

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

# Банк параметров спектральных линий молекулы $H_2S$

А.А. Лукашевская, В.И. Перевалов\*

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

Поступила в редакцию 4.02.2020 г.

Представлен банк параметров спектральных линий основной изотопической модификации молекулы сероводорода ( $H_2^{32}S$ ), созданный на основе глобального моделирования центров и интенсивностей спектральных линий этой молекулы в рамках метода эффективных операторов. Параметры глобального эффективного гамильтониана и оператора эффективного дипольного момента были определены в результате их подгонки, соответственно, к экспериментальным центрам и интенсивностям спектральных линий, взятым из литературных источников. Банк данных покрывает спектральный диапазон  $552,76\text{--}8424,32\text{ см}^{-1}$  и содержит рассчитанные значения следующих параметров спектральных линий: центр линии, ее интенсивность, энергии верхнего и нижнего состояний, коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания, а также статистические веса верхнего и нижнего состояний. Отсечка по величине интенсивности линий выбрана равной  $10^{-28}\text{ см}^2/\text{мол.}$  при  $T = 296\text{ К}$ . Всего в банке данных содержится  $\sim 88$  тыс. спектральных линий. Он размещен на сайте ИОА СО РАН по адресу: <ftp://ftp.iao.ru/pub/H2S/>.

*Ключевые слова:* сероводород,  $H_2^{32}S$ , спектры высокого разрешения, параметры спектральных линий, глобальное моделирование, эффективный гамильтониан, оператор эффективного дипольного момента, банк параметров спектральных линий; hydrogen sulfide,  $H_2^{32}S$ , high resolution spectra, spectral line parameters, global simulation, effective Hamiltonian, effective dipole moment operator, bank of spectral line parameters.

### Введение

Сероводород — один из газов, загрязняющих атмосферу Земли. Его источниками являются нефте- и газоперерабатывающие заводы и извержения вулканов. Бактерии, живущие на дне Черного моря и в толще воды на глубине свыше 2 км, разлагая органику, попадающую с поверхности моря и с суши, также выделяют ядовитый сероводород [1].

Сероводород обнаружен в атмосферах других планет Солнечной системы. Сера — ключевой элемент в химии некоторых планет-гигантов, поскольку предполагается, что газообразные соединения серы реагируют с  $NH_3$  и конденсируются в виде кристаллов  $NH_4SH$ , образуя тропосферные облака этих планет [2]. Так, например, сероводород обнаружен в атмосферах Урана [3] и Юпитера [4]. К тому же молекула сероводорода является индикатором жизни на экзопланетах [5].

В таких приложениях, как дистанционное зондирование атмосферы Земли, определение концентрации  $H_2S$  в атмосферах планет-гигантов, исследование химического состава атмосферы Венеры и экзопланет, используются спектроскопические методы, поэтому знание параметров спектральных линий этой молекулы весьма актуально.

Проводились многочисленные экспериментальные исследования спектров поглощения молекулы

сероводорода от микроволнового до видимого диапазонов длин волн [2, 6–27]. В результате были получены списки спектральных линий, включающие в себя как центры, так и интенсивности линий молекулы. Эти списки в диапазоне  $2,9\text{--}11329,78\text{ см}^{-1}$  вошли в международную базу данных HITRAN [28]. Эта база не содержит переходы с высоковозбужденных колебательных и вращательных состояний для молекулы  $H_2^{32}S$ , в ней представлены только переходы с основного и с первого возбужденного колебательных состояний (010). Информация о параметрах спектральных линий «горячих полос»  $H_2S$  необходима при исследовании таких горячих объектов, как вулканические газы и атмосферы горячих экзопланет.

### 1. Глобальное моделирование центров спектральных линий $H_2^{32}S$

В ходе настоящего исследования проведено глобальное моделирование центров линий молекулы  $H_2^{32}S$  в спектральном диапазоне  $4,38\text{--}16436,57\text{ см}^{-1}$  в рамках полиадной модели эффективного гамильтониана молекулы.

Молекула сероводорода представляет собой нелинейную трехатомную молекулу симметрии  $C_{2v}$  с тремя колебательными модами. Колебательные состояния характеризуются набором трех колебательных квантовых чисел ( $v_1, v_2, v_3$ ), относящихся к симметричному валентному ( $\omega_1 \approx 2637\text{ см}^{-1}$ ), симметричному изгибному ( $\omega_2 \approx 1187\text{ см}^{-1}$ ) и антисимметричному

\* Анастасия Александровна Лукашевская (Lukashevskaya@sibmail.com); Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@iao.ru).

валентному ( $\omega_3 \approx 2652 \text{ см}^{-1}$ ) колебаниям соответственно. Поскольку для частот гармонических колебаний этой молекулы справедливо приближенное равенство  $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$ , колебательные уровни энергии группируются в полиады, которые могут быть пронумерованы числом  $P = 2v_1 + v_2 + 2v_3$ .

### 1.1. Эффективный гамильтониан молекулы $\text{H}_2^{32}\text{S}$

Теоретическая полиадная модель глобального эффективного гамильтониана молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ , используемая в настоящей работе, учитывает колебательно-вращательные резонансные 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

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

где  $H_{\text{VR}}$  – диагональный по колебательным квантовым числам  $V(v_1, v_2, v_3)$  колебательно-вращательный оператор типа Уотсона;  $H_{\text{C}}$  и  $H_{\text{Anh}}$  – операторы резонансных взаимодействий Кориолиса и ангармонических резонансных взаимодействий соответственно. Оператор  $H_{\text{VR}}$  записан в представлении  $I'$ , использован  $A$ -тип редукции. Следовательно, ненулевые матричные элементы существуют только в случае  $\Delta K = 0, \pm 2$ . Ниже приведены выражения для операторов, входящих в состав эффективного гамильтониана (1).

