

О.В. Науменко, Е.Р. Половцева

**Колебательный спектр молекулы сероводорода***Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 13.09.2004 г.

На основе расширенного набора экспериментальных данных решена обратная задача и восстановлены параметры эффективного колебательного гамильтониана молекулы  $H_2S$ . В эффективном гамильтониане учтены резонансные взаимодействия типа Дарлингга–Деннисона, а также слабый резонанс Ферми. Из подгонки к 52 экспериментальным уровням энергии определены 25 колебательных констант, которые воспроизводят исходные данные с точностью  $0,03 \text{ см}^{-1}$ .

**Введение**

Экспериментальные и теоретические исследования колебательно-вращательных (КВ) спектров сероводорода вызывают постоянный интерес в значительной степени благодаря тому, что молекула  $H_2S$  близка к пределу локальных мод, который характеризуется высокой степенью локализации валентных колебаний. В связи с этим колебательно-вращательный спектр  $H_2S$  имеет необычный характер при высоком возбуждении валентных колебаний. В частности, вращательная структура спектра локально-модовой пары становится подобной структуре спектра молекулы симметрии  $C_s$ , а уровни энергии образуют четырехкратные кластеры [1, 2].

Надежный расчет колебательного спектра позволяет проследить эволюцию локально-модовых эффектов в  $H_2S$  при возрастании энергии возбуждения, он необходим также для идентификации экспериментальных спектров поглощения сероводорода. Колебательный спектр молекулы  $H_2S$  моделировался в рамках различных подходов во многих работах, подробный обзор которых приведен в [3].

В работах [3, 4] расчет колебательного спектра  $H_2S$  был осуществлен на основе эффективного гамильтониана, предложенного в [5]. Параметры гамильтониана были восстановлены с использованием всей имеющейся в распоряжении экспериментальной информации. Вместе с тем в последнее время

появились новые экспериментальные данные по центрам высоковозбужденных КВ-полос  $H_2S$  [6–9], которые приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, ошибка предсказания новых центров КВ-полос  $H_2S$  по данным работ [1, 10, 11] достигает нескольких обратных сантиметров. Наш предыдущий расчет [3], основанный на использовании самого полного набора исходной экспериментальной информации, оказался значительно лучше в предсказании, чем цитируемые работы, однако, как видно из табл. 1, он нуждается в корректировке.

**Результаты и их обсуждение**

Для моделирования колебательного спектра  $H_2S$  использовался, как и ранее, эффективный колебательный гамильтониан [5]:

$$H = \sum_{i,j} H_{ij} |i\rangle\langle j|,$$

где

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

Таблица 1

**Точность предсказания колебательных уровней энергии молекулы  $H_2^{32}S$  различными методами**

$v_1 v_2 v_3$	$E_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta E^*, \text{ см}^{-1}$				
		данная работа	[3]	[10]	[1]	[11]
0 1 2	6385,299	0,008	0,122	-1,199	0,591	0,601
2 2 0	7419,916	-0,027	-0,083	-3,316	0,114	0,284
1 3 1	8539,561	-0,015	-0,133	-4,961	-0,631	-5,561
2 3 0	8539,925	0,016	-0,253	-5,361	0,005	-5,725
1 4 1	9647,167	0,012	-0,353	-7,267	-2,107	-16,567
2 2 1	9806,667	-0,004	-0,206	-2,267	-1,297	3,933
1 2 2	9806,733	0,05	-0,159	-2,333	-1,233	3,867

\*  $\Delta E = E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$ .

$$H_{ij} = \left\{ \Gamma_{DD} + \gamma_2 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) \right\} \times$$

$$\times \left\{ \left( v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \left( v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} \right) \left( v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{3}{2} \right) \left( v_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \right\}^{1/2},$$

$$|i\rangle = |v_1 v_2 v_3\rangle, \quad |j\rangle = |v_1 \pm 2 \ v_2 \ v_3 \mp 2\rangle,$$

$$H_{ij} = F \left\{ \left( v_1 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \left( v_2 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \left( v_2 + \frac{1}{2} \mp \frac{3}{2} \right) \right\}^{1/2},$$

$$|i\rangle = |v_1 v_2 v_3\rangle, \quad |j\rangle = |v_1 \pm 1 \ v_2 \mp 2 \ v_3\rangle.$$

В качестве начального приближения был взят набор параметров колебательного гамильтониана, полученный авторами [3]. Всего в подгонку были включены 52 экспериментальных колебательных уровня энергии с учетом семи новых уровней, представленных в табл. 1. Надо отметить, что колебательные энергии состояний (012) и (230) – 6385,299 и 8539,925 см<sup>-1</sup> соответственно, получены не непосредственно из эксперимента, поскольку соответствующие переходы 0<sub>00</sub>–1<sub>11</sub> отсутствовали в спектре, а были восстановлены из подгонки к имеющимся в наличии экспе-

риментальным уровням. Точность определения указанных колебательных энергий составляет 0,02 см<sup>-1</sup>.

