

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 535.343.4+004.78

**Информационная система
для решения задач молекулярной спектроскопии.
5. Колебательно-вращательные переходы
и уровни энергии молекулы H₂S**

**Е.Р. Половцева, Н.А. Лаврентьев, С.С. Воронина,
О.В. Науменко, А.З. Фазлиев***

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 29.03.2011 г.

Проведены верификация, систематизация и размещение в информационной системе W@DIS всех имеющихся на данный момент опубликованных данных, полученных различными авторами из анализа колебательно-вращательных спектров высокого разрешения сероводорода и его изотопомеров. Интерфейс системы позволяет быстро и эффективно находить нужную информацию по заданным критериям. Информационная система W@DIS содержит в настоящее время наиболее полную и достоверную в сравнении с другими базами данных информацию по колебательно-вращательным переходам и уровням энергии молекулы сероводорода. Систематизированные данные могут служить исходной информацией для задач теоретической спектроскопии, химии, атмосферных задач и других приложений.

Ключевые слова: молекула H₂S, колебательно-вращательные переходы, колебательно-вращательные уровни энергии, информационная система W@DIS; H₂S molecule, vibrational-rotational transitions, vibrational-rotational energy levels, W@DIS information system.

Введение

Информационные технологии получают все большее распространение в различных областях знания. Их применение эффективно во многих количественных предметных областях, в частности в молекулярной спектроскопии. Специфика решения некоторых прикладных задач, как, например, исследование радиационных процессов в молекулярных средах, требует использования значительного количества спектральных данных для различных молекул в широком диапазоне частот. Информация о параметрах спектральных линий (центрах, интенсивностях, полуширинах, сдвигах и т.д.) и колебательно-вращательных (КВ) уровнях энергии может быть после определенной верификации размещена в информационных системах. Это позволяет значительно облегчить работу исследователя и дает возможность избежать различных ошибок и противоречий при использовании данной информации.

Периодически обновляемые банки данных HITRAN [1] и GEISA [2] являются одними из са-

мых известных хранилищ и поставщиков количественной спектральной информации для атмосферных молекул. Известны многочисленные недостатки указанных массивов [1, 2], главными из которых являются некорректное отнесение квантовых чисел и фактическое отсутствие информации о происхождении и точности данных, что характерно для значительного числа спектральных линий. Имеются и случаи несоответствия данных правилам отбора [3]. В результате исследователь может использовать, не будучи осведомленным об этом, наряду с высокоточной экспериментальной информацией расчетные спектры низкой точности или фиктивные переходы.

Как было отмечено в [4, 5], около 3% всех переходов изотопомеров водяного пара, включенных в базу данных HITRAN-96, отклоняются от высокоточных вариационных значений центров и интенсивностей спектральных линий [4, 5] на 0,1–8 см⁻¹, что обусловлено, скорее всего, неверной идентификацией. Сравнение данных HITRAN-2008 для H₂¹⁷O и H₂¹⁸O с недавно опубликованными [6] экспериментальными центрами линий в области 8000–9400 см⁻¹ показало, что в данных HITRAN-2008 в указанной области содержатся расчетные спектры низкой точности.

Как правило, в выделенном спектральном диапазоне базы данных HITRAN и GEISA включают

* Елена Рудольфовна Половцева; Николай Александрович Лаврентьев (lnick@iao.ru); Светлана Станиславовна Воронина; Ольга Васильевна Науменко; Александр Зарипович Фазлиев (faz@iao.ru).

данные только из одной публикации, что приводит к потере значительного количества информации.

Вне рамок массивов данных остаются публикации, в которых представлены наборы экспериментальных уровней энергии, но не приводятся экспериментальные КВ-переходы, либо нет информации об интенсивностях переходов. Информационные системы, предоставляющие исследователям массивы данных [1, 2], имеют минимальный набор сервисных услуг. Стоит отметить, что в последнее время работы в этом направлении активизировались [7].

В связи с вышесказанным получила развитие специализированная информационная система (ИС) W@DIS (<http://wadis.saga.iao.ru>) [8–10], которая отличается от массивов данных [1, 2] прежде всего тем, что содержит полный набор опубликованных данных с указанием на ошибки в них (см. работы группы IUPAC [11, 12]), точную информацию об ошибках измерений и о происхождении данных, включенных в систему. Наряду с колебательно-вращательными переходами W@DIS содержит всю количественную информацию об уровнях энергии, полуширинах, сдвигах, коэффициентах их температурной зависимости и т.п., представленную в публикации. В отличие от массивов [1, 2], для каждого спектрального диапазона ИС W@DIS включает информацию обо всех опубликованных данных для рассматриваемой молекулы и предоставляет пользователю средства для сравнения данных из разных источников.

