. Для исследований был использован образец сероводорода фирмы Voessen с заявленной чистотой 99,5%. Мы предположили, что концентрации изотопологов в нем естественные. Отношение сигнала к шуму составило ~ 3000 для сильных линий. Давление в ячейке CRDS измерялось емкостным манометром Inficon CDG020D с полной шкалой в 50 торр и точностью 0,5%. Мониторинг температуры в кювете резонатора проводился в течение всего времени измерения термистором TDK B57861S на 10 кОм. Поскольку отсутствовала система терморегулирования, температура в ходе измерений менялась от $24,0$ до $25,6^\circ\text{C}$. Перед каждой сессией измерений (каждый день) образец газа в кювете обновлялся; для устранения

примесей перед началом регистрации кювета продувалась чистым азотом.

Для калибровки частотной шкалы регистрировались линии поглощения А-полосы кислорода. Их центры сравнивались с соответствующими линиями в базе данных HITRAN2020, в которой для указанных линий декларируется неопределенность по положению меньшая, чем $1 \cdot 10^{-5}\text{ см}^{-1}$. В сумме для калибровки были использованы 43 линии кислорода в диапазоне $13031\text{--}13165\text{ см}^{-1}$. В результате все зарегистрированные линии были сдвинуты на $0,0016\text{ см}^{-1}$.

Исходя из этого, мы оцениваем неопределенность измеренных нами центров неперекрывающихся линий в $0,001\text{ см}^{-1}$. С учетом погрешности определения давления в кювете, величины неопределенности температуры, а также негерметичности ячейки (натекание в пределах 0,2 торр в сутки) относительная погрешность определения интенсивностей сильных неперекрывающихся линий находится в пределах 3%; она складывается из погрешности измерения давления (1,5%), натекания воздуха в кювету (0,5%), изменения температуры в процессе измерений (0,5%) и статистической ошибки (0,5%). Погрешность измерения интенсивностей слабых и перекрывающихся линий может достигать десятков процентов.

Определение параметров спектральных линий

Параметры спектральных линий были определены подгонкой модельных спектров к экспериментальным с использованием контура линии из работ [18, 19], который базируется на модели сильных столкновений с учетом квадратичной зависимости от скоростей сталкивающихся молекул. Однако из специфических параметров этого профиля определимым оказался только коэффициент сужения, который варьировался для ряда сильных линий. Доплеровская полуширина рассчитывалась для каждой линии. При значении волнового числа 13000 см^{-1} она равна $0,014\text{ см}^{-1}$. Коэффициент самоуширения в большинстве случаев составлял $0,1356\text{ см}^{-1}/\text{атм}$ — среднее значение коэффициентов уширения, полученных для сильных изолированных линий. Участки спектра в пределах $0,5\text{--}1,0\text{ см}^{-1}$ подгонялись с помощью компьютерной программы из работы [20]. Выбор ширины участка спектра для подгонки зависел от интенсивности и плотности линий на этом участке. В итоге были определены параметры около 3200 линий молекулы сероводорода в диапазоне $12930\text{--}13310\text{ см}^{-1}$. Качество подгонки параметров спектральных линий демонстрируется на рис. 1.

Видно, что невязки между модельными и экспериментальными коэффициентами поглощения на три порядка меньше, чем сами коэффициенты поглощения для сильных линий.

