

О.В. Науменко, Е.Р. Половцева

Эффект локальных мод в спектре молекулы сероводорода и неоднозначность определения колебательно-вращательных волновых функций

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 3.03.2006 г.

Исследован эффект локальных мод, проявляющийся в спектре молекулы сероводорода в области 8400–8900 см^{-1} . Вследствие этого эффекта образуются четырехуровневые кластеры второго типа. В ходе анализа спектра в исследуемой области было выявлено, что для переходов на уровни энергии, образующие четырехкратные кластеры, интенсивности, рассчитанные с помощью волновых функций, полученных из решения обратной задачи, определяются неоднозначно. Показано, что эта неоднозначность может быть устранена привлечением экспериментальной информации об интенсивностях переходов.

Введение

Исследования спектров поглощения молекулы H_2S и ее изотопных модификаций представляют несомненный интерес для атмосферной спектроскопии, поскольку поглощение сероводородом излучения ИК-диапазона влияет на радиационные свойства атмосферы. Известно, что серосодержащие соединения, в том числе и H_2S , — типичные продукты вулканической деятельности. Спектроскопические данные о молекуле занесены в банк данных HITRAN, а также в информационные системы «SPECTRA» и «ATMOS».

При решении обратной задачи по определению вращательных, центробежных и резонансных постоянных высоковозбужденных колебательных состояний сероводорода возникают определенные трудности, связанные с вырождением уровней энергии и следующей отсюда неоднозначностью определения волновых функций. Эта неоднозначность приводит и к неопределенности в расчетах интенсивностей линий.

Равновесная конфигурация молекулы сероводорода в основном электронном состоянии, ее силовое поле и соотношение масс атомов таковы, что колебательно-вращательный (КВ) энергетический спектр оказывается близким к пределу модели локальных мод молекул типа $\text{XY}_2(\text{C}_{2v})$. В этом случае колебательное возбуждение локализуется на одной из связей XY с очень большим временем миграции энергии на другую связь. Как следствие, колебательный спектр представляет собой последовательность близко расположенных уровней (локально-модовых пар). Причем с ростом колебательного возбуждения наступает почти полное вырождение [1]. При учете вращения молекулы в колебательно-вращательном энергетическом спектре наблюдается четырехуровневое вырождение двух типов [2]. Первый тип кластеризации обусловлен центробежными силами и наблю-

дается для высоких значений квантового числа углового момента J . Это явление было исследовано впервые в работе [3]. Переходы на такие состояния слабы, и экспериментальное исследование этого типа кластеризации затруднительно. Второй тип четырехуровневой кластеризации обусловлен вырождением в локально-модовых парах, которые формируются колебательными состояниями разного типа симметрии при высокой степени возбуждения валентных колебаний. Этот тип кластеризации легко наблюдается в спектрах в ближней ИК-области как для малых, так и для больших значений J .

Четырехуровневая кластеризация оказывает большое влияние на формирование вращательной структуры спектров для полиад взаимодействующих колебательных состояний, близких к пределу локальных мод. В частности, спектр молекулы H_2S с точечной группой симметрии C_{2v} становится похожим на спектр молекулы более низкой группы симметрии C_s . В последние годы опубликовано много статей (см., например, [4–13]), где исследуется вращательная структура колебательных состояний H_2S в пределе локальных мод. Однако гораздо меньше известно в литературе об интенсивностях переходов на состояния, включенные в четырехуровневые кластеры. При решении обратной задачи сильное резонансное взаимодействие между близкими по энергии уровнями, входящими в кластеры, приводит к неустойчивому определению резонансных параметров из подгонки и, следовательно, к произволу в коэффициентах смешивания волновых функций. В результате этого возникает неоднозначность в расчетах интенсивностей спектральных линий, что может приводить к значительным рассогласованиям между расчетными и экспериментальными интенсивностями.

В данной работе исследована четырехуровневая кластеризация второго типа и проведен анализ

распределения интенсивностей линий в четырехуровневых кластерах второго типа на примере спектра молекулы H_2S в области 1,1 мкм.