Для восстановления исходных данных с высокой точностью 0,03 см<sup>-1</sup> потребовалось варирование трех дополнительных (относительно набора из [3]) параметров – Y<sub>112</sub>, Y<sub>223</sub>, Z<sub>1222</sub>, ответственных за учет ангармонических эффектов, связанных с возбуждением изгибного колебания. Полный набор параметров колебательного гамильтониана представлен в табл. 2.

Экспериментальные и расчетные колебательные уровни энергии приведены в табл. 3 вместе с их колебательной идентификацией по методу нормальных и локальных мод.

В 5-й и 11-й графах табл. 3 даны ссылки на источники экспериментальных данных. Экспериментальные уровни энергии, помеченные «звездочкой», принадлежат темным состояниям и не включены в подгонку. Отклонение от расчета для таких уровней достигает 3,3 см<sup>-1</sup>, причем, по нашему мнению, расчет является более точным, чем экспериментальная колебательная энергия, грубо оцененная либо из отдельных КВ-уровней энергии, либо из резонансного взаимодействия соответствующего «темного» состояния со «светлым» состоянием.

Т а б л и ц а 2

Постоянные эффективного колебательного гамильтониана молекулы H<sub>2</sub><sup>32</sup>S, см<sup>-1</sup>

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
ω <sub>1</sub>	2719,936(240)	y <sub>111</sub> · 10	-1,539(420)	z <sub>1111</sub> · 100	2,921(370)
ω <sub>2</sub>	1212,9385(710)	y <sub>112</sub> · 10	2,958(610)	z <sub>1112</sub> · 100	-8,02(100)
ω <sub>3</sub>	2735,8186(810)	y <sub>113</sub> · 10	4,113(210)	z <sub>1133</sub> · 10	-1,2659(500)
		y <sub>123</sub>	-1,0681(140)	z <sub>1222</sub> · 1000	-5,30(150)
x <sub>11</sub>	-24,232(160)	y <sub>133</sub> · 10	8,373(400)	z <sub>1333</sub> · 10	-1,0892(560)
x <sub>12</sub>	-17,591(110)	y <sub>222</sub> · 100	-6,124(260)	z <sub>2333</sub> · 100	-6,622(210)
x <sub>13</sub>	-96,725(120)	y <sub>223</sub> · 100	8,57(110)		
x <sub>22</sub>	-5,3411(240)			Γ <sub>DD</sub>	-23,39195(320)
x <sub>23</sub>	-21,1302(470)			F · 10	5,670(320)
x <sub>33</sub>	-24,4079(190)			γ <sub>2</sub> · 10	-2,5634(300)

Примечание. В скобках приведены 68%-е доверительные интервалы в единицах последней значащей цифры.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные колебательные уровни энергии молекулы H<sub>2</sub><sup>32</sup>S, см<sup>-1</sup>