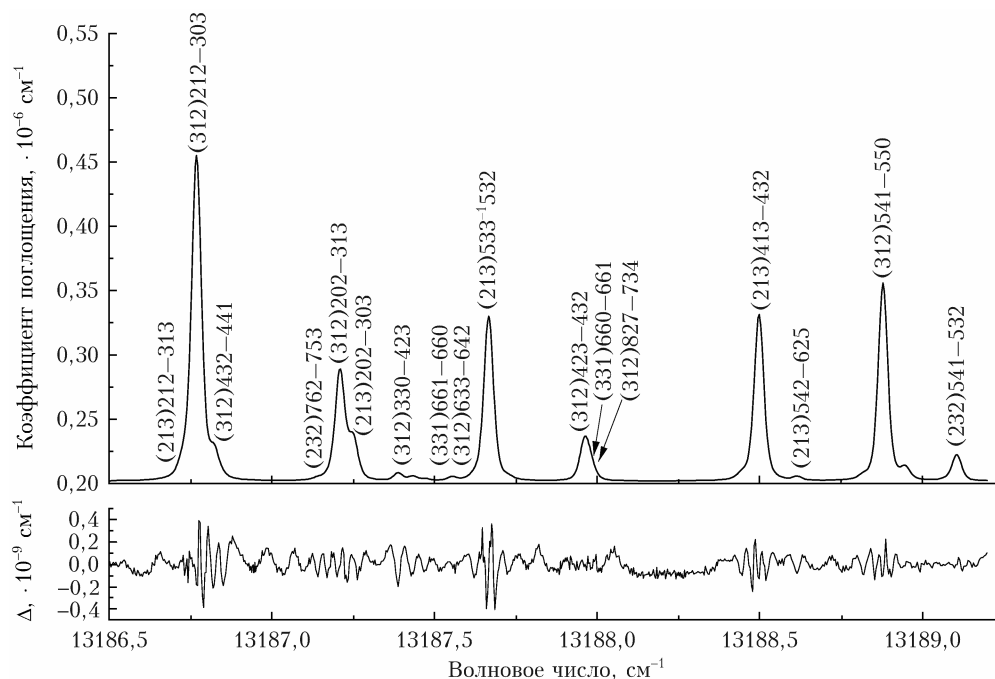


Рис. 1. Экспериментальный и модельный спектры молекулы H_2^{32}S при давлении 30 торр в интервале $13186,5\text{--}13189,1\text{ см}^{-1}$ (в выбранном масштабе совпадают) (сверху); невязка подгонки (снизу). Колебательные квантовые числа основного состояния (000) опущены

Идентификация спектра

Идентификация экспериментального списка линий проводилась на основе результатов работы [6] с применением специализированного компьютерного кода для автоматической идентификации молекулярных спектров [21]. В [6] были идентифицированы линии полос (213)–(000) и (312)–(000), верхние колебательные состояния которых составляют локально-модовую пару. Параллельно с этим уточнялись параметры эффективного КВ-гамильтониана. Высокая чувствительность используемой экспериментальной техники позволила зарегистрировать значительное количество слабых линий, отсутствующих в [6]. В результате удалось впервые идентифицировать линии поглощения полос (331)–(000) и (232)–(000), верхние колебательные состояния которых образуют вторую локально-модовую пару. Они рассматривались в [6] как темные состояния. Идентификация спектра также контролировалась сравнением с вариационным расчетом [5].

Всего в спектре было идентифицировано 1236 КВ-переходов с вращательными квантовыми числами J от 0 до 8, что соответствует 1076 КВ-линиям. На основе идентифицированных линий было определено 304 экспериментальных КВ-уровня энергии для состояний (213), (312), (331) и (232). Для сравнения (рис. 2) отметим, что в [6] были определены лишь 134 уровня энергии для состояний (213) и (312) из анализа 187 КВ-переходов, из которых 166 попадают в исследованный нами диапазон.

В работе [6] наблюдались только сильные линии с интенсивностями до 10^{-27} см/молек. при 296 К, в то время как в нашем случае наблюдались и были

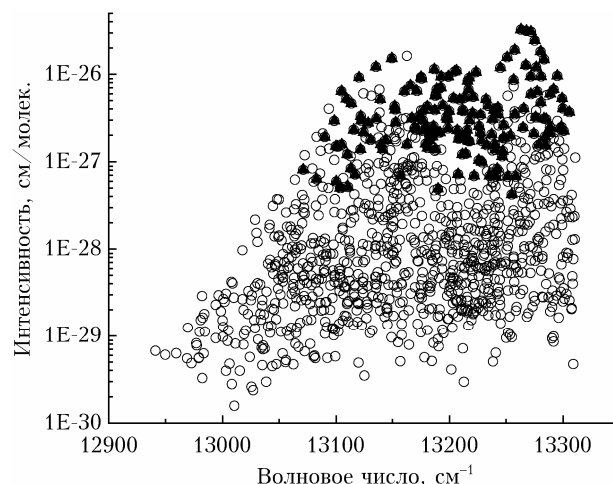


Рис. 2. Интенсивности линий при 296 К, идентифицированных в [6] (треугольники, 166 переходов) и в настоящей работе (кружки, 1076 переходов)

идентифицированы линии с интенсивностями вплоть до 10^{-30} см/молек.

Моделирование уровней энергии

Гармонические частоты молекулы сероводорода удовлетворяют приближенному соотношению $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$. Теоретическая модель эффективного гамильтониана, используемая в настоящей работе, учитывает резонансные КВ-взаимодействия, возникающие вследствие представленного выше соотношения между гармоническими частотами: резонансные взаимодействия Кориолиса и ангармонические резонансные взаимодействия (Ферми, Дарлинг–Деннисона

и др.). Таким образом, эффективный гамильтониан может быть представлен как сумма нескольких операторов:

$$H^{\text{eff}} = H_{\text{VR}} + H_{\text{C}} + H_{\text{A}}, \quad (1)$$

где H_{VR} — диагональный КВ-оператор типа Уотсона; H_{C} и H_{A} — операторы резонансных взаимодействий Кориолиса и ангармонических резонансных взаимодействий соответственно. Вид оператора H_{VR} , записанного в представлении I' с использованием редукции A -типа, и операторов взаимодействия H_{C} и H_{A} можно найти в работе [22].