1. Проявление эффекта локальных мод для высоковозбужденных состояний молекулы сероводорода

Спектры поглощения молекулы H_2S , образованные переходами на КВ-уровни локальномодовых пар, были зарегистрированы на внутривибрационных [7–11], диодных [5] и Фурье-спектрометрах [4, 6, 12, 13]. В работе [4] исследовался Фурье-спектр H_2S в широком спектральном диапазоне от 2 000 до 11 147 см^{-1} , при этом впервые наблюдалось проявление эффекта локальных мод для высоковозбужденных колебательных состояний (301)–(202) и (311)–(212). Вращательная структура энергетического спектра этих локальных пар полностью идентична, начиная с $J = 0$, и разность между уровнями энергии в локальных парах не превосходит экспериментальной погрешности. В энергетическом спектре наблюдались четырехуровневые кластеры второго типа уже при $J = 4$ и $K_a = 0$ и 1. Вращательные и центробежные параметры определялись из подгонки при условии их равенства друг другу для компонент локальной пары. Приведенные коэффициенты смешивания волновых функций для четырехуровневых кластеров резко изменялись от 1 до 50%, что свидетельствует об их неустойчивом определении из подгонки.

Локальномодовые пары (60[±], 0), (50[±], 1), (70[±], 0), (50[±], 0) H_2S с идентичной вращательной структурой были исследованы в областях 14100–14400 [7], 13060–13357 [8], 16180–16440 [10] и 11930–12300 см^{-1} [5] соответственно. При этом было отмечено отсутствие резонанса Кориолиса, обусловленного членом $\text{H}_{21} = C_y(iJ_y)$ оператора взаимодействия между компонентами локальной пары, — так называемое «тушение», предсказанное теорией [14].

В [6] на основании экспериментальной информации, опубликованной в [4, 5], было впервые показано, что для состояний (40[±], 1), (50[±], 0) H_2S реализуется предел модели локальных мод [14], когда резонансное взаимодействие между компонентами локальномодовой пары полностью исчезает. В этом случае из двух наборов уровней энергии, соответствующих компонентам локальной пары, можно составить, воспользовавшись неоднозначностью КВ-отнесения, один набор и приписать его гипотетическому изолированному колебательному состоянию молекулы симметрии C_s .

В работах [9, 11] из анализа спектра в области 9540–10000 и 10780–11330 см^{-1} были восстановлены большие массивы уровней энергии для локальномодовых пар (40[±], 0) и (40[±], 1) и впервые было отмечено, что локальномодовая вращательная структура при возрастании вращательных квантовых чисел J и K_a не всегда является стабильной. Резонансные взаимодействия компонентов локальной пары с другими состояниями, близкими по энергиям, как было

показано, например, в работе [9] и как будет продемонстрировано далее в данной статье, могут разрушать кластерную структуру энергетического спектра. В [9] волновые функции, полученные при восстановлении уровней энергии локальномодовой пары (40[±], 1) как с учетом сильного взаимодействия между ее компонентами, так и для случая полного тушения резонанса, были использованы для моделирования интенсивностей наблюдаемых переходов. В результате был сделан вывод о том, что только волновые функции, определенные с учетом резонансных взаимодействий, позволяют адекватно рассчитывать интенсивности.

Среди теоретических работ, посвященных локальным модам в молекулах типа H_2X , следует упомянуть [15], где впервые были предсказаны четырехуровневые кластеры второго типа. Подробное и последовательное введение в теорию локальных мод содержится в [1]. В [14] записан КВ-гамильтониан в естественных координатах и показано, что при условии равенства констант α_1 и α_3 недиагональный член, ответственный за резонансное взаимодействие между компонентами локальномодовой пары, может быть приведен к диагональному виду. Здесь α_i — КВ-константы, определяющие колебательную зависимость вращательных постоянных:

$$A = A_0 + \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

Проявление эффекта локальных мод в H_2S , а также в подобных ей молекулах с тяжелым центральным атомом — H_2Se и H_2Te — обсуждается в [2] на основе «глобального» вариационного расчета. В [2] показано, что, когда разница в энергиях между компонентами кластера становится пренебрежимо малой, т.е. наступает полное вырождение кластерных состояний, кластер может быть представлен четырехмерным пространством вырожденных собственных волновых функций колебательно-вращательного гамильтониана. Определенный выбор базисных векторов в этом пространстве дает простую картину молекулярного движения в пределе локальных мод: валентное колебательное возбуждение локализовано на одной из связей и молекула вращается вокруг этой связи, в то время как вторая связь является почти перпендикулярной к оси вращения и удлиняется с ростом J за счет центробежного искажения, приводя, фактически, к понижению симметрии молекулы от C_{2v} к C_s .