В настоящей статье собрана, проверена, систематизирована и занесена в ИС W@DIS вся имеющаяся на данный момент опубликованная информация по колебательно-вращательным переходам и уровням энергии, полученная различными авторами из анализа КВ-спектров высокого разрешения сероводорода и его изотопомеров начиная с 1935 г. Эти данные представляют интерес как для прикладных, так и для фундаментальных исследований. В силу того что сероводород и его производные являются загрязняющими веществами, для контроля их содержания в окружающей среде необходимы сведения о КВ-спектрах H_2S высокого разрешения. С другой стороны, вследствие слабого взаимодействия между связями H–S, молекула H_2S близка к пределу локальных мод, когда колебания связей осуществляются независимо. Структура вращательных уровней энергии, которая подвергается значительной перестройке, и внутренняя динамика молекулы в пределе локальных мод вызывают неослабевающий интерес у специалистов в последние годы (см., например, [13]).

1. Информационная система W@DIS

ИС W@DIS была спроектирована и создана для решения задач систематизации спектральных данных для различных молекул [14] в 2006–2008 гг. В настоящее время она развивается в ИОА СО РАН [8–10]. Ключевыми приложениями ИС

W@DIS являются система загрузки решений задач молекулярной спектроскопии, система поиска и представления данных, система работы с метаданными и онтологиями информационных ресурсов по спектроскопии воды, сероводорода, диоксида углерода и других молекул. Система загрузки переходов, поиска и представления данных описана подробно в монографии [15].

В результирующий список данных по КВ-переходам и уровням энергии сероводорода вошла информация, представленная в работах [16–50]. Собранные данные обеспечены информацией об их свойствах. На рис. 1 показано представление свойств данных о переходах молекулы $H_2^{32}S$, опубликованных в [1].

В массиве данных содержится информация о 12330 переходах в диапазоне $3\text{--}4560\text{ см}^{-1}$, относящаяся к 14 колебательно-вращательным полосам. Квантовое число J полного углового момента изменяется от 0 до 27. Сорок три перехода не удовлетворяют правилам отбора. Данные [1] не соответствуют результатам, опубликованным в работах [29, 32, 39], что следует из анализа стандартных отклонений (рис. 1, показаны только первые 5 результатов из 13). Как показал анализ, все расхождения между данными [1] (NITRAN-2008) и оригинальными источниками, отмеченные на рис. 1, обусловлены искажением оригинальных результатов [30] в процессе включения в базу данных [1]. Правильная версия данных [30] доступна в ИС W@DIS.

Компьютерное представление свойств спектральных данных о молекулах воды и сероводорода является частью ИС W@DIS и доступно по адресу <http://wadis.saga.iao.ru/saga2/ontology/>. Оно содержит каталоги ресурсов по молекуле сероводорода с отнесением по ряду свойств (например, по значениям стандартного отклонения (CO), вакуумных волновых чисел, колебательных полос, при сравнении оригинальных источников между собой).

В колонках «Стандартные отклонения» с каждым источником (например, 1996_U1OnKoAl) связаны пять чисел: $5,699E+01$ определяет максимальную разность значений вакуумных волновых чисел в сравниваемых источниках, число 2 – количество переходов, поменявших порядок следования по значению вакуумных волновых чисел, $5,848$ – величина стандартного отклонения для всех колебательных полос, совпадающих в сравниваемых источниках, 95 – число переходов с одинаковыми квантовыми числами и 4 – число полос в источнике данных 1996_U1OnKoAl.

2. Обзор опубликованных данных по КВ-переходам и уровням энергии изотопомеров сероводорода

Для заполнения банка данных ИС W@DIS была собрана вся доступная авторам опубликованная информация по КВ-переходам и уровням энергии