Параметры эффективного гамильтониана были определены их подгонкой к экспериментальным значениям уровней энергии с помощью метода наименьших квадратов. Была осуществлена невзве-

шенная подгонка. В процессе моделирования выяснилось, что колебательные состояния (251) и (152), которые образуют еще одну локально-модовую пару, необходимо также включить в рассмотрение, поскольку их вращательные подуровни взаимодействуют с подуровнями моделируемых состояний (213) и (312), (331) и (232). Локально-модовые пары имеют практически одинаковую вращательную структуру, поэтому один набор диагональных параметров варьировался для каждой пары. Такой подход применялся в работах [6, 8–14] при моделировании КВ-уровней состояний в пределах локальных мод.

Итоговый набор параметров для шести взаимодействующих состояний приведен в табл. 1–3. Всего варьировалось 24 диагональных и 23 резонансных

Т а б л и ц а 1

Вращательные и центробежные постоянные для состояний (213), (312), (331), (232), (251), (152) молекулы H_2S , см^{-1}

Параметр	Колебательные состояния			
	(213), (312)	(331), (232)	(251)	(152)
E_v	13222,78857(270)	13170,21577(300)	13063,66	13063,83
A	9,66209(280)	10,48140(350)	11,8071	11,7963
B	8,82560(280)	9,48634(350)	9,9065	9,9072
C	4,353215(200)	4,288440(250)	4,2227	4,2270
Δ_K	0,51314(820)E-02	0,6389(110)E-02	0,9413(270)E-02	0,1202(400)E-01
Δ_{JK}	–0,37464(930)E-02	–0,3987(130)E-02	–0,4951(170)E-02	–0,7556(250)E-02
Δ_J	0,9692(200)E-03	0,1005(250)E-02	0,1365E-02	0,1365E-02
δ_K	–0,1845(160)E-03	0,1387(240)E-03	0,9996E-03	0,9996E-03
δ_J	0,44361(990)E-03	0,4701(120)E-03	0,6580E-03	0,6580E-03
H_K	0,6544(640)E-05	0,17728(670)E-04	0,1673E-04	0,1673E-04
H_{KJ}	0,1093E-05		–0,1052E-04	–0,1052E-04
H_{JK}	–0,1860E-05	–0,2850E-05	0,3733E-05	0,3733E-05
H_J	0,3779E-06	0,6534E-06		
h_K	0,2103E-05	0,5237E-05	0,1128E-04	0,1128E-04
h_{KJ}	–0,6292E-06	–0,1316E-05		
h_J	0,1888E-06	0,3271E-06		
L_K	–0,9081E-08	–0,3956E-07		

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 в скобках даны 68%-е доверительные интервалы в единицах последней значащей цифры.

Т а б л и ц а 2

Параметры ангармонических резонансов для состояний (232), (312), (331), (213) молекулы H_2S , см^{-1}

Взаимодействующие колебательные состояния	F_K	F_J	F_{xy}	F_{xyK}
(331)–(213)	–0,3854(160)E-01	–0,65104(790)E-01	–0,5027(100)E-01	0,1574(180)E-03
(232)–(312)	–0,3900(160)E-01	–0,64793(790)E-01	–0,5072(100)E-01	0,1873(180)E-03

Т а б л и ц а 3

Параметры резонансов Кориолиса для состояний (312), (213), (331), (232), (251), (152) молекулы H_2S , см^{-1}

Взаимодействующие колебательные состояния	C_{xzK}	C_{yK}	C_{xz}	C_{xzf}
(312)–(213)	0,5625(310)E-03		–0,80147(150)E+00	
(312)–(331)		0,1548(120)E-02	–0,14431(760)E-01	
(232)–(213)		–0,1582(120)E-02	–0,13995(760)E-01	
(232)–(331)	0,12694(410)E-02		–0,81229(210)E+00	
(232)–(251)		0,8878(490)E-02	–0,6432(370)E-01	–0,3747(490)E-03
(152)–(331)		–0,8460(420)E-02	–0,6369(190)E-01	–0,3313(230)E-03
(152)–(251)			–0,46280(690)E+00	

параметров. Ряд параметров фиксировался. Среднеквадратичное отклонение подгонки составило $0,0085 \text{ см}^{-1}$. Параметры H_{VR} для темных колебательных состояний (251) и (152) были фиксированы значениями, полученными в результате глобального моделирования КВ-уровней энергии молекулы H_2S методом эффективного гамильтониана [3], а некоторые из них были скорректированы посредством подгонки к вариационным уровням энергии [5].