Выражение для оператора  $H_{\text{VR}}$ :

$$\begin{aligned} H_{\text{VR}} = E_V + & \left[ A^V - \frac{B^V + C^V}{2} \right] J_z^2 + \left[ \frac{B^V + C^V}{2} \right] J^2 + \\ & + \left[ \frac{B^V - C^V}{2} \right] J_{xy}^2 - \Delta_K^V J_z^4 - \Delta_{JK}^V J_z^2 J^2 - \Delta_J^V (J^2)^2 - \\ & - \delta_K^V \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2\delta_J^V J_{xy}^2 J^2 + H_{JK}^V J_z^6 + H_{KJ}^V J_z^4 J^2 + \\ & + H_{JK}^V J_z^2 (J^2)^2 + H_J^V (J^2)^3 + h_K^V \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} + \\ & + h_{KJ}^V \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} J^2 + h_J^V J_{xy}^2 (J^2)^2 + \dots, \quad (2) \end{aligned}$$

где  $J, J_x, J_y, J_z$  – оператор полного углового момента и его проекции на молекулярно-фиксированные оси;  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ;  $E_V$  – колебательная энергия;  $A^V, B^V, C^V$  – вращательные параметры;  $\Delta^V, \delta^V, H^V, h^V$  – параметры центробежного искажения. Здесь и ниже символ  $\{\dots\}$  используется для обозначения антикоммутатора двух операторов.

Выражение для оператора резонансного кориолисова взаимодействия  $H_{\text{C}}$ :

$$\begin{aligned} H_{\text{C}} = h^{\text{C}} i J_y + h_j^{\text{C}} i J_y J^2 + h_{jj}^{\text{C}} i J_y (J^2)^2 + \\ + h_{jjj}^{\text{C}} i J_y (J^2)^3 + h_K^{\text{C}} \{ J_x, J_z \} + h_{KK}^{\text{C}} \{ i J_y, J_z^2 \} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} + h_{KKK}^{\text{C}} \{ \{ J_x, J_z \}, J_z^2 \} + h_{KJ}^{\text{C}} \{ J_x, J_z \} J^2 + \\ + h_{KKJ}^{\text{C}} \{ i J_y, J_z^2 \} J^2 + h_{KJJ}^{\text{C}} \{ J_x, J_z \} (J^2)^2 + \dots, \quad (3) \end{aligned}$$

где  $h^{\text{C}}, h_j^{\text{C}}, h_{jj}^{\text{C}}, h_{jjj}^{\text{C}}, h_K^{\text{C}}, h_{KK}^{\text{C}}, \dots$  – параметры взаимодействия Кориолиса. Формула (3) представлена в символическом виде. У параметров для краткости опущены индексы взаимодействующих колебательных состояний.

Выражение для оператора ангармонического резонансного взаимодействия  $H^{\text{Anh}}$ :

$$\begin{aligned} H^{\text{Anh}} = h^{\text{Anh}} + h_J^{\text{Anh}} J^2 + h_{JJ}^{\text{Anh}} (J^2)^2 + h_K^{\text{Anh}} J_z^2 + \\ + h_{KK}^{\text{Anh}} (J_z^2)^2 + h_{KKK}^{\text{Anh}} (J_z^2)^3 + h_{\Delta K}^{\text{Anh}} \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} + \dots, \quad (4) \end{aligned}$$

где  $h^{\text{Anh}}, h_J^{\text{Anh}}, h_K^{\text{Anh}}, \dots$  – параметры ангармонических резонансных взаимодействий. Как и в предыдущем случае, для краткости у параметров опущены индексы взаимодействующих колебательных состояний.

В рамках глобального подхода параметры диагональной части эффективного гамильтониана, а также параметры операторов резонансных взаимодействий рассматриваются как функции колебательных квантовых чисел:

$$\begin{aligned} E_V = \sum_i \omega_i v_i + \sum_{i \geq j} x_{ij} v_i v_j + \\ + \sum_{i \geq j \geq k} y_{ijk} v_i v_j v_k + \sum_{i \geq j \geq k \geq l} z_{ijkl} v_i v_j v_k v_l + \dots, \\ A^V = A_0 - \sum_i \alpha_i^A v_i + \sum_{i \geq j} \gamma_{ij}^A v_i v_j + \\ + \sum_{i \geq j \geq k} \chi_{ijk}^A v_i v_j v_k + \sum_{i \geq j \geq k \geq l} \phi_{ijkl}^A v_i v_j v_k v_l + \dots, \\ \Delta_K^V = \Delta_K + \sum_i \beta_i^{\Delta K} v_i + \sum_{i \geq j} \eta_{ij}^{\Delta K} v_i v_j + \sum_{i \geq j \geq k} \tau_{ijk}^{\Delta K} v_i v_j v_k + \dots, \\ H_K^V = H_K + \sum_i \delta_i^{H^K} v_i + \dots, \\ L_K^V = L_K + \sum_i \kappa_i^{L^K} v_i + \dots, \\ P_K^V = P_K + \sum_i \xi_i^{P^K} v_i + \dots, \\ Q_K^V = P_K + \sum_i \zeta_i^{Q^K} v_i + \dots, \\ h^{\text{C}} = h_0^{\text{C}} + \sum_i h_i^{\text{C}} \left( v_i + \frac{\Delta v_i}{2} \right) + \\ + \sum_{i \geq j} h_{ij}^{\text{C}} \left( v_i + \frac{\Delta v_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{\Delta v_j}{2} \right) + \dots, \\ h^{\text{Anh}} = h_0^{\text{Anh}} + \sum_i h_i^{\text{Anh}} \left( v_i + \frac{\Delta v_i}{2} \right) + \\ + \sum_{i \geq j} h_{ij}^{\text{Anh}} \left( v_i + \frac{\Delta v_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{\Delta v_j}{2} \right) + \dots \quad (5) \end{aligned}$$

**Параметры эффективного гамильтониана для основного колебательного состояния молекулы H<sub>2</sub>S**

Параметр	Работа [2]	Данная работа
$A$	10,3601594	10,3600762
$(B + C)/2$	6,8744595	6,8743232
$(B - C)/4$	1,07183815	1,07179959
$\Delta_K \cdot 10^{-2}$	0,370326	0,369955
$\Delta_{JK} \cdot 10^{-2}$	0,228026	0,227569
$\Delta_J \cdot 10^{-3}$	0,652598	0,650182
$\delta_K \cdot 10^{-3}$	-0,132618	-0,132776
$\delta_J \cdot 10^{-3}$	0,295517	0,294491
$H_K \cdot 10^{-5}$	0,13811	0,14051
$H_{KJ} \cdot 10^{-5}$	0,12592	0,11737
$H_{JK} \cdot 10^{-5}$	-0,15329	-0,14662
$H_J \cdot 10^{-6}$	0,27098	0,25363
$h_K \cdot 10^{-5}$	0,12143	0,12290
$h_{KJ} \cdot 10^{-6}$	-0,47530	-0,48509
$h_J \cdot 10^{-6}$	0,12708	0,13541
$L_K \cdot 10^{-8}$	-0,4396	-0,4478
$L_{KKJ} \cdot 10^{-8}$	0,5331	0,5480
$L_{KJ} \cdot 10^{-8}$	-0,2986	-0,3319
$L_{KJJ} \cdot 10^{-8}$	0,09472	0,11843
$L_J \cdot 10^{-9}$	-0,0985	-0,1395
$l_K \cdot 10^{-8}$	0,1757	-0,08936
$l_{KJ} \cdot 10^{-9}$	-0,301	-0,1507
$l_{JK} \cdot 10^{-9}$	0,4051	0,1769
$l_J \cdot 10^{-10}$	-0,7044	-0,4994
$P_K \cdot 10^{-11}$	0,571	0,367
$p_K \cdot 10^{-11}$	0,401	0,141
$P_{KKKJ} \cdot 10^{-11}$	-0,708	-0,314