Вещество		Выходные данные			
H ₂ S		Частотные характеристики			
Использованный метод		Единица измерения	см ⁻¹		
UNDEFINED		Минимальная частота	2.9853		
Публикация		Максимальная частота	4256.54681		
L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe, D. Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Bouillon, L.R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, etc, The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2009, Volume 110, Issue 9, Pages 533-572, DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.013.		Число длин волн	12330 [T]		
		Вакуумная частота	true		
		Точность	false		
		Коэффициент Эйнштейна		Единица измерения	s ⁻¹
		Наличие	true	Точность	false
Стандартные отклонения		Переходы			
Тип: NormalModes	Число источников данных [13]	Тип квантовых чисел	NormalModes		
Источник данных	Частота	J _{min}	0		
1996_UlOnKoAl_H2S	5.699e+1 [2]	J _{max}	27		
	5.848e+0 [95] [4]	Число переходов с уникальной идентификацией	12330 [T]		
1998_BrCrCrNa_H2S	2.011e+2 [645]	Число переходов с не уникальной идентификацией	0 [T]		
	1.600e+1 [6981] [12]	Число переходов без квантовых чисел	0 [T]		
2005_UlLiBeGr_H2S	1.400e+1 [12]	Число разрешенных переходов по всем правилам	12287 [T]		
	9.754e-1 [206] [4]	Число запрещенных переходов по всем правилам	43 [T]		
1969_SnEd_H2S	1.401e+1 [11]	Число переходов с правильными вращательными квантовыми числами (K _a +K _c = J v J+1)	12287 [T]		
	1.584e+0 [595] [2]	Число переходов с неправильными вращательными квантовыми числами (K _a +K _c ≠ J v J+1)	43 [T]		
1984_LeFICaJo_H2S	1.400e+2 [30]	Число разрешенных переходов (J' → J'' ≠ J''±1)	12330 [T]		
	2.141e+1 [2104] [3]	Число запрещенных переходов (J' → J'' v J''±1)	0 [T]		
		Число отклоненных экспертами переходов	0 [T]		
		Число полос			
		NormalModes v ₁ ^{up} v ₂ ^{up} v ₃ ^{up} v ₁ ^{low} v ₂ ^{low} v ₃ ^{low}	14 [T]		

Рис. 1. Представление свойств данных на примере массива [1]

H₂³²S, H₂³³S, H₂³⁴S в диапазоне 0–16500 см⁻¹ [16–50]. Обзор экспериментальных источников, использованных при составлении результирующего списка КВ-переходов и уровней энергии изотопмеров сероводорода, приведен в таблице с указанием типа используемого в эксперименте спектрометра, спектрального диапазона, заявленной экспериментальной точности для центров линий, имен исследованных колебательных состояний, числа идентифицированных КВ-переходов и полученных уровней энергии для изотопмеров H₂³²S, H₂³³S, H₂³⁴S, а также числа измеренных интенсивностей для H₂³²S. В архиве ИС W@DIS также содержатся данные из работ, не вошедших в результирующий список, но представляющих интерес в историческом плане.

Большая часть (98%) КВ-переходов измерена на Фурье-спектрометрах. Комментарии по каждому использованному источнику, возникшие при анализе данных, доступны в ИС W@DIS. Как правило, идентификация спектральных линий в рассматриваемых работах проводилась параллельно с моделированием уровней энергии и (значительно реже) интенсивностей КВ-переходов по методу эффективного гамильтониана. Имея в виду возможные применения результатов, приведенных в настоящей статье

(см. разд. 4), а также предполагаемое в будущем включение в рассмотрение экспериментальных интенсивностей КВ-линий, мы отслеживали дополнительно, в каких работах проводились измерения интенсивностей и определялись параметры эффективного дипольного момента, позволяющие воспроизводить и предсказывать интенсивности переходов.

Несколько общих замечаний по поводу используемых данных.

1) Публикации [30, 33, 36, 39, 41], основанные на анализе Фурье-спектров, зарегистрированных Л. Браун в обсерватории Китт Пик (США) в диапазоне 2200–11000 см⁻¹, не включают непосредственно КВ-переходы. Файлы, содержащие списки КВ-линий и соответствующие идентификации, помещены в ИС W@DIS.

2) В оригинальных исследованиях [37, 38, 40] экспериментальные переходы не приводятся: центры и коэффициенты поглощения в пике линий, зарегистрированных на Фурье-спектрометре в диапазоне 4000–9000 см⁻¹, предоставлены авторами вышеуказанных публикаций. На основе экспериментальных уровней энергии, включенных в информационную систему (в том числе полученных из анализа спектров, зарегистрированных в Китт Пик),

КВ-переходы и уровни энергии молекул $H_2^{32}S$, $H_2^{33}S$, $H_2^{34}S$ в информационной системе W@DIS