В табл. 4 приведены экспериментальные уровни энергии для состояний (213) и (312), их отклонения от рассчитанных значений; выделены четырехкратно вырожденные уровни. В литературе это вырождение называется кластеризацией второго рода (см., например, [7]). Переходам на эти уровни соответствуют самые сильные линии, наблюдаемые в спектре. Четырехкратные кластеры второго рода образуются начиная с $J = 4$ и K_c , близких к J .

Таблица 4

Экспериментальные КВ-уровни энергии состояний (213) и (312) молекулы H_2S , см^{-1}

$J K_a K_c$	(213)		(312)		$J K_a K_c$	(213)		(312)	
	Энергия	Δ	Энергия	Δ		Энергия	Δ	Энергия	Δ
0 0 0	13222,7893	0,0007	,7899	0,0013	6 3 4	13528,6924	0,0031	,6926	0,0033
1 0 1	13235,4817	0,0020	,4825	0,0028	6 3 3	13563,0535	0,0079	,0542	0,0085
1 1 1	13237,2863	-0,0019	,2867	-0,0015	6 4 3	13557,9344	-0,0051	,9348	-0,0032
1 1 0	13241,2739	-0,0003	,2743	0,0000	6 4 2	13575,7673	-0,0101	,7673	-0,0112
2 0 2	13258,1948	0,0014	,1946	0,0012	6 5 2	13593,6587	0,0097	,6583	0,0107
2 1 2	13258,6770	0,0004	,6766	-0,0000	6 5 1	13595,9668	0,0042	,9664	0,0057
2 1 1	13270,6339	0,0038	,6351	0,0050	6 6 1	13628,2269	0,0048	,2277	0,0055
2 2 1	13276,0395	-0,0063	,0401	-0,0057	6 6 0	13628,3290	0,0048	,3296	0,0056
2 2 0	13278,7044	-0,0035	,7050	-0,0029	7 0 7	13499,8710	0,0025	,8706	-0,0048
3 0 3	13289,3815	-0,0003	,3825	0,0013	7 1 7	13499,8710	-0,0034	,8713	-0,0031
3 1 3	13289,3170	0,0008	,3159	-0,0001	7 1 6	13561,9473	-0,0018	,9522	0,0037
3 1 2	13311,8623	0,0028	,8618	0,0023	7 2 6	13561,9526	0,0006	,9525	0,0012
3 2 2	13314,0729	-0,0003	,0735	0,0002	7 2 5	13613,8063	0,0043	,8067	0,0050
3 2 1	13323,6675	0,0052	,6676	0,0053	7 3 5	13613,9003	0,0026	,9009	0,0034
3 3 1	13334,3719	-0,0092	,3720	-0,0091	7 3 4	13656,0935	-0,0025	,0933	-0,0027
3 3 0	13335,8085	-0,0068	,8088	-0,0065	7 4 4	13654,5026	0,0012	,5025	0,0014
4 0 4	13328,9658	-0,0050	,9683	-0,0023	7 4 3	13691,1678	-0,0100	,1151	-0,0241
4 1 4	13328,9573	-0,0011	,9573	-0,0009	7 5 3	13681,2163	-0,0202	,2168	-0,0167
4 1 3	13362,4676	0,0009	,4683	0,0019	7 5 2	13700,2358	-0,0078	,2351	-0,0078
4 2 3	13361,9312	0,0002	,9314	0,0003	7 6 2	13725,8607	-0,0095	,8594	-0,0063
4 2 2	13382,4863	0,0032	,4863	0,0036	7 6 1	13727,0248	-0,0147	,0247	-0,0086
4 3 2	13388,2039	0,0040	,2039	0,0040	7 7 1	13766,5085	0,0012	,5073	0,0004
4 3 1	13395,0631	0,0065	,0635	0,0069	7 7 0	13766,5489	0,0004	,5484	0,0009
4 4 1	13412,4364	-0,0077	,4366	-0,0076	8 0 8	13574,1745	-0,0001	,1746	0,0024
4 4 0	13413,0879	-0,0064	,0876	-0,0068	8 1 8	13574,1752	0,0005	,1749	0,0027
5 0 5	13377,2576	-0,0009	,2578	-0,0023	8 1 7	13645,8581	-0,0010	,8586	-0,0009
5 1 5	13377,2578	-0,0006	,2575	-0,0026	8 2 7	13645,8585	0,0005	,8581	-0,0002
5 1 4	13420,1741	0,0006	,1742	0,0009	8 2 6	13707,4158	-0,0014	,4158	-0,0006
5 2 4	13420,0689	0,0007	,0702	0,0022	8 3 6	13707,3995	0,0001	,3986	0,0000
5 2 3	13453,6335	-0,0005	,6338	-0,0002	8 3 5	13759,0514	-0,0005	,0525	0,0013
5 3 3	13451,4081	0,0046	,4077	0,0077	8 4 5	13758,6999	-0,0007	,6970	-0,0027
5 3 2	13470,2201	0,0021	,2199	0,0006	8 4 4	13801,7634	-0,0121	,7660	-0,0076
5 4 2	13481,3015	0,0107	,3010	0,0103	8 5 4	13797,8972	0,0030	,9048	0,0144
5 4 1	13485,5594	0,0072	,5592	0,0072	8 5 3	13839,6949	0,0051	,6985	0,0058
5 5 1	13510,3482	-0,0006	,3482	-0,0008	8 6 3	13822,9906	-0,0101	,9908	-0,0032
5 5 0	13510,6119	-0,0011	,6120	-0,0011	8 6 2	13845,9382	0,0328	,9355	0,0333
6 0 6	13434,2307	-0,0007	,2311	-0,0013	8 7 2	13879,7071	-0,0046	,6884	-0,0108
6 1 6	13434,2311	-0,0002	,2306	-0,0017	8 7 1	13880,3418	-0,0027	,3252	-0,0037
6 1 5	13486,7145	0,0013	,7135	0,0001	8 8 1	13927,1478	0,0035	,1485	0,0050
6 2 5	13486,6964	0,0000	,6982	0,0016	8 8 0	13927,1661	0,0017	,1561	-0,0066
6 2 4	13529,1806	0,0026	,1813	0,0033					