В разложениях для параметров  $h^C$  и  $h^{Anh}$  используются колебательные квантовые числа  $v_i$  одного из взаимодействующих колебательных состояний, а  $\Delta v_i$  — разность колебательных квантовых чисел взаимодействующих колебательных состояний для моды  $i$ .

В табл. 1 перечислены матричные элементы операторов резонансных взаимодействий, которые были учтены в настоящей работе.

Таблица 1

**Матричные элементы операторов резонансных взаимодействий в молекуле H<sub>2</sub>S**

$\Delta v_1$	$\Delta v_2$	$\Delta v_3$	$\Delta K$
<i>Резонансные взаимодействия Кориолиса</i>			
1	0	-1	$\pm 1$
1	0	-1	$\pm 3$
0	2	-1	$\pm 1$
0	2	-1	$\pm 3$
2	-2	-1	$\pm 1$
2	-2	-1	$\pm 3$
3	0	-3	$\pm 1$
3	0	-3	$\pm 3$
<i>Ангармонические резонансные взаимодействия</i>			
2	0	-2	0
2	0	-2	$\pm 2$
1	-2	0	0
1	-2	0	$\pm 2$
2	-4	0	0
2	-4	0	$\pm 2$
1	2	-2	0
1	2	-2	$\pm 2$

## 1.2. Подгонка параметров эффективного гамильтониана молекулы H<sub>2</sub>S

Параметры эффективного гамильтониана были определены их подгонкой к экспериментальным значениям центров линий, взятым из [2, 6–27], с помощью метода наименьших квадратов. Была осуществлена невзвешенная подгонка с целью минимизации стандартного отклонения

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_i (v_i^{\text{obs}} - v_i^{\text{calc}})^2}{N - n}}, \quad (6)$$

где  $v_i^{\text{obs}}$  и  $v_i^{\text{calc}}$  — экспериментальные и рассчитанные значения центров линий;  $N$  — количество вовлеченных в подгонку данных;  $n$  — количество подгоночных параметров.

В качестве начальных значений параметров основного колебательного состояния мы использовали константы из [2], уточнив их подгонкой к центрам линий переходов внутри основного колебательного состояния. Наш подогнанный набор параметров очень близок к начальному. В табл. 2 представлено сравнение значений параметров основного состояния, полученных в настоящей работе, со значениями из работы [2].

При последующей подгонке параметры для основного колебательного состояния были фиксированы полученными значениями. Варьировались параметры, описывающие их колебательную зависимость, и параметры резонансных взаимодействий. Таким образом было определено 609 постоянных, описывающих колебательную зависимость параметров оператора  $H_{VR}$ , 16 главных параметров операторов резонансных взаимодействий, а также 120 постоянных, описывающих колебательную зависимость резонансных параметров. Этот набор параметров может быть получен от авторов после направленного запроса.

Из подгонки были исключены колебательно-вращательные переходы с экспериментальной ошибкой более  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в результирующую подгонку было включено 26723 экспериментальных центра линий (7571 уровень энергии) 64 колебательных полос. Стандартное отклонение подгонки составило  $0,022 \text{ см}^{-1}$ . Невязки между экспериментальными и рассчитанными центрами линий в зависимости от волнового числа приведены на рис. 1. В табл. 3 представлен результат глобального моделирования центров линий молекулы H<sub>2</sub>S.

В [29] дан список из 115 млн колебательно-вращательных переходов молекулы H<sub>2</sub><sup>32</sup>S, рассчитанных с использованием полуэмпирической поверхности потенциальной энергии и *ab initio* поверхности дипольного момента, который доступен

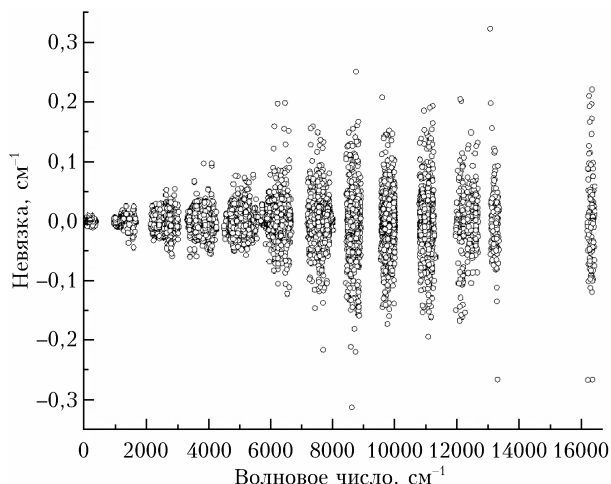


Рис. 1. Невязки между экспериментальными и рассчитанными значениями центров линий молекулы  $H_2S$  в зависимости от волнового числа

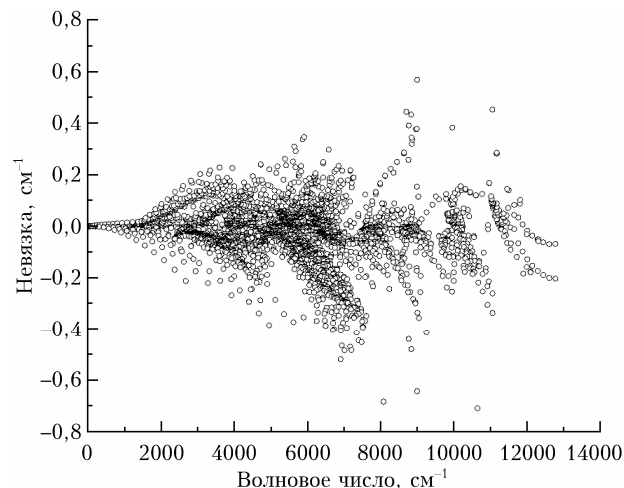


Рис. 2. Разности между уровнями энергии молекулы  $H_2S$ , рассчитанными вариационным методом [30], и значениями, рассчитанными в настоящей работе

Таблица 3

Результат глобального моделирования центров линий молекулы  $H_2S$

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон, $см^{-1}$	4,38–16436,57
Количество переходов	26723
Количество КВ уровней энергии	7571
Количество колебательных полос	64
$J_{max}$	26
$K_{a\ max}$	16
СКО, $см^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Примечание.  $J_{max}$  — максимальное значение квантового числа полного углового момента  $J$ ;  $K_{a\ max}$  — максимальное значение вращательного квантового числа  $K_a$ .