Публикация	Год	Тип экспериментальной установки	Спектральный диапазон, cm^{-1}	$\Delta\nu$, $10^{-6} cm^{-1}$	$V_1V_2V_3$	$H_2^{32}S$		$H_2^{34}S$		$H_2^{33}S$		N
						Переходы	Уровни	Переходы	Уровни	Переходы	Уровни	
[16]	1953	ГДМВ	5,629–7,229	15	000	2		1		1		
[17]	1968	ТЭР	5,629–14,154	3	000	7						
[18]	1971	Т МП	5,629–7,229	1	000	2						
[19]	1972	МПС	1,168–25,549	100	000	35						
[20]	1983	Фурье	50,769–307,507	100	000	387						
[21]	1985	СС RAD	10,023–20,897	2,5	000	6						
[22]	1995	С	4,385–85,409	1,3–16,6	000	83						
[24]	1982	Фурье	1003–1496	2000	010	397						
[25]	1983	ДПЛ	1082–1257	2000	010	123						
[26]	1996	Фурье	840–1360	90	010		226		126	56		
[27]	1983	ДПЛ	1082–1257		010							103
[28]	1981	ИРС	2192–2824	2000	020 100 001	715		45				
[29]	1984	Фурье	2180–2946	500	020100 001	2113	719	592	389	109	109	529
[30*]	1998	Фурье	2141–3035	300	020 100 001	3624	723	967	377	374	179	568
			3035–4250	300	030 110 011	4035	750	1295	444	633	257	526
[31]	1969	ИРС	3764–3978	4000	110 001	595						
[32]	1996	Фурье	3300–4080	80	030 110 011		436		207			
[33, 34*]	2006	Фурье	4500–5595	500	101 021 120 200 002 040	5256	1381	2764	597	670	299	1536
[35]	1986	Фурье	6000–6500	1500	210 111 012		355		123			
[36*]	2004	Фурье	5688–6677	500	210 111 031 130 050 012	3240	797	911	333	429	210	1305
[37**]	2005	Фурье	5700–6650	2000	210 111 031 130 050 012	2208	505	561		220		
[38**]	2004	Фурье	7226–7995	2000	300 201 003 121 220	1869	493					
[39*]	2004	Фурье	7169–7899	1000	300 201 102 003 121 220	3063	944	732	301	124	91	
[40**]	2004	Фурье	8405–8905	2000	310 211	602	196					
[41*]	2004	Фурье	8412–8906	1000	211 112 131 032 230	1462	550					
[42]	1994	Фурье	2000–11147	1000	301 202 311 212		226					
[43]	2003	ВРЛС	9540–10000	10000	301 202 221 141	1735	348	234	181	26	28	1183
[44]	2001	ВРЛС	10780–11330	5000	212 311 231	1105	447	256	224	35	50	337
[45]	1997	ВРЛС	12270–12670	20000	401 104	399	177					
[46]	1998	ВРЛС	13030–13370	20000	213 312	210	172					
[47]	1998	ВРЛС	14100–14400	20000	402 303 322 223		160					
[48]	2001	ВРЛС	16180–16440	10000	403 304	172	154					
[49]	1994	ДПЛ	11930–12300	10000	302 203	230						
[50]	1995	ДПЛ	11930–12300	10000	302 203		128					

Примечания: 1) $\Delta\nu$ – заявленная экспериментальная точность центров линий; $V_1V_2V_3$ – колебательные квантовые числа; N – число измеренных интенсивностей линий для молекулы $H_2^{32}S$. В работах, отмеченных звездочкой, экспериментальные переходы непосредственно не приводятся, они зарегистрированы на Фурье-спектрометре в Китт Пик и предоставлены авторам Линдой Браун (Linda Brown, JPL, Pasadena, USA). Экспериментальные центры линий для публикаций, отмеченных двумя звездочками, предоставлены авторам профессором Шуй-Мингом Ху (Shui-Ming Hu, USTC, Hefei, China).

2) ГДМВ – генератор и детектор миллиметровых волн. ТЭР – техника электрического резонанса. ТМП – техника молекулярного пучка. МПС – микроволновый перестраиваемый спектрометр. СС RAD – субмиллиметровый спектрометр с радиоакустическим детектором (RAD). С – Фурье-спектрометр, лазерный микроволновой спектрометр, терагерцовый спектрометр на базе лампы обратной волны (ЛОВ). ДПЛ – диодный перестраиваемый лазер. ИРС – инфракрасный решеточный спектрометр. ВРЛС – внутррезонаторный лазерный спектрометр.

была проведена тривиальная идентификация полученных списков линий, которая в ряде случаев оказалась шире, чем указывалось в соответствующих статьях [37, 38, 40]. Полученные списки линий с идентификацией содержатся в ИС W@DIS. Здесь под тривиальной идентификацией понимается отнесение экспериментальных переходов посредством прямого сравнения с эталонными центрами, полученными как разность верхних и нижних экспериментальных уровней, связанных с данным переходом.

3) Внутривибронные спектры поглощения H_2^{32}S [45–47, 49, 50] в диапазоне 11930–14400 см^{-1} , обусловленные переходами на высоковозбужденные состояния, приводятся без всяких оценок интенсивностей, что затрудняет проверку правильности КВ-отнесений.