Примечание. $\Delta = E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$. Полужирным выделены четырехкратно вырожденные уровни энергии. Для колебательных состояний (312) и (213) целые части значений энергии совпадают для соответствующих значений $J K_a K_c$. Для краткости целые части значений энергии для колебательного состояния (312) опущены, они совпадают с соответствующими значениями для колебательного состояния (213).

Моделирование интенсивностей линий

Интенсивность линии S , обусловленной КВ-переходом из состояния a в состояние b , определяется формулой

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C v_{b \leftarrow a} \frac{\exp(-hcE_a/kT)}{Q(T)} \times \left[1 - \frac{\exp(-hc v_{b \leftarrow a})}{kT} \right] W_{b \leftarrow a}, \quad (2)$$

где C — доля изотополога в образце; $v_{b \leftarrow a}$ — волновое число, соответствующее переходу $b \leftarrow a$; g_a — ядерный статистический вес нижнего состояния, $g_a = 3$ для *ortho*-состояний ($v_3 + K_a + K_c$ — нечетное) и $g_a = 1$ для *para*-состояний ($v_3 + K_a + K_c$ — четное); E_a — энергия нижнего состояния; c — скорость света; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; $Q(T)$ — статистическая сумма; T — абсолютная температура, К; $W_{b \leftarrow a}$ — момент перехода.

Для расчета момента перехода использовалась процедура, предложенная в [23]. Список вращательных операторов, включенных в выражение для оператора эффективного дипольного момента,

и соответствующая нумерация параметров эффективного дипольного момента такая же, как и в [23]. Для определения параметров эффективного дипольного момента привлекались экспериментальные значения интенсивностей 574 относительно изолированных линий.

Всего определено 20 параметров эффективного дипольного момента (табл. 5). Средняя точность воспроизведения экспериментальных интенсивностей линий составляет 9% при максимальных отклонениях до 28%. Интересно, что для полосы (232)—(000) не определяется главный параметр в разложении эффективного дипольного момента. Это может быть объяснено тем, что значительная часть линий в этой полосе заимствует интенсивность от более сильных полос за счет резонансных взаимодействий.

Интенсивности сильных линий, соответствующих КВ-переходам на четырехкратно вырожденные кластеры уровней, не включались в подгонку. Тем не менее сумма рассчитанных значений интенсивностей КВ-переходов на вырожденные кластеры уровней близка к экспериментальным значениям интенсивностей соответствующих линий (табл. 6).