Нормальные моды v <sub>1</sub> v <sub>2</sub> v <sub>3</sub>	Локальные моды m ± , v	E <sub>расч.</sub> , см <sup>-1</sup>	E <sub>эксп.</sub> , см <sup>-1</sup>	Ссылка	Эксп.– расч., см <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup>	Нормальные моды v <sub>1</sub> v <sub>2</sub> v <sub>3</sub>	Локальные моды m ± , v	E <sub>расч.</sub> , см <sup>-1</sup>	E <sub>эксп.</sub> , см <sup>-1</sup>	Ссылка	Эксп.– расч., см <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0 1 0	00+,1	1182,562	1182,5770	[14]	14	0 3 1	10–,3	6077,594	6077,5954	[4]	2
0 2 0	00+,2	2353,951	2353,9644	[4]	14	2 1 0	20+,1	6288,178	6288,1462	[4]	-32
1 0 0	10+,0	2614,401	2614,4080	[4]	7	1 1 1	20–,1	6289,184	6289,1735	[4]	-10
0 0 1	10–,0	2628,421	2628,4551	[4]	34	0 1 2	11+,1	6385,291	6385,2990	[7]	8
0 3 0	00+,3	3513,783	3513,7900	[4]	7	0 6 0	00+,6	6920,104			
1 1 0	10+,1	3779,158	3779,1665	[4]	8	0 4 1	10–,4	7204,290			
0 1 1	10–,1	3789,276	3789,2688	[4]	-7	1 4 0	10+,4	7204,435			
0 4 0	00+,4	4661,674	4661,6770	[4]	3	2 2 0	20+,2	7419,943	7419,9160	[8]	-27
1 2 0	10+,2	4932,692	4932,6992	[4]	7	1 2 1	20–,2	7420,111	7420,0923	[4]	-19
0 2 1	10–,2	4939,127	4939,1044	[4]	-23	0 2 2	11+,2	7516,795			
2 0 0	20+,0	5144,979	5144,9862	[4]	7	1 0 2	30+,0	7576,432	7576,3816	[4]	-50
1 0 1	20–,0	5147,201	5147,2205	[4]	19	2 0 1	30–,0	7576,529	7576,5450	[4]	16
0 0 2	11+,0	5243,117	5243,1014	[4]	-16	3 0 0	21+,0	7752,211	7752,2644	[4]	53
0 5 0	00+,5	5797,243	5797,2350	[4]	-8	0 0 3	21–,0	7779,298	7779,3195	[4]	22
1 3 0	10+,3	6074,589	6074,5823	[4]	-7	0 7 0	00+,7	8029,877			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0 5 1	10-,5	8318,834					3 1 2	50+,1	13222,741	[18]	26
1 5 0	10+,5	8321,811					0 3 4	31+,3	13458,347		
1 3 1	20-,3	8539,576	8539,5610 [9]		-15		3 3 1	31-,3	13461,653		
2 3 0	20+,3	8539,909	8539,9250 [9]		16		4 3 0	22+,3	13556,618		
0 3 2	11+,3	8637,167	8637,1740 [9]		7		1 1 4	41+,1	13601,362		
1 1 2	30+,1	8697,147	8697,1420 [4]		-5		4 1 1	41-,1	13601,979		
2 1 1	30-,1	8697,170	8697,1550 [4]		-15		5 1 0	32+,1	13781,983		
3 1 0	21+,1	8878,383					0 1 5	32-,1	13802,386		
0 1 3	21-,1	8896,894					3 2 2	50+,2	14284,724	14284,7050 [19]	-19
0 6 1	10-,6	9420,842					2 2 3	50-,2	14284,728	14284,7050 [19]	-23
1 6 0	10+,6	9426,309					3 0 3	60-,0	14291,157	14291,1220 [19]	-35
1 4 1	20-,4	9647,155	9647,1670 [6]		12		4 0 2	60+,0	14291,161	14291,1220 [19]	-39
0 4 2	20+,4	9647,723					1 2 4	41+,2	14666,948		
2 4 0	11+,4	9745,927					4 2 1	41-,2	14667,503		
2 2 1	30-,2	9806,671	9806,6670 [6]		-4		1 0 5	51-,0	14761,726		
1 2 2	30+,2	9806,683	9806,7330 [6]		50		2 0 4	51+,0	14761,815		
3 0 1	40-,0	9911,033	9911,0230 [4]		-10		5 2 0	32+,2	14855,009		
2 0 2	40+,0	9911,062	9911,0230 [4]		-39		0 2 5	32-,2	14862,216		
3 2 0	21+,2	9993,536					6 0 0	42+,0	15041,462		
0 2 3	21-,2	10003,864					5 0 1	42-,0	15044,735		
0 0 4	31+,0	10188,329	10188,3010 [4]		-28		0 0 6	33+,0	15144,776		
1 0 3	31-,0	10194,455	10194,4480 [4]		-7		3 3 2	50+,3	15334,423		
4 0 0	22+,0	10292,272					2 3 3	50-,3	15334,431		
1 5 1	20-,5	10742,441					3 1 3	60-,1	15339,782		
0 5 2	20+,5	10743,032					4 1 2	60+,1	15339,784		
2 5 0	11+,5	10842,595					1 3 4	41+,3	15721,005		
2 3 1	30-,3	10904,618	10905,790* [15]				4 3 1	41-,3	15721,308		
1 3 2	30+,3	10904,640	10905,790* [15]				1 1 5	51-,1	15812,776		
3 1 1	40-,1	11008,661	11008,6840 [15]		23		2 1 4	51+,1	15812,886		
2 1 2	40+,1	11008,689	11008,6840 [15]		-5		0 3 5	32-,3	15911,614		
3 3 0	21+,3	11097,163	11097,1610 [15]		-2		5 3 0	32+,3	15916,667		
0 3 3	21-,3	11099,793	11102,215* [15]				6 1 0	42+,1	16095,653		
0 1 4	31+,1	11290,469					5 1 1	42-,1	16098,937		
1 1 3	31-,1	11294,451					0 1 6	33+,1	16194,038		
4 1 0	22+,1	11390,260					4 0 3	70-,0	16334,153	16334,1620 [3]	9
2 4 1	30-,4	11990,601					3 0 4	70+,0	16334,157	16334,1620 [3]	5
1 4 2	30+,4	11990,629					3 2 3	60+,2	16378,263		
3 2 1	40-,2	12095,186					4 2 2	60-,2	16378,263		
2 2 2	40+,2	12095,213					1 2 5	51-,2	16852,727		
2 0 3	50-,0	12149,439	12149,4580 [16]		19		2 2 4	51+,2	16852,863		
3 0 2	50+,0	12149,442	12149,4580 [16]		16		2 0 5	61-,0	16901,492		
0 4 3	21-,4	12184,263					1 0 6	61+,0	16901,520		
3 4 0	21+,4	12188,777					0 2 6	42+,2	17136,605		
0 2 4	31+,2	12380,598					5 2 1	42-,2	17142,754		
1 2 3	31-,2	12383,672					6 2 0	33+,2	17235,363		
4 2 0	22+,2	12478,561	12481,847* [17]				5 0 2	52+,0	17278,965		
1 0 4	41+,0	12524,616	12524,6280 [17]		12		6 0 1	52-,0	17280,152		
4 0 1	41-,0	12525,192	12525,2020 [17]		10		3 1 4	70+,1	17354,152		
5 0 0	32+,0	12698,191					4 1 3	70-,1	17354,152		
0 0 5	32-,0	12732,567					7 0 0	43+,0	17457,191		
1 3 3	40-,3	13170,187	13169,668* [18]				0 0 7	43-,0	17483,180		
2 3 2	40+,3	13170,212	13169,668* [18]				1 1 6	61-,1	17925,230		
2 1 3	50-,1	13222,733	13222,7670 [18]		34		2 1 5	61+,1	17925,230		