3. Экспертная проверка полученных массивов КВ-переходов и установление согласованного лейбелинга

На первой стадии с помощью сервиса, предоставляемого W@DIS, была проведена проверка выполнения формальных ограничений КВ-теории на колебательные и вращательные квантовые числа и порядка следования КВ-частот в списках линий. Это позволило устранить ошибки печати, встречающиеся в первоисточниках, а также ошибки сканирования. На второй стадии была проведена проверка полученных массивов КВ-переходов и уровней энергии на согласованный КВ-лейбелинг, т.е. совокупность колебательных и вращательных квантовых чисел V_1, V_2, V_3 и J, K_a, K_c . Для проверки и уточнения КВ-лейбелинга были сконструированы комбинационные разности (КР), включающие переходы с участием выделенного уровня энергии основного состояния (000). Анализ получившихся КР сразу позволял выявить противоречивый КВ-лейбелинг, неверные идентификации, линии с низкой экспериментальной точностью — при наличии повторяющихся данных из разных источников.

На основе опубликованных вращательных, центробежных, резонансных параметров были произведены расчеты уровней энергии и определены коэффициенты смешивания КВ волновых функций. В случае различающихся КВ квантовых чисел для одного и того же перехода либо уровня, происходящих из разных источников, окончательный КВ-лейбелинг устанавливался по максимальному вкладу в результирующую волновую функцию. Для чисто колебательного лейбелинга использовались данные работы [51]. Заметим, что колебательный лейбелинг в [40] и [41] различается: состояние (310) из [40] соответствует (112) из [41].

При идентификации КВ-линий из [40] был принят лейбелинг из работы [41]. Средствами информационной системы выполнено сравнение КВ-переходов из разных источников, что позволило выявить возможные калибровочные сдвиги между данными. Так, например, центры КВ-линий из работ [24] и [25] оказались смещены друг относительно друга на величину около 0,0025 см^{-1} . Аналогично, центры линий [30] в области 2430–2950 см^{-1} превышают значения из [29] в среднем на 0,00040 см^{-1} . Эти сдвиги должны быть учтены при совместном использовании указанных данных, например для восстановления уровней энергии.

В результате проведенного анализа были получены большие массивы выверенных данных по КВ-переходам и уровням энергии H_2^{32}S , H_2^{34}S , H_2^{33}S : 39054, 8982 и 3250 переходов и 9887, 3302 и 1223 уровней соответственно. Эти массивы доступны в информационной системе W@DIS.

4. Эталонные списки КВ-переходов изотопомеров сероводорода

Рассмотрим одно из возможных применений информации по КВ-переходам и уровням сероводорода, аккумулированным в W@DIS. Экспериментальные уровни энергии, как правило, определяются как среднее по набору значений, полученных из линий, входящих в комбинационную разность. Наборы уровней энергии — это удобный и экономичный способ хранить большие объемы информации, поскольку на каждый верхний уровень по правилам отбора возможны в среднем около 5 переходов, а их максимальное число может составлять 10 и более (в зависимости от порога по интенсивности) переходов. Для получения детальных списков линий поглощения H_2^{32}S , H_2^{33}S , H_2^{34}S в диапазоне 2000–10000 см^{-1} были рассчитаны КВ-переходы, центры которых определялись из экспериментальных верхних и нижних уровней, а интенсивности были рассчитаны по методу эффективного гамильтониана с использованием параметров дипольного момента из работ [30, 33, 34, 36, 39, 41]. Эти переходы можно рассматривать как эталонные, поскольку их центры определены из высокоточных экспериментальных уровней, и в случае слабых, квазивырожденных, либо искаженных экспериментальных линий эталонные переходы имеют более высокую точность.

На рис. 2 справа показано сравнение экспериментально наблюдаемых переходов и эталонных переходов с интенсивностями не ниже $1,0 \cdot 10^{-27}$ см/молек.

Слева для сравнения приведена вся информация по КВ-спектрам сероводорода из базы данных HITRAN. Видно, что расчет позволяет корректно предсказать значительное число слабых линий, не измеренных экспериментально.