по ссылке [30]. На рис. 2 показаны рассчитанные в настоящей работе значения уровней энергии в сравнении со значениями из [30]. Большинство уровней энергии, полученных в результате двух расчетов, согласуются в пределах  $0,2\ см^{-1}$ . Однако есть уровни, для которых различие достигает больших величин. Из рис. 2 исключено 2480 уровней энергии, для которых разница значений энергии варьируется в пределах от 1 до  $1425\ см^{-1}$ . Такая большая разница, на наш взгляд, является следствием неправильной идентификации соответствующих уровней энергии в [29].

В [31] подгонкой к 4175 экспериментальным уровням энергии семи изотопических модификаций молекулы сероводорода получена изотопически инвариантная полуэмпирическая функция потенциальной энергии этой молекулы, которая воспроизводит вовлеченные уровни энергии со среднеквадратичным отклонением  $0,05\ см^{-1}$ . Детально сравнить наши рас-

четы с расчетами работы [31] не представляется возможным, поскольку в последней не опубликован список рассчитанных уровней энергии.

## 2. Глобальное моделирование интенсивностей спектральных линий $H_2^{32}S$

На основе собственных функций эффективного гамильтониана, полученных при глобальном моделировании центров линий молекулы, была проведена подгонка параметров эффективного дипольного момента для первых шести серий переходов  $\Delta P = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ .

Интенсивность линии  $S$ , обусловленной колебательно-вращательным переходом из состояния  $a$  в состояние  $b$ , определяется следующей формулой:

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C g_a \nu_{b \leftarrow a} \frac{\exp(-hcE_a/kT)}{Q(T)} \times [1 - \exp(-h\nu_{b \leftarrow a}/kT)] W_{b \leftarrow a}, \quad (7)$$

где  $C$  — доля изотополога в образце;  $\nu_{b \leftarrow a}$  — волновое число, соответствующее переходу  $b \leftarrow a$ ;  $g_a$  — ядерный статистический вес нижнего состояния ( $g_a = 3$  для *ortho* состояний ( $\nu_3 + K_a + K_c$  — нечетное) и  $g_a = 1$  для *para* состояний ( $\nu_3 + K_a + K_c$  — 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.

Момент перехода определен выражением из [32]:

$$W_{V'J'K'_aK'_c \leftarrow VJK_aK_c} = (2J+1) \left| \sum_{2V_1+V_2+2V_3=P} \sum_{2\Delta V_1+\Delta V_2+2\Delta V_3=\Delta P} \sum_{K\Delta K} C_{V'J'K'_aK'_c}^{V_1+\Delta V_1V_2+\Delta V_2V_3+\Delta V_3K+\Delta K} C_{VJK_aK_c}^{V_1V_2V_3K} \times \right. \\ \left. \times M_{\Delta V}^{|\Delta K|} \left( 1 + \sum_i \kappa_{\Delta V_i}^{|\Delta K|} V_i + F_{\Delta J\Delta K}^{\Delta V}(J, K) \right) \Phi_{\Delta J\Delta K}(J, K) \right|^2, \quad (8)$$

где  $C_{VJK_aK_c}^{V_1+\Delta V_1V_2+\Delta V_2V_3+\Delta V_3K+\Delta K}$  и  $C_{VJK_aK_c}^{V_1V_2V_3K}$  — коэффициенты разложения, определяющие собственные функции эффективного гамильтониана для верхнего и нижнего колебательно-вращательных состояний соответственно;  $M_{\Delta V}^{|\Delta K|}$  — главные параметры матричных элементов оператора дипольного момента; параметры  $\kappa_{\Delta V_i}^{|\Delta K|}$  описывают их колебательную зависимость;  $\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K)$  равен коэффициенту Глебша—Гордана ( $1\Delta KJK|J + \Delta JK + \Delta K$ ) для  $\Delta K = 0, \pm 1$ ; для  $\Delta K = \pm 2$ :

$$\begin{aligned} \Phi_{\Delta J=1 \Delta K=\pm 2}(J, K) &= \\ &= \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)(J \pm K + 3)}{2(J + 1)(2J + 1)}}, \\ \Phi_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 2}(J, K) &= \\ &= \pm \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{2J(J + 1)}}, \\ \Phi_{\Delta J=-1 \Delta K=\pm 2}(J, K) &= \\ &= \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \mp K - 2)(J \pm K + 1)}{2J(2J + 1)}}; \quad (9) \end{aligned}$$

функции  $\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K)$  в случае  $\Delta K = \pm 3$  могут быть найдены в нашей работе [32].  $F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K)$  — функции Германа—Уоллиса, которые представляются следующими выражениями:

для полос с нечетным значением  $|\Delta v_3|$ :

$$\begin{aligned} F_{\Delta J=\pm 1 \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K) &= b_m^{\Delta V} m + d_m^{\Delta V} m^2 + d_K^{\Delta V} K^2, \\ F_{\Delta J=0 \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K) &= d_{JQ}^{\Delta V} J(J + 1) + d_K^{\Delta V} K^2, \\ F_{|\Delta J|=1 \Delta K=\pm 2}^{\Delta V}(J, K) &= {}^2b_m^{\Delta V} m \pm {}^2b_K^{\Delta V} (K \pm 1), \\ F_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 2}^{\Delta V}(J, K) &= \pm {}^2b_K^{\Delta V} (K \pm 1); \quad (10) \end{aligned}$$

для полос с четным значением  $|\Delta v_3|$ :

$$\begin{aligned} F_{|\Delta J|=1 \Delta K=\pm 1}^{\Delta V}(J, K) &= b_m^{\Delta V} m \pm b_K^{\Delta V} (2K \pm 1) + d_m^{\Delta V} m^2 \pm \\ &\pm d_{mK}^{\Delta V} m(2K \pm 1) + d_K^{\Delta V} (2K \pm 1)^2, \\ F_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 1}^{\Delta V}(J, K) &= \pm b_K^{\Delta V} (2K \pm 1) + \\ &+ d_{JQ}^{\Delta V} J(J + 1) + d_K^{\Delta V} (2K \pm 1)^2, \quad (11) \end{aligned}$$

где  $m = -J$  для  $P$ -ветви и  $m = (J + 1)$  для  $R$ -ветви.