Примечание. Звездочкой отмечены экспериментальные уровни энергии, полученные из анализа «темных» состояний и не включенные в подгонку.

В работе [12] осуществлен анализ спектра поглощения сероводорода в области 8500–8900 см<sup>-1</sup>. Из подгонки к наблюдаемым КВ-уровням энергии были определены спектроскопические параметры шести колебательных состояний, четыре из которых являлись «темными». При этом в [12] не было найдено ни одного экспериментального уровня энер-

гии для «темных» состояний. Начальные значения колебательных энергий «темных» состояний были взяты из работы [1]. Эти значения остались фиксированными для состояний (310) и (013) (8877,73 и 8898,66 см<sup>-1</sup> соответственно), а для состояний (032) и (230) они были уточнены из подгонки и составили 8629,940 и 8535,03 см<sup>-1</sup> соответственно. Однако

новые оценки колебательных энергий (032) и (230) из работы [12] отклоняются на величину до  $7 \text{ см}^{-1}$  от значений, полученных в [1, 9] и данной работе, причем три последних расчета находятся в хорошем согласии друг с другом, что позволяет сделать заключение о том, что данные [12] определены с грубыми погрешностями. Причиной отмеченных погрешностей явилось, безусловно, отсутствие в [12] экспериментальной информации для высоковозбужденных КВ-состояний (032) и (230).

### Заключение

Полученные в работе параметры эффективного колебательного гамильтониана позволяют восстанавливать все известные экспериментальные данные по колебательным уровням энергии молекулы сероводорода с высокой точностью  $0,03 \text{ см}^{-1}$ . Используемый в работе набор экспериментальных данных является самым полным и точным и может быть рекомендован как исходная информация для моделирования колебательного спектра  $\text{H}_2\text{S}$  другими теоретическими методами. На основе полученных параметров рассчитан колебательный спектр молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  в широком спектральном диапазоне. Проведенный анализ показал, что точность расчета колебательного спектра молекулы сероводорода на основе простого метода эффективного гамильтониана сравнима с точностью, достигаемой при использовании более общих и трудоемких методов восстановления поверхности потенциальной энергии [1, 13].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-07-90139в и 02-03-32512) и INTAS (грант 03-51-3394).