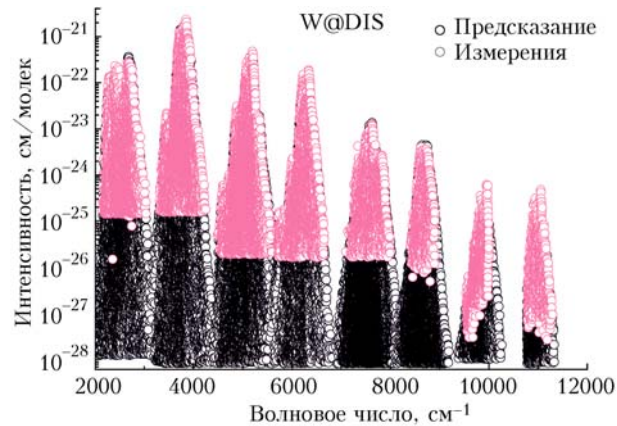
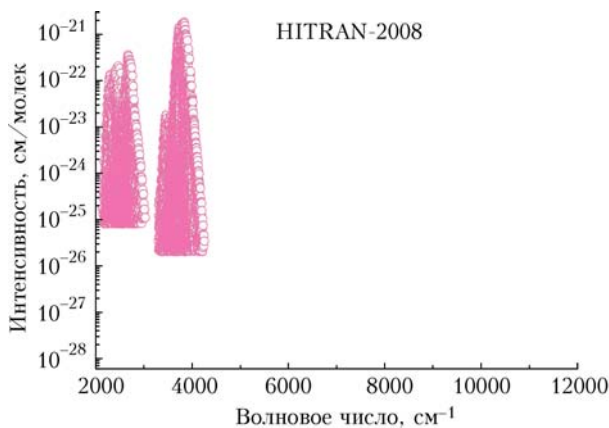


Рис. 2. Экспериментальные переходы в W@DIS и HITRAN-2008

Заключение

КВ-переходы и соответствующие им верхние уровни молекул H_2^{32}S , H_2^{33}S , H_2^{34}S из 34 оригинальных источников в широком спектральном диапазоне $0\text{--}16000\text{ см}^{-1}$ собраны, проверены, систематизированы и занесены в интернет-доступную информационную систему W@DIS, где регулярно и оперативно обновляются по мере появления новых экспериментальных данных. Имеющиеся в ИС массивы КВ-переходов значительно превосходят по количеству и охвату спектрального диапазона информацию, представленную в HITRAN-2008, которая ограничена КВ-переходами в диапазоне $0\text{--}4260\text{ см}^{-1}$. В частности, сравнение массива данных из HITRAN [1] в области $2142\text{--}4260\text{ см}^{-1}$ с оригинальными источниками, занесенными в ИС, позволило обнаружить значительные искажения в центрах и квантовых числах переходов [1], которые затронули 541 линию.

Систематизированные данные могут служить исходной информацией для задач теоретической спектроскопии, химии, атмосферных задач и других приложений. Отметим также, что представленный в настоящей статье материал значительно отличается от нашей первой версии банка данных по H_2S [52], где рассматривались только экспериментальные спектры, зарегистрированные Л. Браун [30, 33, 36, 39, 41] и А. Кампаргом [43, 44, 48].

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simeckova M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Auwers J.V. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
2. Jacquinet-Husson N., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Armante R., Capelle V., Orphal J., Couste-

nis A., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Birk M., Brown L.R., Camy-Peyret C., Claveau C., Chance K., Christidis N., Clerbaux C., Coheur P.F., Daumont D.V.L., De Backer-Barilly M.R., Lonardo G.Di, Flaud J.-M., Goldman A., Hamdouni A., Hess M., Hurley M.D., Jacquemart D., Kleiner I., Köpke P., Mandin J.-Y., Massie S., Mikhailenko S., Nemtchinov V., Nikitin A., Newnham D., Perrin A., Perevalov V.I., Pinnock S., Régalia-Jarlot L., Rinsland C.P., Rublev A., Schreier F., Schult L., Smith K.M., Tashkun S.A., Teffo J.L., Toth R.A., Tyuterev V.I.G., Vander A.J., Varanasi P., Wagner G. The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2008. V. 109, N 6. P. 1043–1059.

3. Привезенцев А.И. Организация онтологических баз знаний и программное обеспечение для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии: Дис. ... канд. техн. наук. Томск: ИОА СО РАН, 2009. 239 с.
4. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, N 11. P. 4618–4639.
5. Partridge H., Schwenke D.W. Convergence testing of the analytic representation of an ab initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113, N 16. P. 6592–6597.
6. Liu A.-W., Hu S.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., Naumenko O., Voronin B. Fourier transform absorption spectra of H_2^{17}O and H_2^{18}O in the $8000\text{--}9400\text{ см}^{-1}$ spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 237, N 1. P. 53–62.
7. Joint project CRDF (RUG1-2954-TO-09) and RFBR (09-05-92508). Fundamental spectroscopic system for climate change monitoring.
8. Быков А.Д., Воронин Б.А., Козодоев А.В., Лаврентьев Н.А., Родимова О.Б., Фазлиев А.З. Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 1. Структура информационных ресурсов // *Оптика атмосф. и океана*. 2004. Т. 17, № 11. С. 921–926.
9. Козодоев А.В., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 3. Уровни энергии молекул // *Оптика атмосф. и океана*. 2007. Т. 20, № 9. С. 805–809.

10. Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 4. Переходы в молекулах симметрии C_{2v} и C_s // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 11. С. 957–962.
11. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Császár A.G., Gamache R.R., Hodges J.T., Jenouvrier A., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N., Daumont L., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Mikhailenko S.N., Shirin S.V. IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9–10. P. 573–596.
12. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fally S., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Shui-Ming Hu, Mikhailenko S.N., Voronin B.A. IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part II. Energy Levels and Transition Wavenumbers for $HD^{16}O$, $HD^{17}O$, and $HD^{18}O$ // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2160–2184.
13. Jensen P. An introduction to the Theory of Local Mode Vibrations // J. Mol. Phys. 2000. V. 98, N 17. P. 1253–1285.
14. Fazliev A.Z., Császár A.G., Tennyson J. W@DIS: water spectroscopy information system // The 10th HITRAN Database Conference. 2008. P. 38–39.
15. Быков А.Д., Науменко О.В., Сущица Л.Н., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Тонков М.В., Фазлиев А.З., Филитов Н.Н. Информационные аспекты молекулярной спектроскопии: Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2008. 356 с.
16. Burrus Ch.A., Jr., Gordy W. One-to-Two Millimeter Wave Spectroscopy. II. H_2S // Phys. Rev. 1953. V. 92, N 2. P. 274–277.
17. Cupp R.E., Kempf R.A., Gallagher J.J. Hyperfine Structure in the Millimeter Spectrum of Hydrogen Sulfide: Electric Resonance Spectroscopy on Asymmetric-Top Molecules // Phys. Rev. 1968. V. 171, N 1. P. 60–69.
18. Huiszoon C.A. High Resolution Spectrometer for the Shorter Millimeter Wavelength Region // Rev. Sci. Instrum. 1971. V. 42, N 4. P. 477–481.
19. Paul Helminger, Robert L. Cook, Frank C. De Lucia. Microwave Spectrum and Centrifugal Distortion Effects of H_2S // J. Chem. Phys. 1972. V. 56, N 9. P. 4581.
20. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. The far-infrared spectrum of hydrogen sulphide. 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.
21. Burenin V., Feral'skikh T.M., Mel'nikov A.A., Shapin S.M. Microwave spectrum of the hydrogen sulfide molecule $H_2^{32}S$ in the ground state // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109, N 1. P. 1–7.
22. Belov S.P., Yamada K.M.T., Winnewisser G., Poiteau L., Bocquet R., Demaison J., Polyansky O., Tret'yakov M.Y. Terahertz Rotational Spectrum of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 173, N 2. P. 380–390.
23. Helminger P., De Lucia F.C., Kirchhoff W.H. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest IV. Hydrogen Sulfide // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2, N 2. P. 215–223.
24. Lane Wm.C., Edwards T.H., Gillis J.R., Bonomo F.S., Murcray F.J. Analysis of v_2 of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 95, N 2. P. 365–380.
25. Strow L.L. Measurement and Analysis of the v_2 Band of H_2S : Comparison among Several Reduced Forms of the Rotational Hamiltonian // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 97, N 1. P. 9–28.
26. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of H_2S in the Region of the v_2 Fundamental Band // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176, N 2. P. 229–235.
27. Strow L.L. Line Strength measurements using diode lasers: the v_2 Band of H_2S // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1983. V. 29, N 5. P. 395–406.
28. Gillis J.R., Edwards T.H. Analysis of $2v_2$, v_1 and v_3 of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 85, N 1. P. 55–73.
29. Lechuga-Fossat L., Flaud J., Camy-Peyret C., Jones J.W.C. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} // Can. J. Phys. 1984. V. 62, N 12. P. 1889–1923.
30. Brown L., Crisp J., Crisp D., Naumenko O., Smirnov M., Sinitsa L., Perrin A. The Absorption Spectrum of H_2S between 2150 and 4260 cm^{-1} : Analysis of the Position and Intensities in the First ($2v_2$, v_1 and v_3) and Second ($3v_2$, v_1+v_2 and v_2+v_3) Triad Regions // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 188, N 2. P. 148–174.
31. Snyder L.E., Edwards T.H. Simultaneous analysis of the (110) and (011) bands of hydrogen sulfide // J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 31, N 1–13. P. 347–361.
32. Ulenikov O., Onopenko G., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High Resolution Fourier Transform Spectrum of H_2S in the 3300–4080 cm^{-1} Region // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176, N 2. P. 236–250.
33. Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitsa L.N. First hexad of interacting states of H_2S molecule // Proc. SPIE 12th Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy / Ed. by L.N. Sinitsa, Yu.N. Ponomarev, V.I. Perevalov. March 1997. V. 3090. St. Petersburg, Russia, 1996. P. 111–113.
34. Половцева Е.Р. Анализ колебательно-вращательного спектра сероводорода в области от 4500 до 11000 cm^{-1} : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ИОА СО РАН, 2006. 119 с.
35. Lechuga-Fossat L.L., Camy-Peyret J.F.C., Arcas P., Cuisenier M. The H_2S spectrum in the 1.6 μm spectral region // Mol. Phys. 1987. V. 61, N 1. P. 23–32.
36. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitsa L.N. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 5700–6600 cm^{-1} spectral region // Proc. SPIE 14th Symposium on High-Resolution Molecular Spectroscopy / Eds. L.N. Sinitsa, S.N. Mikhailenko. 2003. V. 5311. P. 59–67.
37. 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_2S in the region of the second hexade // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 234, N 2. P. 270–278.
38. 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_2S in the region of 7300–7900 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 226, N 1. P. 57–70.
39. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitsa L.N. Absorption spectrum of H_2S between 7200 and 7890 cm^{-1} // Proc. SPIE Tenth Joint International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics. Atmos-