Параметры эффективного дипольного момента были определены в ходе подгонки рассчитанных значений интенсивностей линий к экспериментальным значениям, взятым из работ [11, 18, 28, 33, 35, 36], методом наименьших квадратов путем поиска минимума функционала

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_i (S_i^{\text{obs}} - S_i^{\text{calc}})^2 / S_i^{\text{obs}}}{N - n}} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где  $S_{\text{obs}}$  и  $S_{\text{calc}}$  — экспериментальные и рассчитанные интенсивности линий соответственно;  $N$  — число вовлеченных в подгонку интенсивностей линий;  $n$  — число варьируемых параметров эффективного дипольного момента. Для расчета интенсивностей линий статистическая сумма была взята из [34]. В табл. 4 представлен результат подгонки интенсивностей линий для каждой серии полос.

Таблица 4

Результат моделирования интенсивностей линий первых шести серий колебательных переходов  $\Delta P$  в молекуле  $\text{H}_2\text{S}$

Серия $\Delta P$	Полоса*	$N_{\text{line}}$	$N_{\text{par}}$	СКО, %
1	$\nu_1$	61	3	2,96
2	$\nu_1$ $2\nu_2$ $\nu_3$	531	22	3,39
3	$\nu_1 + \nu_2$ $3\nu_2$ $\nu_2 + \nu_3$	530	12	3,36
4	$2\nu_1$ $2\nu_2 + \nu_3$ $4\nu_2$ $\nu_1 + \nu_3$ $\nu_1 + 2\nu_2$ $2\nu_3$	1316	22	4,92
5	$2\nu_1 + \nu_2$ $3\nu_2 + \nu_3$ $5\nu_2$ $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ $\nu_1 + 3\nu_2$ $\nu_2 + 2\nu_3$	1102	19	5,88
6	$3\nu_1$ $\nu_1 + 2\nu_3$ $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ $2\nu_1 + \nu_3$ $2\nu_1 + 2\nu_2$ $3\nu_3$	1088	15	9,09

Примечание. \*Полосы данной серий переходов, участвующие в подгонке;  $N_{\text{line}}$  — количество линий соответствующей серии переходов, включенных в подгонку;  $N_{\text{par}}$  — количество подогнанных параметров.

Из табл. 4 следует, что СКО лежит в пределах экспериментальной точности 3–5% для первых пяти серий колебательных переходов. Что касается серии колебательных переходов  $\Delta P = 6$ , то для подгонки параметров эффективного дипольного момента использовались предварительные оценочные интенсивности линий, точность которых лежит в интервале 5–20% [35]. Поэтому достигнутое в результате подгонки значение СКО = 9,09% является вполне удовлетворительным. Таблица параметров эффективного дипольного момента представлена в «Приложении».

На рис. 3 в качестве примера приведены относительные невязки интенсивностей линий для полосы  $\nu_3 \text{H}_2^{32}\text{S}$ . Большинство невязок лежит в пределах декларируемой авторами [11] экспериментальной

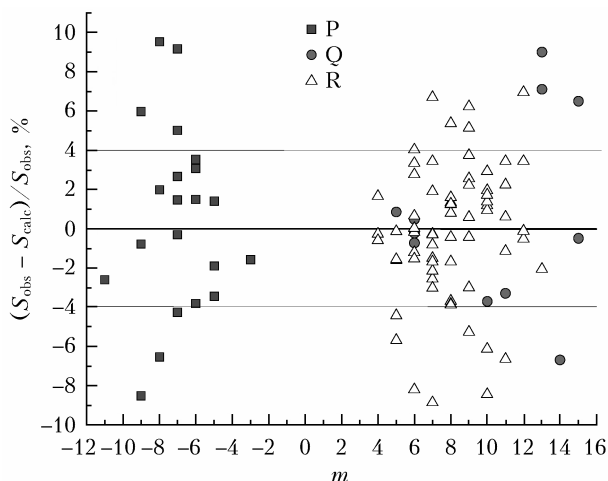


Рис. 3. Относительные невязки между экспериментальными и рассчитанными интенсивностями линий полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  в зависимости от квантового числа  $m$ ; горизонтальные линии  $y = -4$  и  $y = 4$  представляют неопределенность экспериментальных интенсивностей линий, связанную с декларированной в [11] неопределенностью интегральной интенсивности полосы

неопределенности в 4% для интегральной интенсивности этой полосы. Интересно отметить, что вследствие хорошо известного факта малости для молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  первых производных функции дипольного момента по нормальным координатам параметр матричного элемента с  $|\Delta K| = 2$  эффективного дипольного момента  $M_{001}^2 = -0,21889(90) \times 10^{-3}$  Д по абсолютной величине больше параметра с  $|\Delta K| = 0$   $M_{001}^0 = 0,185(11) \cdot 10^{-3}$  Д, хотя первый появляется в более высоком порядке малости теории возмущений. Для расчета интенсивностей линий горячих полос  $2\nu_3 - \nu_3$ ,  $3\nu_3 - 2\nu_3$ ,  $\nu_3 + \nu_2 - \nu_2$  и т.д. нужно учитывать колебательную зависимость параметра  $M_{001}^0$ . Однако мы не располагаем экспериментальными интенсивностями линий соответствующих «горячих» полос, чтобы определить параметры, отвечающие за колебательную зависимость  $M_{001}^0$ .

### 3. Банк параметров спектральных линий молекулы $\text{H}_2^{32}\text{S}$

На основе моделирования центров и интенсивностей колебательно-вращательных переходов мо-

лекулы сероводорода в ходе настоящего исследования был создан банк параметров спектральных линий, включающий в себя первые шесть серий колебательных переходов ( $\Delta P = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) при  $T = 296$  К. Банк данных охватывает спектральный диапазон  $552,76\text{--}8424,32$   $\text{см}^{-1}$  и содержит  $\sim 88$  тыс. колебательно-вращательных переходов. Отсечка по величине интенсивности линий выбрана равной  $10^{-28}$   $\text{см}^2/\text{мол}$ .