Таблица 5

Параметры эффективного дипольного момента молекулы H_2S , Дебай

№	(213)—(000)	(331)—(000)	(312)—(000)	(232)—(000)
1	-0,137232(720)E-04	-0,9960(200)E-06	-0,80323(310)E-05	
2	0,977(120)E-08	-0,2863(310)E-08		
3	-0,1476(150)E-07			-0,4002(410)E-08
4	-0,42495(750)E-06	-0,3559(270)E-07	-0,6470(330)E-07	-0,5497(200)E-07
5		0,4172(420)E-08	-0,433855E-06	
6	-0,45967(590)E-06		-0,47187(410)E-08	-0,1583(360)E-08
7	-0,8079(660)E-08			
8	-0,657(110)E-08		-0,8559(890)E-08	-0,2821(660)E-08

Примечание. Нумерация параметров эффективного дипольного момента соответствует нумерации параметров в работе [23]. В скобках даны 68%-е доверительные интервалы в единицах последней значащей цифры.

Таблица 6

Экспериментальные и рассчитанные интенсивности КВ-переходов на четырехкратно вырожденные уровни энергии для температуры 296 К

Эксперимент		Расчет		КВ-переход			
Центр линии, см^{-1}	Интенсивность линии, $\text{см}^2/\text{молек.}$	Центр перехода, см^{-1}	Интенсивность перехода, $\text{см}^2/\text{молек.}$	$V_1 V_2 V_3$	$J K_a K_c$	$V_1'' V_2'' V_3''$	$J'' K_a'' K_c''$
13263,0818	3,247E-26	13263,08092	3,634E-27	312	5 0 5	000	4 1 4
		13263,08262	2,058E-26	213	5 1 5	000	4 1 4
		13263,08636	4,352E-27	312	5 1 5	000	4 0 4
		13263,08800	3,719E-27	213	5 0 5	000	4 0 4
		$\Sigma = 3,228\text{E-}26$					
13135,2608	1,215E-26	13135,26165	3,000E-27	312	6 0 6	000	7 1 7
		13135,26177	7,554E-27	312	6 1 6	000	7 0 7
		13135,26268	2,835E-27	213	6 0 6	000	7 0 7
		13135,26277	4,622E-28	213	6 1 6	000	7 1 7
		$\Sigma = 1,384\text{E-}26$					
13275,2051	2,437E-26	13275,20245	2,687E-29	312	8 0 8	000	7 1 7
		13275,20247	8,200E-29	312	8 1 8	000	7 0 7
		13275,20492	6,147E-27	213	8 1 8	000	7 1 7
		13275,20492	1,844E-26	213	8 0 8	000	7 0 7
		$\Sigma = 2,458\text{E-}26$					

Примечание. Σ — сумма рассчитанных значений интенсивностей КВ-переходов на соответствующий кластер вырожденных уровней.

Сравнение с вариационным расчетом

В отличие от лучших вариационных расчетов, доступных для молекулы водяного пара, которые обеспечивают среднюю точность расчета центров линий в $0,02 \text{ см}^{-1}$, вариационный расчет центров линий для H_2S [5] в исследуемом диапазоне существенно хуже. На рис. 3 приведены отклонения полученных в работе экспериментальных уровней энергии от значений, полученных из вариационного расчета [5]. Максимальное отклонение достигает $0,8 \text{ см}^{-1}$.

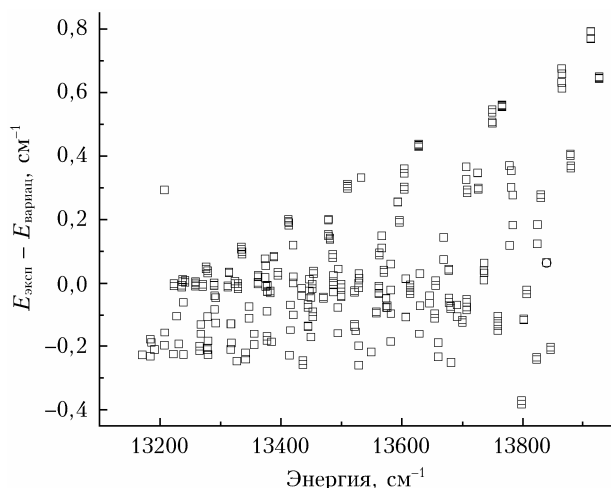


Рис. 3. Разности экспериментальных и полученных в результате вариационного расчета [5] значений уровней энергии молекулы H_2S

В среднем вариационный расчет интенсивностей линий H_2S [5] по точности значительно уступает расчету интенсивностей, выполненному в настоящей работе. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных нами значений интенсивностей от экспериментальных для 574 линий, использованных при определении параметров эффективного дипольного момента, составило 9%, в то время как для вариационного расчета эта величина равна 68%. На рис. 4 приве-