2. Особенности моделирования интенсивностей линий поглощения H_2S в области второй декады взаимодействующих состояний

Инфракрасный Фурье-спектр сероводорода в области 8400–8900 см^{-1} в значительной степени образован переходами на верхние колебательные состояния (211) и (112), принадлежащие второй декаде. Обратная задача решалась одновременно для семи колебательных состояний, приведенных в табл. 1.

Таблица 1
Экспериментальные и расчетные колебательные уровни энергии молекулы H₂S (в см⁻¹) в области второй декады

Нормальные моды			Локальные моды	$E_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$
ν_1	ν_2	ν_3	$m \pm, \nu$		
1	3	1	20-, 3	8539,428	8539,561
2	3	0	20+, 3	8539,672	8539,925
0	3	2	11+, 3	8637,174	8637,174
1	1	2	30+, 1	8697,143	8697,142
2	1	1	30-, 1	8697,129	8697,155
3	1	0	21+, 1	8878,316	—
0	1	3	21-, 1	8897,426	—

Отметим, что переходы на «темные» состояния (013) и (310) не были экспериментально зарегистрированы, но указанные состояния были включены в обработку, поскольку они оказались вовлечены в резонансные взаимодействия с (112) и (211). Состояния рассматриваемой полиады связаны резонансами типа Кориолиса, Ферми и Дарлинг–Деннисона. Кроме этих, типичных для молекул типа XY₂(C_{2v}), случайных резонансов в спектрах могут также проявляться другие резонансные взаимодействия, обусловленные сильным колебательным возбуждением. Для идентификации и моделирования спектра использовался метод эффективных гамильтонианов и эффективного дипольного момента. Основные моменты процесса моделирования уровней энергии и волновых функций для второй декады уже опубликованы [13] и здесь повторяться не будут.

Как видно из табл. 1, среди рассматриваемых состояний имеется локально-модовая пара (211)–(112) с почти совпадающими колебательными энергиями 8697,155 и 8697,142 см⁻¹. В результате идентификации спектра в рассматриваемой области был определен обширный набор экспериментальных уровней энергии состояний (211) и (112), в частности, в табл. 2 представлены колебательно-вращательные уровни энергии для $J = 4$, где можно видеть четырех- и двухуровневые кластеры.

Таблица 2
Вращательные уровни энергии, принадлежащие колебательным состояниям (211) и (112) H₂S

JK_aK_c	Энергия, см ⁻¹	
	(211)	(112)
4 0 4	8806,6371	8806,6182
4 1 4	8806,6478	8806,6218
4 1 3	8841,4072	8841,4162
4 2 3	8841,0678	8841,0771
4 2 2	8863,2876	8863,2717
4 3 2	8867,5318	8867,5230
4 3 1	8875,8505	8875,8364
4 4 1	8890,4453	8890,4553
4 4 0	8891,4384	8891,4442

При этом для $J = 4$ вращательная энергетическая структура компонент локальной пары еще идентична, но при возрастании J дублетная кластерная структура разрушается вследствие резонансного взаимодействия компонент локальной пары с дру-

гими колебательными состояниями, как это видно из рис. 1.

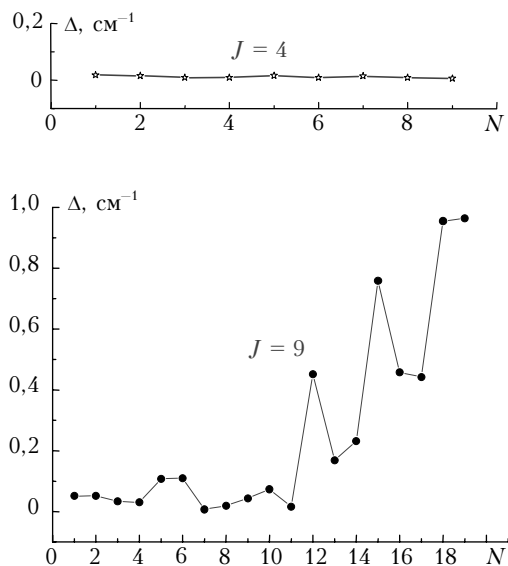


Рис. 1. Разрушение кластерной структуры энергетических уровней пары локальных мод (211), (112); $N = J + K_a - K_c + 1$; $\Delta = |E_{211} - E_{112}|$

В нашем случае колебательное состояние (211) взаимодействует с состоянием (032), не включенным в локально-модовую пару, посредством резонанса Кориолиса, а состояние (112) связывает с состоянием (032) слабый резонанс типа Ферми. Вследствие этого «несимметричного» взаимодействия уровни энергии компонент локальной пары смещаются на разные величины, приводя к снятию дублетного вырождения.