В банке данных содержится следующая информация: колебательные и вращательные квантовые числа верхнего и нижнего состояний; центр линии (в  $\text{см}^{-1}$ ); энергии верхнего и нижнего состояний (в  $\text{см}^{-1}$ ), вычисленные с использованием набора параметров глобального эффективного гамильтониана, полученного в рамках настоящего исследования; интенсивность линии (в  $\text{см}^2/\text{мол}$ . при  $T = 296$  К), вычисленная с использованием собственных функций глобального эффективного гамильтониана и набора параметров эффективного дипольного момента, найденного в настоящей работе; коэффициент Эйнштейна (в  $\text{с}^{-1}$ ), а также статистические веса для верхнего и нижнего состояний. В табл. 5 представлена характеристика банка данных.

### Заключение

Представленный в настоящей работе банк параметров спектральных линий для молекулы сероводорода размещен на сайте ИОА СО РАН по адресу: <ftp://ftp.iao.ru/pub/H2S/>.

В банке данных, помимо параметров спектральных линий для «холодных» колебательных полос поглощения, содержатся данные по «горячим» переходам, что может быть полезным при исследовании атмосферы Венеры, а также горячих атмосфер экзопланет.

В связи с отсутствием экспериментальных данных по интенсивностям горячих полос с  $\Delta V_3 = 1$ , необходимых для определения параметров  $\kappa_{\Delta V_3=1i}^0$ , описывающих колебательную зависимость  $M_{001}^0$ , соответствующие горячие полосы отсутствуют в нашем банке данных.

Авторы выражают благодарность О.В. Науменко за полезные обсуждения и предоставление файлов экспериментальных данных.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 17-12-01204).

Таблица 5

Характеристика банка параметров спектральных линий молекулы  $\text{H}_2\text{S}$

Серия $\Delta P$	$N_{\text{line}}$	$\nu_{\text{min}}$	$\nu_{\text{max}}$	$S_{\text{max}}$	$J_{\text{max}}$	$K_d \text{ max}$	$E_{\text{low}} (\text{max})$
1	7949	552,76	2033,69	1,99E-21	28	20	4346,57
2	13978	1737,15	3419,26	3,66E-22	29	20	3935,92
3	17357	2978,40	4691,36	1,90E-21	29	20	3935,92
4	20179	4250,36	5976,71	3,36E-22	28	18	3671,64
5	16399	5600,08	6987,34	1,41E-22	27	18	3416,27
6	12110	6926,04	8424,32	1,50E-23	25	16	2987,40

Примечание.  $N_{\text{line}}$  — количество линий в списке для данной серии переходов;  $\nu_{\text{min}}$ ,  $\nu_{\text{max}}$  — минимальное и максимальное значения центров линий ( $\text{см}^{-1}$ );  $S_{\text{max}}$  — максимальное значение интенсивности линий ( $\text{см}^2/\text{мол}$ . при  $T = 296$  К);  $E_{\text{low}} (\text{max})$  — максимальное значение энергии нижнего состояния ( $\text{см}^{-1}$ ).

Параметры эффективного дипольного момента для серий переходов  $\Delta P = 1-6$  в молекуле  $H_2S$