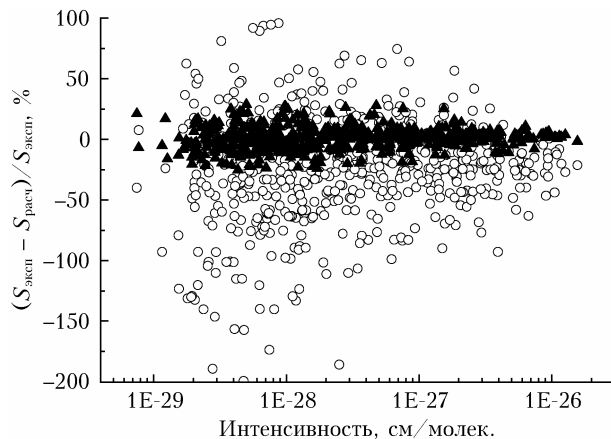


Рис. 4. Относительные разности экспериментальных и рассчитанных значений интенсивностей линий молекулы H_2S в районе 760 нм при 296 К: кружки — вариационный расчет [5], треугольники — полуэмпирический расчет в рамках метода эффективных операторов (настоящая работа)

дены относительные разности экспериментальных и рассчитанных значений интенсивностей линий как для вариационного расчета, так и для расчета в рамках метода эффективных операторов.

Максимальное отклонение значений интенсивностей, полученных из вариационного расчета, от экспериментальных составило 512% (за пределами шкалы рисунка). Отметим также, что расчетные значения превышают экспериментальные в среднем на 18% (рис. 4).

Заключение

Спектр поглощения молекулы H_2S зарегистрирован на высокочувствительном лазерном спектрометре внутрирезонаторного затухания в области $12930\text{--}13310 \text{ см}^{-1}$. Проведена идентификация этого спектра, рассчитаны параметры спектральных линий. Впервые с высокой точностью измерены интенсивности линий H_2S в области предела локальных мод. Определены 304 высокоточных экспериментальных уровня энергии. В рамках метода эффективных операторов проведено теоретическое моделирование центров и интенсивностей спектральных линий молекулы H_2S в исследованном диапазоне. Восстановленные параметры эффективных гамильтониана и дипольного момента воспроизводят центры и интенсивности спектральных линий с точностью $0,008 \text{ см}^{-1}$ и 9% соответственно.

Сравнение новых экспериментальных данных с вариационным расчетом показало, что отклонение вычисленных центров линий от их экспериментальных значений может достигать $0,8 \text{ см}^{-1}$, а интенсивности — 500%. Таким образом, новая экспериментальная информация может быть использована для уточнения поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента молекулы H_2S .

Список параметров идентифицированных линий и полный набор экспериментальных уровней энергии могут быть предоставлены авторами статьи по запросу.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00016).

Список литературы

1. Irwin P.G.J., Toledo D., Garland R., Teanby N.A., Fletcher L.N., Orton G.A., Bezaud B. Detection of hydrogen sulfide above the clouds in Uranus's atmosphere // *Nat. Astron.* 2018. V. 2. P. 420–427.
2. Niemann H.B., Atreya S., Carignan G., Donahue T., Haberma N.J., Harpold D., Hartle R., Hunten D., Kasprzak W., Mahaffy P., Owen T., Spencer N., Way S. The composition of the Jovian atmosphere as determined by the Galileo probe mass spectrometer // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. 22831–22845.
3. Лукашевская А.А., Перевалов В.И. Банк параметров спектральных линий молекулы H_2S // *Оптика атмосф. и океана.* 2020. Т. 33, № 4. С. 241–249; *Lukashevskaya A.A., Perevalov V.I. Bank of spectral line parameters of the H_2S molecule* // *Atmos. Ocean. Opt.* 2020. V. 33, N 5. P. 449–458.
4. Chubb K.L., Naumenko O., Keely S., Bartolotto S., Macdonald S., Mukhtar M., Grachov A., White J.,