Методом наименьших квадратов были определены из подгонки к экспериментальным значениям спектроскопические постоянные для второй декады H₂S и достигнута средняя точность расчета около 0,006 см⁻¹ для уровней энергии и 15% для интенсивностей линий. Вычислены коэффициенты смешивания состояний

$$S_{JK_aK_c\nu\nu'} = \sum_k |C_k^{\nu\nu'}|^2, \quad (2)$$

где $C_k^{\nu\nu'}$ — коэффициенты разложения по волновым функциям симметричного волчка.

Эти коэффициенты определяют «долю» колебательного состояния ν' в волновой функции КВ-уровня νJK_aK_c .

При решении обратной задачи было отмечено, что коэффициенты смешивания волновых функций для уровней энергии локально-модовой пары (30[±], 1), формирующих четырехкратные кластеры, имеют существенно (на десятки процентов) различающиеся значения для разных (но очень близких по значениям) наборов вращательных, центробежных и резонансных параметров гамильтониана, что можно видеть из табл. 3 и рис. 2.

Таблица 3

Уровни энергии и коэффициенты смешивания волновых функций H_2S для двух наборов параметров гамильтониана

$J K_a K_c$	$E_{211}, \text{см}^{-1}$	Расчет 1		Расчет 2		$E_{112}, \text{см}^{-1}$
		К C_1 , %		К C_2 , %		
		(211)	(112)	(211)	(112)	
6 0 6	8915,0364	87,9	12,0	51,9	48,0	8915,0700
6 1 6	8915,0364	87,7	12,2	52,3	47,5	8915,0700
6 1 5	8969,5649	95,8	4,0	74,1	25,8	8969,5634
6 2 5	8969,5310	73,3	26,6	61,8	38,1	8969,5426
6 2 4	9013,6931	82,1	17,8	88,1	11,8	9013,6864
6 3 4	9013,4180	76,5	23,4	84,1	15,8	9013,4093
6 3 3	9048,3798	59,6	40,3	66,2	33,7	9048,4064
6 4 3	9045,0261	52,0	47,9	58,1	41,8	9045,0030
6 4 2	9063,7933	73,2	26,7	69,8	30,1	9063,8205
6 5 2	9077,9598	58,8	36,9	54,2	41,8	9077,8754
6 5 1	9081,4517	76,1	20,7	73,8	23,3	9081,5230
6 6 1	9109,1533	85,6	14,3	83,7	16,2	9109,1149
6 6 0	9109,3553	87,6	12,2	86,1	13,8	9109,3176

Примечание. КС — коэффициент смешивания волновых функций.

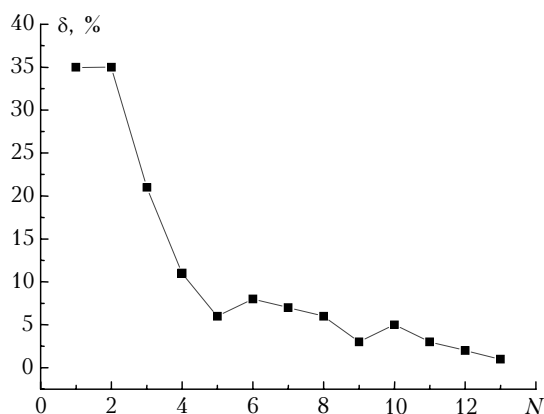


Рис. 2. Неоднозначность определения коэффициентов смешивания волновых функций для двух наборов параметров гамильтониана H_2S , $N = J + K_a - K_c + 1$; $\delta = |KC_1 - KC_2|$

Как следствие, значения расчетных интенсивностей переходов на кластерные уровни катастрофически изменяются для разных реализаций волновых функций, хотя их сумма остается постоянной.