Параметр	$\Delta v_1$	$\Delta v_2$	$\Delta v_3$	$\Delta K$	Величина*	Порядок	Параметр	$\Delta v_1$	$\Delta v_2$	$\Delta v_3$	$\Delta K$	Величина*	Порядок
$\Delta P = 1$							$\Delta P = 4$						
$M$	0	1	0	1	0,7416(18)	$10^{-2}$	$M$	1	0	1	0	0,30406(40)	$10^{-2}$
$b_K$	0	1	0	1	0,1083(41)		$M$	1	0	1	2	-0,06700(38)	$10^{-4}$
$d_{mK}$	0	1	0	1	-0,516(99)	$10^{-5}$	$b_m$	1	0	1	0	0,7002(55)	$10^{-2}$
$\Delta P = 2$							$\Delta P = 5$						
$M$	0	0	1	0	0,185(11)	$10^{-3}$	${}^2b_m$	1	0	1	2	0,4174(46)	$10^{-3}$
$M$	0	0	1	2	-0,21889(90)	$10^{-3}$	$M$	0	4	0	1	-0,4713(4)	$10^{-4}$
$b_m$	0	0	1	0	-1,579(11)		$b_m$	0	4	0	1	-0,6820(93)	$10^{-1}$
$d_m$	0	0	1	0	0,3153(24)	$10^{-1}$	$M$	0	2	1	0	0,11118(20)	$10^{-2}$
$d_K$	0	0	1	0	-0,2060(48)		$M$	0	2	1	2	-0,1758(21)	$10^{-4}$
$d_{JQ}$	0	0	1	0	0,5573(43)	$10^{-1}$	$b_m$	0	2	1	0	-0,1879(32)	$10^{-1}$
${}^2b_m$	0	0	1	2	0,516(17)	$10^{-1}$	$d_{JQ}$	0	2	1	0	0,1146(57)	$10^{-2}$
${}^2b_K$	0	0	1	2	-0,334(29)	$10^{-1}$	$M$	0	0	2	1	-0,3043(19)	$10^{-3}$
$M$	0	2	0	1	-0,23223(63)	$10^{-2}$	$b_m$	0	0	2	1	-0,5275(51)	$10^{-1}$
$b_m$	0	2	0	1	-0,1969(93)	$10^{-1}$	$b_K$	0	0	2	1	-0,312(38)	$10^{-1}$
$b_K$	0	2	0	1	0,45776(93)	$10^{-1}$	$\Delta P = 6$						
$d_{mK}$	0	2	0	1	-0,102(36)	$10^{-2}$	$M$	2	1	0	1	0,4206(46)	$10^{-3}$
$d_K$	0	2	0	1	0,976(24)	$10^{-3}$	$b_m$	2	1	0	1	0,1135(46)	
$d_{JQ}$	0	2	0	1	-0,154(22)	$10^{-2}$	$b_K$	2	1	0	1	-0,5328(27)	$10^{-1}$
$M$	1	0	0	1	0,22181(56)	$10^{-2}$	$M$	0	1	2	1	0,5052(59)	$10^{-3}$
$M$	1	0	0	3	0,1075(99)	$10^{-5}$	$M$	1	1	1	0	0,18493(27)	$10^{-2}$
$b_m$	1	0	0	1	0,8955(21)	$10^{-1}$	$M$	1	1	1	2	0,433(19)	$10^{-5}$
$b_K$	1	0	0	1	0,5556(11)	$10^{-1}$	$b_m$	1	1	1	0	-0,7111(40)	$10^{-2}$
$d_m$	1	0	0	1	0,702(20)	$10^{-3}$	${}^2b_m$	1	1	1	2	0,226(23)	$10^{-3}$
$d_{mK}$	1	0	0	1	0,263(21)	$10^{-2}$	$M$	0	5	0	1	0,1505(20)	$10^{-4}$
$d_K$	1	0	0	1	-0,226(15)	$10^{-2}$	$M$	0	5	0	3	-0,636(66)	$10^{-7}$
$d_{JQ}$	1	0	0	1	0,437(18)	$10^{-2}$	$b_m$	0	5	0	1	0,1793(35)	
$\Delta P = 3$							$b_K$	0	5	0	1	-0,953(36)	$10^{-1}$
$M$	1	1	0	1	0,47790(57)	$10^{-2}$	$d_m$	0	5	0	1	0,3773(37)	$10^{-2}$
$b_m$	1	1	0	1	0,2251(15)	$10^{-1}$	$M$	0	3	1	0	0,33885(85)	$10^{-3}$
$b_K$	1	1	0	1	-0,4118(97)	$10^{-2}$	$d_K$	0	3	1	0	0,958(10)	$10^{-2}$
$M$	0	3	0	1	0,12287(18)	$10^{-2}$	$d_{JQ}$	0	3	1	0	-0,283(55)	$10^{-2}$
$b_m$	0	3	0	1	0,2702(32)	$10^{-1}$	$M$	1	3	0	1	-0,9640(79)	$10^{-4}$
$b_K$	0	3	0	1	-0,2542(39)	$10^{-1}$	$b_m$	1	3	0	1	-0,1667(13)	
$d_m$	0	3	0	1	-0,9587(40)	$10^{-3}$	$b_K$	1	3	0	1	0,566(12)	$10^{-1}$
$d_{mK}$	0	3	0	1	0,764(77)	$10^{-3}$	$\Delta P = 6$						
$M$	0	1	1	0	0,8826(12)	$10^{-2}$	$M$	3	0	0	1	-0,23940(63)	$10^{-3}$
$M$	0	1	1	2	0,3698(93)	$10^{-4}$	$b_m$	3	0	0	1	-0,356(17)	$10^{-1}$
$b_m$	0	1	1	0	-0,816(16)	$10^{-2}$	$b_K$	3	0	0	1	0,130(10)	$10^{-1}$
$d_K$	0	1	1	0	-0,608(58)	$10^{-3}$	$M$	0	0	3	0	0,411049(84)	$10^{-3}$
$\Delta P = 4$							$M$	0	0	3	2	-0,422(11)	$10^{-5}$
$M$	2	0	0	1	0,15620(19)	$10^{-2}$	$M$	2	0	1	0	0,3459(13)	$10^{-3}$
$M$	2	0	0	3	-0,996(56)	$10^{-6}$	$M$	2	0	1	2	-0,1107(13)	$10^{-4}$
$b_m$	2	0	0	1	-0,5125(50)	$10^{-1}$	$b_m$	2	0	1	0	0,193(19)	$10^{-1}$
$b_K$	2	0	0	1	0,1697(35)	$10^{-1}$	$b_m$	1	0	2	1	0,626(15)	$10^{-5}$
$M$	1	2	0	1	0,2437(10)	$10^{-3}$	$b_m$	2	2	0	1	0,419(14)	$10^{-5}$
$M$	1	2	0	3	-0,670(30)	$10^{-6}$	$b_K$	2	2	0	1	0,276(15)	$10^{-5}$
$b_m$	1	2	0	1	0,7168(21)	$10^{-1}$	$M$	1	2	1	0	0,27075(84)	$10^{-3}$
$b_K$	1	2	0	1	0,364(17)	$10^{-1}$	$M$	1	2	1	2	-0,339(11)	$10^{-5}$
$d_{JQ}$	1	2	0	1	-0,309(35)	$10^{-2}$	$b_m$	1	2	1	0	-0,145(15)	$10^{-1}$

\* Параметры  $M$  даны в Дебаях, а параметры функций Германа–Уоллиса  $b_m$ ,  $b_K$ ,  $d_{JQ}$ ,  $d_{mK}$ ,  $d_K$  – безразмерные.

1. *Brimblecombe P., Hammer C., Rodhe H., Ryaboshapko A., Boutron C.F.* Human influence on the sulfur cycle // Evolution of the global biogeochemical sulphur cycle. Chichester, New York: John Wiley & Sons, Ltd., 1989. V. 39. P. 77–121.
2. *Flaud J.M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C.* The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of  $H_2^{32}S$ ,  $H_2^{33}S$ , and  $H_2^{34}S$  // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 1462–1473.
3. *Irwin P.G.J., Toledo D., Garland R., Teanby N.A., Fletcher L.N., Orton G.A., Bezdard B.* Detection of hydrogen sulfide above the clouds in Uranus's atmosphere // Nat. Astron. 2018. V. 2. P. 420–427.
4. *Niemann H.B., Atreya S.L., Carignan G.R., Donahue T.H., Haberman J.A., Harpold D.N., Hartle R.E.,*