- Coleman E., Liu A.-W., Fazliev A.Z., Polovtseva E.R., Horneman V.-M., Campargue A., Furtenbacher T., Császár A.G., Yurchenko S.N., Tennyson J. Marvel analysis of the measured high-resolution rovibrational spectra of H_2^{32}S // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2018. V. 218. P. 178–186.
5. Azzam A.A.A., Tennyson J., Yurchenko S.N., Naumenko O.V. ExoMol molecular line lists – XVI. The rotation-vibration spectrum of hot H_2S // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2016. V. 460. P. 4063–4074.
 6. Campargue A., Flaud J.M. The overtone spectrum of H_2S near 13200 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 194. P. 43–51.
 7. Kozin I., Jensen P. Fourfold clusters of rovibrational energy levels for H_2S studied with a potential energy surface derived from experiment // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 163. P. 483–509.
 8. Bykov A., Naumenko O., Smirnov M., Sinitsa L., Brown L., Crisp J., Crisp D. The infrared spectrum of H_2S from 1 to $5\text{ }\mu\text{m}$ // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72. P. 989–999.
 9. Ding Y., Naumenko O.V., Hu S.M., Zhu Q., Bertseva E., Campargue A. The absorption spectrum of H_2S between 9540 and 10000 cm^{-1} by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 217. P. 222–238.
 10. Naumenko O.V., Campargue A. Local mode effects in the absorption spectrum of H_2S between 10780 and 11330 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209. P. 242–253.
 11. Flaud J.M., Grosskloss R., Rai S.B., Stuber R., Demtroder W., Tate D.A., Wang L.G., Gallagher T.F. Diode laser spectroscopy of H_2^{32}S around $0.82\text{ }\mu\text{m}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 172. P. 275–281.
 12. Vaïtinen O., Biennier L., Campargue A., Flaud J.M., Halonen L. Local mode effects on the high-resolution overtone spectrum of H_2S around 12500 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184. P. 288–299.
 13. Flaud J., Vaïtinen O., Campargue A. The H_2S spectrum around $0.7\text{ }\mu\text{m}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. P. 262–268.
 14. Naumenko O.V., Campargue A. H_2S : First observation of the $(70\pm,0)$ local mode pair and updated global effective vibrational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. P. 224–232.
 15. Васильченко С.С., Касси С., Луговской А.А. Высокочувствительный спектрометр внутрирезонаторного затухания для регистрации спектров высокого разрешения атмосферных газов в области $745\text{--}775\text{ nm}$ // *Оптика атмосф. и океана*. 2021. Т. 34, № 1. С. 68–71; Vasilchenko S.S., Kassi S., Lugovskoi A.A. High-sensitivity cavity ring-down spectrometer for high-resolution spectroscopy of atmospheric gases in the $745\text{--}775\text{ nm}$ region // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 3. P. 274–277.
 16. Romanini D., Kachanov A.A., Sadeghi N., Stoeckel F. CW cavity ring down spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 264. P. 316–322.
 17. Kassi S., Campargue A. Cavity ring down spectroscopy with $5\cdot 10^{-13}\text{ cm}^{-1}$ sensitivity // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 234201.
 18. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 129. P. 89–100.
 19. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 129. P. 199–203.
 20. Люлин О.М. Определение параметров спектральных линий из нескольких спектров поглощения с помощью программы MultiSpectrum Fitting // *Оптика атмосф. и океана*. 2015. Т. 28, № 5. С. 408–416; Lyulin O.M. Determination of spectral line parameters from several absorption spectra with the MultiSpectrum Fitting computer code // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 6. P. 487–495.
 21. Быков А.Д., Науменко О.В., Пшеничников А.М., Сунница Л.Н., Щербаков А.П. Экспертная система для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // *Опт. и спектроскоп.* 2003. Т. 94, № 4. С. 580–589.
 22. Ulenikov O., Onopenko G., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High resolution Fourier transform spectrum of H_2S in the $3300\text{--}4080\text{ cm}^{-1}$ region // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 176. P. 236–250.
 23. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // *Molecular spectroscopy: Modern research*. K. Narahari Rao (Ed.). Orlando: Academic Press, 1985. V. 3. P. 1–66.

O.V. Naumenko, S.S. Vasilchenko, O.M. Lyulin, A.A. Marinina, V.I. Perevalov. **High resolution hydrogen sulfide spectra near 760 nm .**

Room-temperature cavity ring-down spectra (CRDS) of hydrogen sulfide were recorded at three pressures of 10, 20, and 30 Torr in the $12950\text{--}13300\text{ cm}^{-1}$ range with a sensitivity on the order of $3\cdot 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$ in terms of the absorption coefficient and analyzed. The line positions and intensities are derived from these spectra. The theoretical simulation of these spectra was performed within the framework of the method of effective operators. The measured line positions and intensities are compared with the variational calculated values. Considerable difference between calculated (Azzam A.A.A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Naumenko O.V. ExoMol line lists XVI: A hot line list for H_2S // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2016. V. 460. P. 4063–4074) and observed line positions and intensities is found.