Надо сказать, что и для более низколежащих подяд уже образуются локальные пары, например для первой декады [16, 17] формируются локальные пары (201)–(102) с колебательными энергиями 7576,547 и 7576,383 см^{-1} и (121)–(220) с колебательными энергиями 7420,093 и 7419,616 см^{-1} с сильным резонансным взаимодействием типа Кориолиса. В этом случае вращательная структура локальных пар еще не совсем идентична и при решении обратной задачи не возникает неоднозначности в определении волновых функций.

Наконец, при полном вырождении уровней энергии, входящих в кластер, как это имеет место для локально-модовых пар, приведенных во втором разделе, переходы на кластерные уровни также оказываются четырехкратно вырожденными и образуют одну экспериментальную линию. При этом в экспе-

рименте регистрируется суммарная интенсивность линии, образованной четырьмя вырожденными переходами. В этом случае суммарная расчетная интенсивность не зависит от распределения расчетных интенсивностей между компонентами кластера и, следовательно, не чувствительна к большим изменениям в коэффициентах смешивания.

В промежуточном случае, рассмотренном в настоящей статье, четырехуровневые кластеры (см. табл. 3) составлены, как правило, из двух вырожденных дублетных уровней, разность между которыми достигает 0,04 см^{-1} . Вследствие этого переходы на четырехуровневые кластеры соответствуют двум дублетным линиям, отстоящим на эту же самую величину 0,04 см^{-1} . В исследованном Фурье-спектре подобные дублеты наблюдались как две очень близкие линии с разными интенсивностями. В данном случае экспериментальные интенсивности определяют, каким должно быть распределение расчетных интенсивностей между компонентами локальной пары.

Рассмотрим для примера две дублетные линии, наблюдаемые в спектре. Первый дублет с центром 8748,69 см^{-1} образован переходами [606]–[515] и [616]–[505] на состояние (112), и второй с центром 8748,73 см^{-1} соответствует переходам [616]–[515] и [606]–[505] на состояние (211). Из рис. 3 видно, что волновые функции, соответствующие расчету 1, адекватно воспроизводят экспериментальные интенсивности, тогда как расчет 2 дает волновые функции, коэффициенты смешивания которых не позволяют правильно рассчитать интенсивности линий. При этом суммарная интенсивность линий дублетов при расчете 1 и 2 остается одной и той же.

Для того чтобы преодолеть трудности при расчете интенсивностей линий, нужно при решении обратной задачи одновременно подгонять как уровни энергии, так и интенсивности к экспериментальным значениям, т.е. нужно одновременно минимизировать функционалы ϵ и σ , описывающие качество расчета интенсивностей и уровней энергии соответственно:

$$\epsilon = \left\{ \sum_i \left[\frac{(I_i^{\text{calc}} - I_i^{\text{obs}}) / I_i^{\text{obs}}}{I - L} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где I_i^{obs} и I_i^{calc} — экспериментальные и вычисленные интенсивности переходов; I — общее число экспериментальных данных; L — число используемых параметров;

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^J \frac{(E_i^{\text{calc}} - E_i^{\text{obs}})^2}{I - L} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

E_i^{obs} и E_i^{calc} — экспериментальные и вычисленные уровни энергии. Однако осуществление такого рода подгонки представляет собой довольно громоздкую задачу и нам не известны примеры ее реализации в научной литературе.