- Hunten D.M., Kasprzak W.T., Mahaffy P.R., Owen T.C., Way S.H. The composition of the Jovian atmosphere as determined by the Galileo probe mass spectrometer // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. 22831–22845.
5. Kaltenecker L., Sasselov D. Detecting planetary geochemical cycles on exoplanets: Atmospheric signatures and the case of SO<sub>2</sub> // *Astrophys. J.* 2010. V. 708, N 2. P. 1162–1167.
  6. Yamada K.M.T., Klee S. Pure rotational spectrum of H<sub>2</sub>S in the far-infrared region measured by FTIR spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 166. P. 395–405.
  7. Azzam A.A.A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Martin M.A., Piralì O. Terahertz spectroscopy of hydrogen sulfide // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2013. V. 130. P. 341–351.
  8. Cazzoli G., Puzzarini C. The rotational spectrum of hydrogen sulfide: The H<sub>2</sub><sup>33</sup>S and H<sub>2</sub><sup>32</sup>S isotopologues revisited // *J. Mol. Spectrosc.* 2014. V. 298 (Suppl. C). P. 31–37.
  9. Belov S.P., Yamada K.M.T., Winniewisser G., Poteau L., Bocquet R., Demaison J., Polyansky O., Tret'yakov M.Y. Terahertz rotational spectrum of H<sub>2</sub>S // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 173. P. 380–390.
  10. Lechuga-Fossat L., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. The spectrum of natural hydrogen-sulfide between 2150 cm<sup>-1</sup> and 2950 cm<sup>-1</sup> // *Can. J. Phys.* 1984. V. 62. P. 1889–1923.
  11. Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinit'sa L.N., Perrin A. The absorption spectrum of H<sub>2</sub>S between 2150 and 4260 cm<sup>-1</sup>: Analysis of the positions and intensities in the first (2ν<sub>2</sub>, ν<sub>1</sub>, and ν<sub>3</sub>) and second (3ν<sub>2</sub>, ν<sub>1</sub> + ν<sub>2</sub>, and ν<sub>2</sub> + ν<sub>3</sub>) triad regions // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 188. P. 148–174.
  12. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High resolution vibrational rotational spectrum of H<sub>2</sub>S in the region of the ν<sub>2</sub> fundamental band // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 176. P. 229–235.
  13. Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinit'sa L.N. The first hexad of interacting states of H<sub>2</sub>S molecule // *Proc. SPIE.* 1997. V. 3090. P. 111–113.
  14. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinit'sa L.N. Absorption spectrum of H<sub>2</sub>S between 7200 and 7890 cm<sup>-1</sup> // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5396. P. 5396–5397.
  15. 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 H<sub>2</sub>S in the region of 7300–7900 cm<sup>-1</sup> // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 226. P. 57–70.
  16. Lane W.C., Edwards T.H., Gillis J.R., Bonomo F.S., Murcay F.J. Analysis of ν<sub>2</sub> of H<sub>2</sub>S // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 95. P. 365–380.
  17. Strow L.L. Measurement and analysis of the ν<sub>2</sub> band of H<sub>2</sub>S: Comparison among several reduced forms of the rotational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 97. P. 9–28.
  18. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinit'sa L.N. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 5700–6600 cm<sup>-1</sup> spectral region // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5311. P. 59–67.
  19. Ulenikov O.N., Liu A.W., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Hao L.Y., Hu S.M. High-resolution Fourier transform spectrum of H<sub>2</sub>S in the region of the second hexade // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 234. P. 270–278.
  20. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinit'sa L.N. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 8400–8900 cm<sup>-1</sup> spectral region // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5743. P. 1–7.
  21. Vaittinen O., Biennier L., Campargue A., Flaud J.M., Halonen L. Local mode effects on the high-resolution overtone spectrum of H<sub>2</sub>S around 12500 cm<sup>-1</sup> // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184. P. 288–299.
  22. 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 H<sub>2</sub>S in the region of 8500–8900 cm<sup>-1</sup> // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 228. P. 110–119.
  23. Ding Y., Naumenko O.V., Hu S.M., Zhu Q., Bertseva E., Campargue A. The absorption spectrum of H<sub>2</sub>S between 9540 and 10000 cm<sup>-1</sup> by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 217. P. 222–238.
  24. Naumenko O.V., Campargue A. Local mode effects in the absorption spectrum of H<sub>2</sub>S between 10780 and 11330 cm<sup>-1</sup> // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209. P. 242–253.
  25. Campargue A., Flaud J.M. The overtone spectrum of H<sub>2</sub>S near 13200 cm<sup>-1</sup> // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 194. P. 43–51.
  26. Grobklob R., Rai S.B., Stuber R., Demtroder W. Diode laser overtone spectroscopy of hydrogen sulfide // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 229. P. 609–615.
  27. Naumenko O.V., Campargue A. H<sub>2</sub>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.
  28. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
  29. Azzam A.A.A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Naumenko O.V. Exomol line lists XVI: A hot line list for H<sub>2</sub>S // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2016. V. 460. P. 4063–4074.
  30. URL: <http://www.exomol.com/data/molecules/H2S/1H2-32S/AYT2/> (last access: 12.01.2020).
  31. Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Schwenke D.W. An accurate isotopic invariant potential function of the hydrogen sulfide molecule // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 348. P. 223–234.
  32. Perevalov V.I., Lukashevskaya A.A. Parameterization of the effective dipole moment matrix elements in the case of the asymmetric top molecules. Application to NO<sub>2</sub> molecule // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28. P. 17–23.
  33. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Glushkov P.A., Scherbakov A.P., Horneman V.M., Sydow C., Maul C., Bauerecker S. Extended analysis of the high resolution FTIR spectra of H<sub>2</sub><sup>M</sup>S (M = 32, 33, 34, 36) in the region of the bending fundamental band: The ν<sub>2</sub> and 2ν<sub>2</sub> – ν<sub>2</sub> bands: Line positions, strengths, and pressure



- broadening widths // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 216. P. 76–98.
34. Fischer J., Gamache R.R., Goldman A., Rothman L.S., Perrin A. Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2003. V. 82. P. 401–412.
35. Brown L.R., Naumenko O.V. Частное сообщение.
36. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Raspopova N.I., Belova A.S., Maul C., Sydow C., Bauerecker S. Experimental line strengths of the  $5\nu_2$  band of  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  in comparison with the results of "variational" calculation and HITRAN database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 243. P. 76–98. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106812> (last access: 12.01.2020).

*A.A. Lukashetskaya, V.I. Perevalov. Databank of spectral line parameters of the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule.*

The bank of spectral line parameters of the principal isotopologue of the hydrogen sulfide molecule ( $\text{H}_2^{32}\text{S}$ ) is presented. The databank is based on the global simulation of the line positions and intensities of this molecule performed within the method of effective operators. The parameters of the global effective Hamiltonian and of the effective dipole moment operator were obtained by their fittings to, respectively, the observed line positions and intensities, taken from the literature. The databank covers the 552.76–8424.32  $\text{cm}^{-1}$  spectral range and contains the calculated values of the following spectral line parameters: line position, line intensity, energies of lower and upper states, Einstein coefficient for the spontaneous emission, and the statistical weights of the lower and upper states. The intensity cutoff was chosen equal to  $10^{-28}$   $\text{cm}/\text{molecule}$  at  $T = 296$  K. In total, the databank contains about 88 thousand lines. This databank is deployed on the website of V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (<ftp://ftp.iao.ru/pub/H2S/>).