- spheric Physics. Part I: Radiation Propagation in the Atmosphere and Ocean. July 2004. V. 5396. P. 42–48 / Eds. G.G. Matvienko, G.M. Krekov. February 2004, Krasnoyarsk, Russia.
40. 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.
 41. Brown L.R., Naumenko O.V., Polovtseva E.R., Sinitisa L.N. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 8400–8900 cm⁻¹ spectral region // Proc. of SPIE Eleventh International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics. 2004. V. 5743. P. 1–7.
 42. Bykov A., Naumenko O., Smirnov M., Sinitisa L., Brown L., Crisp J., Crisp D. The infrared spectrum of H₂S from 1 to 5 μm // Can. J. Phys. 1994. V. 72, N 11–12. P. 989–999.
 43. Ding Y., Naumenko O., Hu Shui-Ming, Zhu Qingshi, 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. 222–223.
 44. 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, N 2. P. 242–253.
 45. Vaittäinen O., Biennier L., Campargue A., Flaud J., Halonen L. Local Mode Effects on the High-Resolution Overtone Spectrum of H₂S around 12500 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 184, N 2. P. 288–299.
 46. Campargue A., Flaud J. The Overtone Spectrum of H₂³²S near 13200 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 194, N 1. P. 43–51.
 47. Flaud J., Vaittäinen O., Campargue A. The H₂S Spectrum around 0.7 μm // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 190, N 2. P. 262–268.
 48. Naumenko O., Campargue A. H₂S: 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.
 49. Großkloß R., Rai S.B., Stuber R., Demtröder W. Diode laser overtone spectroscopy of hydrogen sulfid // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 229, N 6. P. 609–615.
 50. Flaud J.-M., Großkloß R., Rai S.B., Stuber R., Demtröder W., Tate D.A., Wang L.-G., Gallaher Th.F. Diode Laser Spectroscopy of H₂³²S around 0.82 μm // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 172, N 1. P. 275–281.
 51. Naumenko O., Polovtseva E. Labeling of pure vibrational states of water-like molecules // Proc. SPIE. 2009. 7296-01.
 52. Науменко О.В., Половцева Е.Р. База данных по поглощению сероводорода в области 4400–11400 см⁻¹ // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 11. С. 985–991.

E.R. Polovtseva, N.A. Lavrentiev, S.S. Voronina, O.V. Naumenko, A.Z. Fazliev. Information system for molecular spectroscopy. 5. Ro-vibrational transitions and energy levels of hydrogen sulphide molecule.

This work presents verification, systematization, and publication of all the published data acquired at the moment by various authors from the analysis of high resolution short-wave spectra of hydrogen sulfide and its isotopomers. The interface of this systems allows one to find promptly and efficiently any required information according to specified criteria. Comparing with other databases W@DIS information system in its present state contains the most accurate information on vibrational-rotational transitions and energy levels of a hydrogen sulfide molecule. The data systemized in this work may serve as initial information for the solution of the tasks of theoretical spectroscopy, chemistry, atmospheric tasks, and other applications.