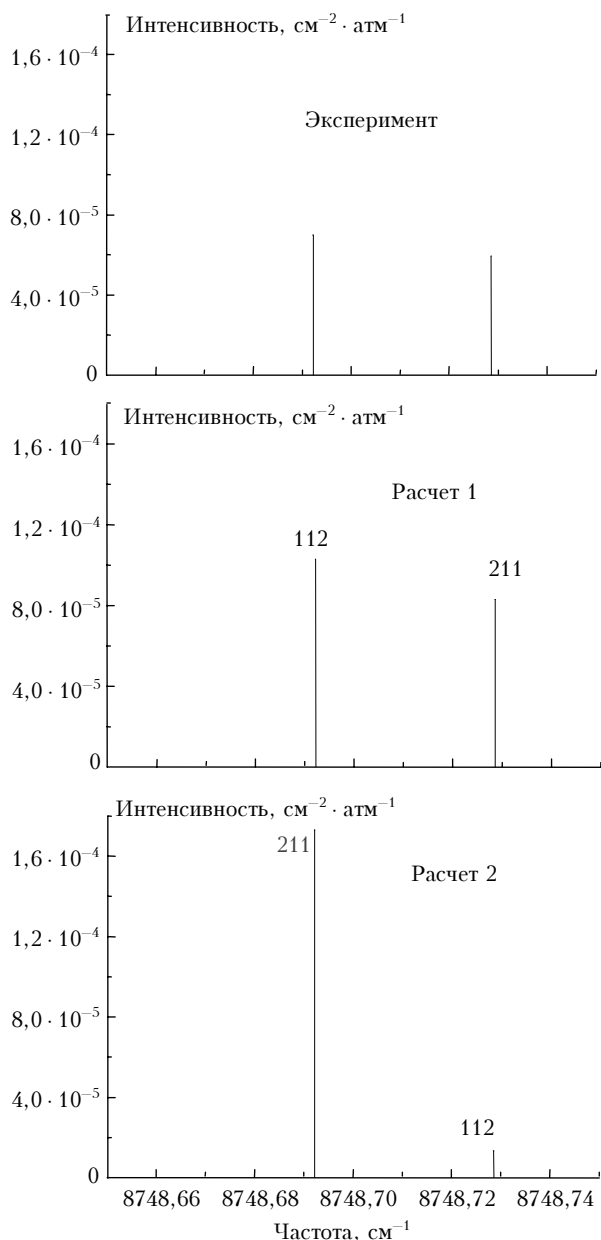


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные интенсивности H_2S для двух разных наборов параметров гамильтониана

В нашем, случае когда уровни энергии, входящие в четырехкратный кластер, еще не точно вырождены и соответствующие линии наблюдаются в спектре, можно использовать экспериментальные интенсивности для каждой дублетной линии в качестве критерия правильности расчета интенсивностей переходов. То есть подгонку вращательных, центробежных и резонансных констант необходимо осуществлять при условии параллельной проверки получаемых волновых функций на предмет адекватного расчета экспериментальных интенсивностей.

Исследование второй декады взаимодействующих состояний H_2S параллельно с нашей работой [13] было осуществлено в [12], где впервые была отмечена еще одна особенность в поведении интенсивностей переходов, включенных в четырехкратные кластеры,

а именно: исчезновение в спектре линий, соответствующих $[J-1\ 1\ J-1] - [J\ 0\ J]$, $[J-1\ 0\ J-1] - [J\ 1\ J]$ переходам P -ветви полосы (112)–(000) для $J \geq 4$. Очевидно, что этот эффект обусловлен сильным резонансным взаимодействием между компонентами локальной пары.

Заключение

В данной статье на основе литературных данных, а также оригинальных результатов продемонстрировано, что в экспериментальном спектре молекулы сероводорода в области выше $8400\ \text{cm}^{-1}$ наблюдается выраженный эффект локальных мод. Он заключается в том, что вращательная энергетическая структура локально-модовых пар становится идентичной, образуя двух- и четырехуровневые кластеры, а спектр молекулы H_2S становится формально подобным спектру гибридных полос молекулы симметрии C_s , когда одновременно наблюдаются переходы типа A и B . Однако, как свидетельствует обзор экспериментальной информации по уровням энергии, кластерная локально-модовая структура является нестабильной: она рано или поздно разрушается за счет резонансных взаимодействий с другими близкими по энергии состояниями.

Особенно интересным с точки зрения исследования динамики молекулы в пределе локальных мод представляется случай квазилокальной пары, когда уровни энергии компонент пары отличаются на величину, превышающую разрешающую силу спектрометра. В результате в спектре появляются серии близкорасположенных дублетных линий. Волновые функции уровней, включенных в четырехкратные кластеры, определяются неоднозначно. Как показано в данной работе, устранить эту неоднозначность можно подходящим выбором вращательных и резонансных констант, используя в качестве критерия точность восстановления экспериментальных интенсивностей переходов на кластерные уровни.

Однако в научной литературе до сих пор практикуется независимое решение обратных задач для центров и интенсивностей линий. Так, например, в уже упомянутой работе [12] по идентификации спектра H_2S в области второй декады осуществлена подгонка уровней энергии и определены вращательные, центробежные и резонансные константы эффективного гамильтониана без какой бы то ни было оценки адекватности полученного набора для расчета интенсивностей линий.

Таким образом, обратная задача для уровней энергии должна решаться как минимум параллельно с восстановлением интенсивностей для молекулы в пределе локальных мод. Переходы на четырехуровневые кластеры являются одними из самых сильных линий в спектре сероводорода в области выше $8000\ \text{cm}^{-1}$, и правильный расчет их интенсивностей представляется важным для оценок интегрального поглощения H_2S .

Авторы благодарят д.ф.м.н. А.Д. Быкова за полезные обсуждения представленного материала.

Работа поддержана INTAS (грант № 03-51-3394).

1. *Jensen P.* An introduction to the theory of local mode vibrations // *Mol. Phys.* 2000. V. 98. N 17. P. 1253–1285.
2. *Kozin I., Jensen P.* Fourfold clusters of rovibrational energy levels for H₂S. Studied with a potential energy surface derived from experiment // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 163. N 2. P. 483–509.
3. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* Критические явления во вращательных спектрах // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1987. Т. 92. Вып. 2. С. 387–403.
4. *Bykov A., Naumenko O., Smirnov M., Sinita L., Brown L., Crisp J., Crisp D.* The infrared spectrum of H₂S from 1 to 5 μm // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72. N 7. P. 989–1000.
5. *Flaud J.-M., Grobcklob R., Rai S.B., Stuber R., Demtroder W., Tate D.A., Liang-Guo Wang, Gallacher T.F.* Diode laser spectroscopy of H₂³²S around 0.82 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 172. N 1. P. 275–281.
6. *Child M.S., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Brown L.R.* Local mode axis tilting in H₂S // *Mol. Phys.* 1997. V. 92. N 5. P. 885–894.
7. *Flaud J.-M., Vaittinen O., Campargue A.* The H₂S spectrum around 0.7 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. N 1. P. 282–268.
8. *Campargue A., Flaud J.* The Overtone Spectrum of H₂³²S near 13200 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 194. P. 43–51.
9. *Naumenko O., Campargue A.* Local mode effects in the absorption spectrum of H₂S between 10780 and 11330 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209. P. 242–253.
10. *Naumenko O., Campargue A.* H₂³²S: First observation of the (70[±], 0) Local mode pair and updated global effective vibrational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. N 2. P. 224–232.
11. *Yun Ding, Naumenko O., Shui-Ming Hu, Qingshi Zhu, Bertseva E., Campargue A.* The absorption spectrum of H₂S 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. N 2. P. 222–238.
12. *Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Grebneva S.V., Deng W.-P., Gromova O.V., Hu S.-M.* High Resolution Fourier transform spectrum of H₂S in the region of 8500–8900 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 228. N 1. P. 110–119.
13. *Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinita L.N.* Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 8400–8900 cm⁻¹ spectral region // *Proc. SPIE.* 2003. V. 5743. P. 1–7.
14. *Lukka T., Halonen L.* Molecular rotations and local modes // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. N 10. P. 8380–8390.
15. *Lexmann K.K.* The Interaction of Rotation and Local Model Tunnelling in the Over tone Spectra of Symmetric Hydrides // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. N 1. P. 2361–2370.
16. *Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinita L.N.* Absorption spectrum of H₂S between 7200 and 7890 cm⁻¹ // *Proc. SPIE.* 2003. V. 5396. P. 42–48.
17. *Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Hao L.-Y., Hu S.-M.* On the study of high resolution rovibrational spectrum of H₂S in the region of 7300–7900 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 226. N 1. P. 57–70.

O.V. Naumenko, E.R. Polovtseva. The local mode effect and the ambiguity of the rovibrational wavefunctions calculation for hydrogen sulfide molecule.

The local mode effect observed in the experimental spectrum of hydrogen sulfide molecule in the 8400–8900 cm⁻¹ region has been studied. This effect causes the Type II fourfold energy clusters formation. During the spectrum analysis it has been found that the wavefunctions corresponding to fourfold clusters are defined ambiguously from the energy level fitting. This results in ambiguity in the transition intensities calculation. It is shown that this ambiguity can be eliminated using the experimental information about transition intensities.