1. *Kozin I.N., Jensen P.* Fourfold clusters of rovibrational energy levels of  $\text{H}_2\text{S}$  studied with a potential energy surface derived from experiment // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 163. P. 482–509.
2. *Child M.S., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Brown L.R.* Local mode axis tilting in  $\text{H}_2\text{S}$  // *Mol. Phys.* 1997. V. 92. P. 885–893.
3. *Naumenko O., Campargue A.*  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ : First observation of the  $(70^+, 0)$  Local mode pair and updated global effective vibrational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. P. 224–232.
4. *Bykov A., Naumenko O., Smirnov M., Sinitsa L., Brown L.R., Crisp J., Crisp D.* The infrared spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  from 1 to  $5 \mu\text{m}$  // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72. P. 989–1000.

5. *Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N.* The vibrational analysis of  $\text{H}_2\text{O}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 99. P. 221–227.
6. *Ding Y., Naumenko O., Hu S.-M., Zhu Q., Bertseva E., Campargue A.* The absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  between  $9540$  and  $10000 \text{ cm}^{-1}$  by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 217. P. 222–238.
7. *Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitsa L.N.* Hydrogen sulphide absorption spectrum in the  $5700$ – $6600 \text{ cm}^{-1}$  spectral region // *SPIE. Proc.* 6–11 July, 2003. Krasnojarsk, Russia. V. 5311. P. 59–67.
8. *Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitsa L.N.* Absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  between  $7200$  and  $7890 \text{ cm}^{-1}$  // *SPIE. Proc.* 24–28 June, 2003. Tomsk, Russia. V. 5396. P. 42–48.
9. *Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitsa L.N.* Hydrogen sulphide absorption spectrum in the  $8400$ – $8900 \text{ cm}^{-1}$  spectral region // *SPIE. Proc.* 24–28 June, 2004. Tomsk, Russia. V. 5743. P. 1–7.
10. *Halonen L., Carrington T.* Fermi resonance and local modes in water, hydrogen sulphide, and hydrogen selenide // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 4171–4185.
11. *Zheng Y., Ding S.* Algebraic description of stretching and bending vibrational spectra of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201. P. 109–115.
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  $\text{H}_2\text{S}$  in the region of  $8500$ – $8900 \text{ cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. In press.
13. *Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Schwenke D.* An accurate isotopically invariant potential function of the hydrogen sulphide molecule // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 348. P. 223–234.
14. *Ulenikov O.N., Malikova A.B., Koivussaari M., Alanke S., Anttila R.* High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the Region of the  $\nu_2$  Fundamental Band // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 176. P. 229–235.
15. *Naumenko O., Campargue A.* Local mode effects in the absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  between  $10780$  and  $11330 \text{ cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209. P. 242–253.
16. *Flaud J.-M., Großkloß R., Rai S.B., Stuber R., Demtroder W., Tate D.A., Wang L.-G., Gallagher Th.F.* Diode laser spectroscopy of  $\text{H}_2\text{S}$  around  $0.82 \mu\text{m}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 172. P. 275–281.
17. *Vahtinen O., Biemmer L., Campargue A., Flaud J.-M., Halonen L.* Local mode effects on the high-resolution overtone spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  around  $12500 \text{ cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184. P. 228–289.
18. *Campargue A., Flaud J.-M.* The overtone spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  near  $13200 \text{ cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 194. P. 43–51.
19. *Flaud J.-M., Vahtinen O., Campargue A.* The  $\text{H}_2\text{S}$  spectrum around  $0.7 \mu\text{m}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. P. 262–268.

#### *O.V. Naumenko, E.R. Polovtseva. Vibrational spectrum of the $\text{H}_2\text{S}$ molecule.*

Parameters of the effective vibrational Hamiltonian of the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule are derived based on the extended experimental data set. The Darling–Dennison and weak Fermi-type resonance interactions were taken into account in the effective Hamiltonian. As a result of the fitting to 52 experimental band origins, 25 vibrational constants were derived, which reproduce the initial data within  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ .