

О.Н. Сулакшина, Ю.Г. Борков, Вл.Г. Тютюрев

Расчет параметров функции дипольного момента для молекулы H₂S

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 21.02.2001 г.

На основе метода эффективных операторов для дважды преобразованного дипольного момента записаны аналитические соотношения, связывающие параметры колебательных моментов переходов полос с $\Delta V \leq 3$ с молекулярными постоянными. Составлена система линейных уравнений для нахождения производных функции дипольного момента вплоть до третьего порядка и найдены значения производных для молекулы H₂S. В качестве экспериментальных данных использовались параметры колебательных моментов переходов.

Предложенная схема определения производных может быть применена для любого типа молекул. Она позволила объяснить имеющиеся отличия результатов расчета первых производных функции дипольного момента, полученные из эмпирических значений моментов переходов, от итогов ab initio вычислений для молекулы H₂S.

Введение

Знание спектра молекулы сернистого ангидрида H₂S и его особенностей представляет большой интерес и, в первую очередь, для понимания химических процессов, происходящих в атмосферах гигантских планет, таких как Юпитер, а также для оценки индустриальных и вулканических выбросов.

Одной из особенностей этой молекулы являются слабые по интенсивности основные полосы [1]. Они много слабее, чем интенсивности тех же полос для молекул H₂O [2] и H₂Se [3]. Отмечено также аномальное распределение интенсивностей по ветвям и в зависимости от разности вращательного квантового числа K [4].

Известно, что интенсивность линий пропорциональна квадрату матричного элемента оператора дипольного момента молекулы. Таким образом, можно предположить, что функция дипольного момента молекулы H₂S имеет характеристики, отличающие ее от других молекул типа асимметричного волчка, таких как O₃ [5] и H₂O [2, 6]. Это подтверждается и тем, что результаты расчета первых производных функции дипольного момента по нормальным координатам, полученные из эмпирических значений моментов переходов [2], существенно отличаются от итогов ab initio вычислений [7, 22, 23]. Значения же вторых производных [7] по величине превосходят значения первых производных, что нарушает линейную аппроксимацию функции дипольного момента молекулы, и высшие производные играют важную роль при построении модельной функции.

В связи с этим авторы, имея опыт вычисления функций дипольного момента для молекул типа асимметричного волчка на основе метода эффективных операторов [5], поставили задачу корректного расчета параметров функции дипольного момента молекулы H₂S с учетом вышеперечисленных особенностей. Для

построения модели использовался развиваемый авторами формализм [5], а в расчеты были включены все известные данные для моментов переходов колебательных полос с $\Delta V \leq 3$.

Теория

Хорошо известно, что интенсивность перехода из колебательно-вращательного состояния *a* в состояние *b* пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента:

$$S_{ab} = |\langle \Psi_a | \mu_Z | \Psi_b \rangle|^2, \quad (1)$$

где Ψ_a, Ψ_b – волновые функции соответствующих состояний; μ_Z – проекция дипольного момента в пространственно-фиксированной системе координат, которая выражается через проекции в молекулярно-фиксированной системе ${}^\alpha \mu$ и направляющие косинусы $\varphi_{Z\alpha} \equiv \varphi_\alpha$:

$$\mu_Z = \sum_{\alpha} \varphi_{Z\alpha} {}^\alpha \mu. \quad (2)$$

Проекция дипольного момента ${}^\alpha \mu$ в молекулярно-фиксированной системе обычно записывается в виде ряда по нормальным координатам:

$${}^\alpha \mu = {}^\alpha \mu_e + \sum_k {}^\alpha \mu_k q_k + \sum_{k \leq l} {}^\alpha \mu_{kl} q_k q_l + \sum_{k \leq l \leq m} {}^\alpha \mu_{klm} q_k q_l q_m + \dots \quad (3)$$

Коэффициенты разложения ${}^\alpha \mu_k, {}^\alpha \mu_{kl}, {}^\alpha \mu_{klm}$ являются (с точностью до факториальных множителей $1/n!$) производными функции дипольного момента молекулы (см. [2] и [5, приложение 1]), которые, в свою очередь, могут быть найдены из решения обратной спектроскопической задачи для интенсивностей

линий либо из ab initio расчетов. При этом для расчета интенсивностей линий применяются различные теоретические подходы и методы.

В данной статье используется формализм эффективных операторов: гамильтониана и дипольного момента [2, 8]. Этот метод позволяет с помощью теории возмущений связать параметры эффективных моментов переходов, определяемые из обработки экспериментальных значений интенсивностей, с функцией дипольного момента молекулы.

Оператор эффективного дипольного момента $\tilde{\mu}_Z$ связан с проекцией дипольного момента μ_Z теми же унитарными преобразованиями, которым подвергается и колебательно-вращательный гамильтониан молекулы H при выводе эффективных гамильтонианов:

$$\tilde{\mu}_Z = \dots e^{iS_2} e^{iS_1} \mu_Z e^{-iS_1} e^{-iS_2}. \quad (4)$$

Здесь операторы преобразований – генераторы S_1 и S_2 и т.д., являются функциями проекций полного углового момента J_α и колебательных операторов [2, 8, 9]. Использование обозначений, принятых в работе [8], позволяет оператор $\tilde{\mu}_Z$ переписать в виде

$$\tilde{\mu}_Z = \sum_{m,n} \tilde{M}_{mn}, \quad \tilde{M}_{mn} \sim r^m J^{n-1} \varphi, \quad (5)$$

где индекс m указывает суммарную колебательную степень оператора, а n – суммарную вращательную степень.

Таким образом, оператор эффективного дипольного момента представляет собой ряд как по колебательным, так и по вращательным операторам. Для разбиения оператора эффективного дипольного момента по порядкам удобно использовать схему Амата–Нильсена, в которой члены \tilde{M}_{mn} в среднем порядка $\lambda^{m+n-1}(\alpha\mu_e)$. При этом отдельные операторы \tilde{M}_{mn} могут соответствовать вероятностям определенных колебательно-вращательных переходов. Так, оператор \tilde{M}_{11} описывает переходы для основных частот, а операторы \tilde{M}_{21} и \tilde{M}_{31} – переходы для первых и вторых обертонов и составных частот соответственно. Явные выражения для операторов \tilde{M}_{mn} с малыми значениями $m+n$ достаточно хорошо известны [2, 8].

Такая схема позволяет с помощью теории возмущений и данных по колебательным моментам переходов независимо находить сначала первые, затем вторые, далее третьи и так далее производные функции дипольного момента [2, 5]. Однако для молекулы H_2S функция дипольного момента имеет свою особенность – малые значения первых производных, что нарушает обычное разбиение по порядкам малости и требует учета членов более высоких порядков теории возмущений при вычислении одноквантовых переходов.

В этом случае эффективные операторы дипольного момента, содержащие первую степень вращательного оператора ($n=1$), для рассматриваемых переходов могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta v_i = 1, \quad (\tilde{\mu}_Z)_{(n=1)} &= \tilde{M}_{11} + \tilde{M}'_{31} + \dots, \\ \Sigma \Delta v_i = 2, \quad (\tilde{\mu}_Z)_{(n=1)} &= \tilde{M}_{21} + \dots, \\ \Sigma \Delta v_i = 3, \quad (\tilde{\mu}_Z)_{(n=1)} &= \tilde{M}_{31} + \dots. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку мы строим функцию дипольного момента вплоть до третьих производных, то, как и в предыдущей работе [5], рассмотрим дважды преобразованный оператор дипольного момента, что является достаточным для колебательных переходов с $\Delta V \leq 3$. Учет членов третьего порядка теории возмущений \tilde{M}'_{31} для описания вероятностей колебательных переходов с $\Delta v = 1$ приводит к системе взаимосвязанных уравнений (6), которую необходимо решать для определения параметров функции дипольного момента.

Для более удобного изложения выделим из операторов \tilde{M}_{m1} направляющие косинусы:

$$\tilde{M}_{mn} = 1/2 \sum_{\beta} \{ \alpha \tilde{\mu}_{mn-1}, \Phi_{\alpha} \}. \quad (7)$$

Использование метода контактных преобразований и представления вторичного квантования с колебательными операторами рождения a_n^+ и уничтожения a_l и с техникой нормального упорядочения, изложенной в [9], позволяет записать явный вид операторов $\alpha \tilde{\mu}_{m0}$ с $m = 1, 2, 3$.

$$m = 1:$$

$$\alpha \tilde{\mu}_{10} = \sum_i \Gamma_i^{\alpha} + (a_i^+ + a_i); \quad (8a)$$

$$m = 2:$$

$$\alpha \tilde{\mu}_{20} = \sum_{i,j} [\Gamma_{ij}^{\alpha} (a_i^+ a_j^+ + a_i a_j) + Q_{ij}^{\alpha} (a_i^+ a_j + a_j^+ a_i)]; \quad (8b)$$

$$m = 3:$$

$$\begin{aligned} \alpha \tilde{\mu}_{30} = \sum_{i,j,l} [\Gamma_{ijl}^{\alpha} (a_i^+ a_j^+ a_l^+ + a_i a_j a_l) + \\ + Q_{ijl}^{\alpha} (a_i^+ a_j^+ a_l + a_i^+ a_l a_j)]. \end{aligned} \quad (8в)$$

Следует заметить, что коэффициенты Γ_i^{α} представляют собой соответствующую первую производную функции дипольного момента, умноженную на $1/\sqrt{2}$ [2], в случае, когда для одноквантовых переходов ограничиваются первым порядком малости. Выражения для коэффициентов Γ_i^{α} с учетом членов третьего порядка малости являются сложными функциями, зависящими от первых, вторых и третьих производных функции дипольного момента, параметров потенциальной функции молекулы, и приводятся в явном виде в данной работе впервые:

$$\Gamma_i^{\alpha} = g_0^i(\alpha\mu_e) + g_1^i(\alpha\mu_k) + g_2^i(\alpha\mu_{kl}) + g_3^i(\alpha\mu_{klm}) + \dots \quad (9)$$

Сложная зависимость коэффициентов Γ_i^{α} от производных [соотношение (9)], говорит о том, что первые производные функции дипольного момента не могут быть найдены независимым образом на основе только информации о колебательных моментах переходов

основных полос, как это было сделано в работе [2]. Для построения функции дипольного момента необходимо использовать всю информацию о моментах переходов с $\Delta V \leq 3$ и решать систему линейных уравнений. Выражения для коэффициентов Γ_{ij}^α и Q_{ij}^α для двух квантовых переходов $m = 2$ ($\Sigma \Delta v_i = 2$) хорошо известны [2, 8, 10]:

$$\Gamma_{ij}^\alpha = g_0^{ij}(\alpha, \mu_e) + g_1^{ij}(\alpha, \mu_k) + g_2^{ij}(\alpha, \mu_{kl}) + \dots \quad (10)$$

Явные выражения для этих коэффициентов Γ_{ijl}^α и Q_{ijl}^α в случае трех квантовых переходов $m = 3$ ($\Sigma \Delta v_i = 3$) приведены авторами в предыдущей статье [5]:

$$\Gamma_{ijl}^\alpha = g_0^{ijl}(\alpha, \mu_e) + g_1^{ijl}(\alpha, \mu_k) + g_2^{ijl}(\alpha, \mu_{kl}) + g_3^{ijl}(\alpha, \mu_{klm}) + \dots \quad (11)$$

Так как в настоящей работе не используются данные по интенсивностям горячих и разностных переходов, то мы приводим здесь выражения только для коэффициентов Γ , выделяя в них явные зависимости от параметров функции дипольного момента. Вид коэффициентов g приведен в Приложении. Верхние индексы у коэффициентов g , как и нижние у Γ , нумеруют колебательные моды, а индексы 1, 2 и 3 обозначают зависимость от первых, вторых и третьих производных соответственно.

Известно, что метод эффективного дипольного момента [2] существенно облегчает процедуру расчета вероятностей переходов, заменяя вычисление матричных элементов дипольного момента молекулы (2) по точным волновым функциям

$$\langle \Psi_a | \mu_Z | \Psi_b \rangle = \text{eff} \langle \Psi_a | \tilde{\mu}_Z | \Psi_b \rangle = \text{eff} \quad (12)$$

на вычисление матричных элементов от преобразованного дипольного момента по эффективным волновым функциям

$$|\Psi\rangle = \text{eff} = |v_1 v_2 v_3 JK_a K_c\rangle = \text{eff} = \sum_{v \in \{P\}} |V\rangle \sum_K C_{JK\gamma}^V |JK\gamma\rangle, \quad (13)$$

где V пробегает все значения в заданной полиаде P . $|V\rangle \equiv |v_1 v_2 v_3\rangle$ – волновые функции гармонического осциллятора, $|JK\gamma\rangle$ – симметризованные вращательные волновые функции, а собственные векторы $C_{JK\gamma}^V$ находятся из диагонализации матрицы эффективного гамильтониана, т.е. при обработке центров линий либо уровней энергии.

При обработке интенсивностей отдельных полос $(v_1 v_2 v_3) \rightarrow (v'_1 v'_2 v'_3)$ удобно использовать так называемые эффективные операторы момента перехода ${}^{VV'}\tilde{\mu}_Z$, определенные в работах [2, 11], записывая преобразованный дипольный момент в виде

$$\tilde{\mu}_Z = \sum_{VV'} |V\rangle \langle V'| \tilde{\mu}_Z, \quad (14)$$

где

$${}^{VV'}\tilde{\mu}_Z = \langle V | \tilde{\mu}_Z | V' \rangle. \quad (15)$$

Такая процедура определяет операторы момента перехода как чисто вращательные операторы, зависящие от направляющих косинусов Φ_α и компонент оператора углового момента J_α . Колебательный момент перехода содержит только соответствующий направляющий косинус в зависимости от типа колебательной полосы (А- или В-тип). Чтобы найти явные выражения для колебательных моментов переходов ${}^{VV'}\tilde{\mu}_Z$ интересующих нас полос [система уравнений (8)], нужно вычислить известные матричные элементы от операторов рождения и уничтожения в базисе волновых функций гармонического осциллятора. Используя обозначения, предложенные авторами в работах [5, 9] и определяя вектор верхнего колебательного состояния V' как $V' = V \pm \mathbf{1}_k \pm \mathbf{1}_l \pm \mathbf{1}_p$, вклады для колебательных моментов в одно-, двух- и трехквантовые переходы можем записать следующим образом:

$$\langle V | \alpha \tilde{\mu}_{10} | V + \mathbf{1}_k \rangle = f^k(V) \theta_\alpha^k, \quad (16)$$

$$\langle V | \alpha \tilde{\mu}_{20} | V + \mathbf{1}_k + \mathbf{1}_l \rangle = f^{kl}(V) \theta_\alpha^{kl}, \quad (17)$$

$$\langle V | \alpha \tilde{\mu}_{30} | V + \mathbf{1}_k + \mathbf{1}_l + \mathbf{1}_p \rangle = f^{klp}(V) \theta_\alpha^{klp}. \quad (18)$$

Коэффициенты θ_α из колебательных моментов переходов достаточно просто связаны с коэффициентами Γ^α и Q^α преобразованного дипольного момента. Так, $\theta_\alpha^k = \Gamma_{k\alpha}^\alpha$, $\theta_\alpha^{kk} = \Gamma_{kk\alpha}^\alpha$, $\theta_\alpha^{kp} = \Gamma_{pk\alpha}^\alpha + \Gamma_{kp\alpha}^\alpha$. $f(V)$ являются функциями колебательных квантовых чисел и выражения для них хорошо известны [2, 5, 8, 9]. Остальные соотношения приведены в табл. 1 работы [5].

Таблица 1

Параметры колебательных моментов переходов $\{{}^{VV'}T_\alpha\}^*$, используемые в расчетах данной работы (Д – дебай)

№ полиады	Полоса	Значение параметра ${}^{VV'}T_\alpha \cdot 10^2$	Ссылка
1	v_1	$(0,29494 \pm 0,0021)$	[4]
	v_3	$(0,02137 \pm 0,0014)$	
	$2v_2$	$(-0,3462 \pm 0,0101)$	
2	v_2	$(-0,9690 \pm 0,0500)$	[12]
3	$v_1 + v_2$	$0,68306 \pm 0,012$	[13]
	$3v_2$	$0,10006 \pm 0,030$	
	$v_2 + v_3$	$0,88751 \pm 0,015$	
4	$v_1 + v_3$	$(-0,3116 \pm 0,050)$	[14]
	$2v_1$	$0,2155 \pm 0,021$	
	$2v_3$	$0,0902 \pm 0,026$	
	$v_1 + 2v_2$	$0,04785 \pm 0,001$	
5	$2v_2 + v_3$	$0,09241 \pm 0,002$	[15]
	$2v_1 + v_2$	$0,08359 \pm 0,002$	
	$v_1 + v_2 + v_3$	$0,19186 \pm 0,002$	
6	$v_2 + 2v_3$	0,0	[16]
	$3v_1$	$(-0,02670 \pm 0,002)$	
	$2v_1 + v_3$	$0,04825 \pm 0,002$	
	$v_1 + 2v_3$	$0,01997 \pm 0,002$	
	$3v_3$	$(-0,02042 \pm 0,002)$	

* Обозначение ${}^{VV'}T_\alpha$ соответствует общепринятому ${}^{VV''}\mu_1$.

Таким образом, благодаря методу контактных преобразований можно выразить параметры θ_α как функции молекулярных параметров, констант ангармоничности K_{ijl} , K_{ijlm} , компонент постоянного дипольного момента $\alpha\mu_e$, производных функции дипольного момента $\alpha\mu_k$, $\alpha\mu_{kl}$, $\alpha\mu_{klm}$.

Вычисление производных функции дипольного момента

Известно, что для молекулы типа асимметричного волчка, если ограничиться третьим порядком малости, функция дипольного момента имеет 19 неизвестных производных и для их определения необходима как минимум система из 19 уравнений. Выше такая система была построена (16)–(18). Известными величинами в ней должны быть эмпирические параметры моделей, используемых для обработки интенсивностей. Как уже отмечалось, при обработке интенсивностей операторы моментов переходов записывают в виде ряда по вращательным операторам [2, 11]:

$$\begin{aligned} {}^{VV'}\tilde{\mu}_Z = \langle \mathbf{V} | \tilde{\mu}_Z | \mathbf{V}' \rangle = \\ = \left[\sum_{\alpha} {}^{VV'}T_{\alpha} \varphi_{\alpha} - i/2 \sum_{\alpha, \beta} {}^{VV'}T_{\alpha, \beta} \{ \varphi_{\alpha}, J_{\beta} \} + \right. \\ \left. + 1/2 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} {}^{VV'}T_{\alpha, \beta \gamma} \{ \varphi_{\alpha}, J_{\beta} J_{\gamma} \} + \dots \right]. \quad (19) \end{aligned}$$

Явный вид вращательных операторов, входящих в уравнение (19), зависит от типа колебательной полосы А или В. Обычно при моделировании ограничиваются восьмью членами ряда, параметры $\{ {}^{VV'}T \}$ объявляются эмпирическими и находятся из обработки интенсивностей по методу наименьших квадратов. В данной статье используем те же обозначения для эмпирических параметров $\{ {}^{VV'}T \}$, что и в [5], однако они отличаются от общепринятых [11].

Из всего ряда эмпирических параметров $\{ {}^{VV'}T \}$ наибольший вклад в моменты переходов дают параметры ${}^{VV'}T_{\alpha}$, соответствующие операторам $\alpha\tilde{\mu}_{m0}$ (8) в преобразованном дипольном моменте. Эти параметры ${}^{VV'}T_{\alpha}$ для 19 колебательных полос, представленные в табл. 1, были взяты для определения производных функции дипольного момента молекулы H_2S .

Прежде чем перейти к расчетам, особо следует отметить проблему неоднозначности параметров эффективного дипольного момента $\{ {}^{VV'}T \}$, полученных в результате обработки экспериментальных спектров разными авторами. Эта неоднозначность возникает вследствие того, что унитарные преобразования, которым подвергаются операторы, не меняют операторного вида эффективного гамильтониана или эффективного дипольного момента, но могут существенно изменить параметры:

$$\tilde{T} = T + \Delta T.$$

Каждому набору параметров эффективного гамильтониана соответствует вполне определенный набор параметров эффективного дипольного момента. Поэтому при сопоставлении экспериментальных значений и рассчитанных данных должны быть использованы соответствующие модели эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента. Все экспериментальные данные по моментам переходов, приведенные в табл. 1, были получены для моделей эффективных гамильтонианов, в которых колебательный резонанс Ферми считался несущественным, и соответственно эффективное значение константы F приравнялось к нулю. Эти же условия выполнялись при записи явных выражений для преобразованного дипольного момента.

Как известно, одной из важных проблем при расчете производных является проблема выбора знака производной. Она возникает вследствие того, что интенсивность линии пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента, который может иметь как положительный (+), так и отрицательный (–) знак. Процедура метода наименьших квадратов, используемая при обработке экспериментальных интенсивностей, позволяет определить относительный знак (+) либо (–) для параметров взаимодействующих полос. Таким образом, существует неоднозначность в определении так называемого общего фазового фактора $(-1)^{\epsilon}$ [5] для полиад, в которые объединены колебательные состояния при наличии резонансов между ними. Нумерация полиад, используемая в статье, приведена в табл. 1.

Введение фазового фактора позволяет связать эмпирические параметры моментов переходов ${}^{VV'}T_{\alpha}$ с их значениями, найденными с помощью теории возмущений, в следующем символическом виде:

$$(-1)^{\epsilon} ({}^{VV'}T_{\alpha}) = \{ f(\mathbf{V}) \theta_{\alpha} \}. \quad (20)$$

Левая часть уравнения представляет собой экспериментальные значения, а в правой части записаны соотношения для параметров $\{ \theta_{\alpha} \}$, содержащие искомые производные дипольного момента (см. уравнения (9) – (11), (16) – (18) и Приложение). Зная теперь параметры потенциальной функции, значения постоянного дипольного момента и тензора инерции молекулы, находим значения производных дипольного момента, решая систему из 19 линейных уравнений. Однако трудность заключается в том, что система имеет 2^6 решений, т.е. 64 набора производных. Это объясняется тем, что в шести выбранных полиадах фазовый фактор может быть как (+), так и (–), что приводит к различным значениям и знакам производных. Как же выбрать правильное решение?

Для разрешения этой неоднозначности в общепринятой схеме, когда последовательно определяют сначала первые, затем вторые и, наконец, третьи производные, в выборе знаков опираются на ab initio расчеты, на анализ так называемых вращательных поправок ${}^{VV'}T_{\alpha\beta}$ (19) и расчеты для разностных полос [2, 5, 17]. Для молекулы H_2S при выборе фазовых

факторов в качестве опорных значений нами использовались значения вторых производных, найденные из эмпирических расчетов и хорошо согласующиеся с ab initio расчетами [23].

Согласие значений вторых производных определило фазовые факторы 1-й, 3-й и 4-й полиад как положительные (+), что позволило сократить число решений до 2^3 . Для второй полиады, представленной одним состоянием ν_2 , мы также выбрали фазовый фактор положительным (+), что определило знак первой производной по второй координате $^x\mu_2$ как отрицательный. Все это позволило сократить число решений системы до четырех. Найденные четыре набора производных функции дипольного момента и их погрешности значений производных приведены в табл. 2, здесь же указаны фазовые факторы полиад, при которых решалась система уравнений. Отсутствие данных по интенсивностям разностных полос не позволило нам, как в работе [5], сделать окончательный вывод о знаках и значениях третьих производных.

Как видно из табл. 3, вклады, содержащие вторые и третьи производные функции дипольного момента, возникающие при учете третьего порядка малости теории возмущений, являются сравнимыми с первыми производными и ими нельзя пренебрегать. Неучет вкладов третьего порядка приводит к неверным оценкам первых производных функции дипольного момента [2].

Следует заметить, что параметры моментов переходов для колебательных полос с $\Delta V = 2$ практически не зависят от значений первых производных, и в целом несут информацию о вторых производных. Это позволяет проводить оценки вторых производных независимо от первых и третьих. Для переходов с $\Delta V = 3$ вклады от коэффициентов, содержащих вторые производные, весьма существенны, а вклады от первых производных, в свою очередь, незначительны, и ими можно пренебречь.

Таким образом, численный анализ вкладов в параметры $^{VV'}T_\alpha$ моментов переходов показывает, что

Таблица 2

Параметры функции дипольного момента молекулы H_2S , вычисленные по нормальным координатам*, Д

№ полиад	1 2 3 4 5 6	1 2 3 4 5 6	1 2 3 4 5 6	1 2 3 4 5 6	Погрешность · 10 ²
Фазовый фактор (-1) ^ε	+++++	++++-+	+++++-	++++--	
$^x\mu_1 \cdot 10^2$	0,160	0,155	0,110	0,110	0,07
$^x\mu_2 \cdot 10^2$	-2,11	-1,94	-2,11	-1,94	0,5
$^z\mu_3 \cdot 10^2$	0,30	0,30	0,33	0,33	0,05
$^x\mu_{11} \cdot 10^2$	0,32	0,32	0,31	0,31	0,04
$^x\mu_{12} \cdot 10^2$	1,39	1,38	1,39	1,38	0,02
$^x\mu_{22} \cdot 10^2$	-0,48	-0,48	-0,49	-0,49	0,01
$^z\mu_{13} \cdot 10^2$	-0,58	-0,58	-0,58	-0,58	0,01
$^z\mu_{23} \cdot 10^2$	1,57	1,57	1,57	1,57	0,01
$^x\mu_{33} \cdot 10^2$	0,14	0,14	0,14	0,14	0,04
$^x\mu_{111} \cdot 10^2$	0,010	0,010	0,070	0,070	0,003
$^x\mu_{112} \cdot 10^2$	0,24	-0,10	0,24	-0,10	0,04
$^x\mu_{122} \cdot 10^2$	0,16	0,16	0,16	0,16	0,01
$^x\mu_{222} \cdot 10^2$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,02
$^z\mu_{113} \cdot 10^2$	-0,03	-0,03	-0,22	-0,22	0,01
$^z\mu_{123} \cdot 10^2$	0,73	-0,35	0,73	-0,35	0,07
$^z\mu_{223} \cdot 10^2$	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05
$^x\mu_{133} \cdot 10^2$	0,11	0,11	0,03	0,03	0,01
$^x\mu_{233} \cdot 10^2$	0,08	0,08	0,08	0,08	0,03
$^z\mu_{333} \cdot 10^2$	-0,060	-0,060	-0,020	-0,020	0,005

* При расчете использовались гармонические частоты и ангармоничные постоянные, пересчитанные авторами из силового поля работы [18].

Анализ результатов расчетов

Решая систему уравнений (20), мы смогли проанализировать вклады каждой из производных в соответствующий параметр моментов переходов для всех 19 колебательных полос. Результаты численного расчета функций g для каждой из производных, входящих в уравнения (9) – (11) в случае, когда фазовый фактор всех полиад положителен, приведены в табл. 3. Анализ вкладов особенно нагляден для основных переходов.

для моментов основных полос вклады от вторых и третьих производных функции дипольного момента сравнимы либо даже от превышают вклады от первых производных. Все расчеты были проведены с параметрами потенциальной функции, взятыми из работы [18]. Для оценки точности найденных производных в зависимости от потенциальной функции молекулы мы провели расчеты для четырех известных наборов параметров потенциальной функции [18–21]. Результаты выполненных расчетов не приводим, так как изменения в значениях производных лежат в пределах приводимой

Оценка вкладов коэффициентов, содержащих соответствующие производные функции дипольного момента, в параметры колебательных моментов переходов для молекулы H₂S (D · 10³)*

Колебательная полоса	α	$VV'T_e$	$x\mu_e$	$x\mu_1$	$x\mu_2$	$z\mu_3$	$x\mu_{11}$	$x\mu_{12}$	$z\mu_{13}$	$x\mu_{22}$	$z\mu_{23}$	$x\mu_{33}$	$x\mu_{111}$	$x\mu_{112}$	$z\mu_{113}$	$x\mu_{122}$	$z\mu_{123}$	$x\mu_{133}$	$x\mu_{222}$	$z\mu_{223}$	$x\mu_{233}$	$z\mu_{333}$	
v ₁	x	4,2		1,5	-0,0		1,6	-0,2		-0,4		0,2	0,1			0,8		0,6					
v ₂	x	-13,7		-0,0	-21,4	0,0	-0,0	2,4		0,1		-0,0		1,2					3,6		0,4		
v ₃	z	0,3	0,0	-0,0	0,1	3,0			-1,9		-0,4				-0,1					0,5		-1,0	
2v ₁	x	3,1		-0,1	-0,0		3,2																
v ₁ +v ₂	x	13,7		0,0	-0,2			13,8															
v ₁ +v ₃	z	-6,2	0,0			-0,4			-5,8														
2v ₂	x	-4,9		-0,2	0,1					-4,8													
v ₂ +v ₃	z	17,8	2,0			0,0					15,7												
2v ₃	x	1,3		-0,1	-0,0							1,4											
3v ₁	x	-0,3		0,0	0,0		-0,4	0,0					0,1										
2v ₁ +v ₂	x	1,7		-0,0	0,0		0,1	-0,8		-0,0				2,4									
2v ₁ +v ₃	z	1,0	-0,0			0,1			1,2		0,0				-0,3								
v ₁ +2v ₂	x	1,0		0,0	-0,0		-0,6	0,1		-0,1						1,6							
v ₁ +v ₂ +v ₃	z	5,4	0,2			-0,0			-0,2		-1,9						7,3						
v ₁ +2v ₃	x	0,4		0,0	-0,0		-0,4	0,0				-0,4						1,1					
3v ₂	x	1,2		-0,0	0,0			-1,3		0,0									2,4				
2v ₂ +v ₃	z	1,9	0,0			0,0			0,6		0,2									1,0			
v ₂ +2v ₃	x	~ 0		-0,0	0,1			-0,9		-0,0		0,1									0,8		
3v ₃	z	-0,2	-0,0			0,0			0,4		0,0											-0,6	

* Приведенные значения округлены до одной цифры после запятой (0,0 означает, что значение меньше 0,05). Пустые ячейки означают, что в рассматриваемом теоретически приближении нет вклада от соответствующих производных. Силовое поле из работы [18].

в табл. 2 точности. Это соответствует и численным расчетам, собранным в табл. 3, где для переходов с

Таблица 4

Сравнение параметров функции дипольного момента молекулы H₂S, полученных различными методами, D · 10³

Параметр	Данная работа*	Традиционная схема**	Ab initio расчеты		
			I набор [7] (СЕРА расч.)	II набор [7] (SCF расч.)	III набор [23] (CCSD [T])
1	2	3	4	5	6
$x\mu_1$	1,60	4,16 [2]	6,8	1,90	1,63
$x\mu_2$	-21,1	-13,7 [2]	-27,0	-32,2	-23,36
$z\mu_3$	3,00	0,30 [2]	5,5	1,1	2,48
$x\mu_{11}$	3,20	3,20	8,2	5,6	3,64
$x\mu_{12}$	13,9	13,9	14,0	16,1	15,6
$x\mu_{22}$	-4,8	-4,8	-8,4	-11,2	-4,03
$z\mu_{13}$	-5,8	-5,8	-8,1	-7,2	-6,1
$z\mu_{23}$	15,7	15,7	16,6	19,5	17,35
$x\mu_{33}$	1,4	1,4	3,4	4,8	0,91
$x\mu_{111}$	0,10	-	-	-	-
$x\mu_{112}$	2,4	-	-	-	-
$x\mu_{122}$	1,6	-	-	-	-
$x\mu_{222}$	2,4	-	-	-	-
$z\mu_{113}$	-0,3	-	-	-	-
$z\mu_{123}$	7,3	-	-	-	-
$z\mu_{223}$	1,0	-	-	-	-
$x\mu_{133}$	1,1	-	-	-	-
$x\mu_{233}$	0,8	-	-	-	-
$z\mu_{333}$	-0,60	-	-	-	-

* Для сравнения взяты результаты расчетов, полученные с фазовым фактором (+) для всех полиад.

** В этой схеме не учитываются члены третьего порядка малости теории возмущений.

$\Delta V = 2$ и $\Delta V = 3$ функции g , зависящие от первых производных и параметров потенциальной функции, малы и практически не учитываются. Влияние кубической ангармоничности проявляется только при оценке вкладов, зависящих от вторых производных.

Итак, в данной статье впервые параметры функции дипольного момента, вплоть до третьего порядка, определялись одновременно. Полученные таким образом значения производных лучше согласуются с результатами недавних более точных функций дипольного момента [22, 23] ab initio расчетов (табл. 4). Особенно чувствительной к учету вкладов высоких порядков является производная $z\mu_3$, которая в стандартной схеме решения обратной электрической задачи была занижена на порядок.

Заключение

Для дважды преобразованного оператора дипольного момента записаны аналитические соотношения, связывающие параметры колебательных моментов переходов основных полос с молекулярными постоянными и позволяющие провести правильные оценки первых производных дипольного момента. На основе ранее созданной рекуррентной процедуры [5] составлена система линейных уравнений для нахождения производных функции дипольного момента, вплоть до третьего порядка, и найдены значения производных. В качестве экспериментальных данных выбирались параметры колебательных моментов для всех переходов с $\Delta V \leq 3$. Предложенная схема определения производных может быть применена для любого типа молекул. Она была апробирована на молекуле озона,

где выполняется обычное разложение по порядкам малости [5], и дала те же результаты, что и обычная схема [5]. Следует отметить, что точность определения производных, в конечном счете, зависит от точности определения экспериментальных параметров. По мере уточнения параметров преобразованного дипольного момента функция также будет изменяться. В данной статье мы не дали окончательного варианта значений для шести третьих производных, а лишь привели возможные варианты. Решить проблему знаков для третьих производных будет возможно, когда

появятся данные по интенсивностям разностных полос, таких как $\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$, либо надежные значения для вращательных поправок в моменты переходов. Для молекулы H_2S распределение же интенсивностей в ветвях в зависимости от вращательных квантовых чисел имеет свои особенности и эту задачу еще предстоит решить.

Авторы выражают благодарность О.В. Науменко за предоставленные результаты обработок.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 99-03-33201 и № 00-05-65082.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Явный вид функций g для одноквантовых переходов $\Delta V = 1$:

$$g_0^3 = x_{\mu_e} / \sqrt{2} \left\{ \frac{\zeta_{13}^y k_{133} B_y (\omega_1 - \omega_3)}{(\omega_1 \omega_3)^{1/2} (2\omega_3 + \omega_1) \omega_1} + \frac{\zeta_{23}^y k_{233} B_y (\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 \omega_3)^{1/2} (2\omega_3 + \omega_2) \omega_2} - 3/2 \sum_{\mu\nu} \frac{k_{\mu\nu\nu}}{\omega_\mu} (S_{3\mu} + S_{3-\mu}) - G_3^y \right\},$$

$$g_1^i = 1 / \sqrt{2} \left\{ \alpha_{\mu_i} \left[1 - \sum_{\nu} \frac{9k_{i\nu\nu}^2 \omega_i \omega_\nu}{(4\omega_\nu^2 - \omega_i^2)^2} - \sum_{i \neq \nu} \frac{9k_{i\nu}^2 \omega_i (\omega_i + \omega_\nu)}{(2\omega_i + \omega_\nu)^2} - \sum_{\mu\nu} \frac{9k_{i\mu} k_{\mu\nu\nu}}{4\omega_i \omega_\mu} [(i \mu i) + (i - \mu i)] - 2_1 G_{ii} \right] - \sum_{p \neq i} \alpha_{\mu_p} \left[\sum_{\nu} \frac{9k_{i\nu\nu} k_{p\nu\nu} \omega_\nu \omega_p}{(4\omega_\nu^2 - \omega_i^2)(4\omega_\nu^2 - \omega_p^2)} - \frac{9k_{iip} k_{ipp} (\omega_i + \omega_p)}{\omega_i (2\omega_p + \omega_i) (2\omega_i + \omega_p)} \right] - \sum_{\mu\nu} \frac{9k_{\mu\nu\nu} k_{i p \mu}}{\omega_p \omega_\mu} [(i \mu p) + (i - \mu p)] + ({}_1 G_{ip} + {}_2 G_{pi} - {}_2 G_{ip}) - (1 - 2\delta_{i3})(S_{ip} + S_{i-p}) \right\},$$

$$g_2^i = 1 / \sqrt{2} \left\{ - \sum_p \alpha_{\mu_{pp}} \left(\frac{6k_{ipp} \omega_p}{4\omega_p^2 - \omega_i^2} + \frac{\delta_{ip}}{\omega_i} \sum_{\nu} 3k_{i\nu\nu} \right) - \sum_{p \neq i} \alpha_{\mu_{ip}} \left[\frac{3k_{ipp} (\omega_i + \omega_p)}{\omega_p (2\omega_i + \omega_p)} + \frac{1}{2\omega_p} \sum_{\nu} k_{p\nu\nu} \right] \right\},$$

$$g_3^i = 1 / \sqrt{2} \left\{ \frac{1}{2} \sum_p \alpha_{\mu_{ipp}} (1 + 2\delta_{ip}) \right\}.$$

II. Явный вид функций g для двухквантовых переходов $\Delta V = 2$:

$$g_0^{i3} = -x_{\mu_e} / 2 \left\{ \frac{\zeta_{i3}^y 2B_y (\omega_i - \omega_3)}{(\omega_i \omega_3)^{1/2} (\omega_3 + \omega_i)} \right\},$$

$$g_1^{ii} = 1/2 \left\{ \sum_p \frac{3k_{ipp}}{\omega_p} (i i p)^\alpha \mu_p \right\}, \quad i \neq j, \quad g_1^{ij} = 1/2 \left\{ \sum_p \frac{6k_{ijp}}{\omega_p} (i j p)^\alpha \mu_p \right\}, \quad g_2^{ij} = \alpha_{\mu_{ij}}, \quad g_3^{ij} = 0.$$

III. Явный вид функций g для трехквантовых переходов $\Delta V = 3$:

$$g_0^{iii} = x_{\mu_e} / 2\sqrt{2} \left\{ \frac{3}{2} \sum_{\nu} \frac{k_{i\nu\nu} B_y \zeta_{i\nu}^y}{(\omega_i \omega_\nu)^{1/2}} \left[\frac{(\omega_i + \omega_\nu)}{(\omega_i - \omega_\nu)} - \frac{(\omega_i - \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \right] \right\},$$

$$g_0^{ijj} = x_{\mu_e} / 2\sqrt{2} \left\{ 3 \sum_{\nu} \frac{k_{ij\nu} B_y \zeta_{i\nu}^y}{(\omega_i \omega_\nu)^{1/2}} \left[\frac{(\omega_i + \omega_\nu)}{(\omega_i - \omega_\nu)} - \frac{(\omega_i - \omega_\nu)}{(\omega_i + \omega_\nu)} \right] + \frac{3}{2} \sum_{\nu} \frac{k_{i\nu\nu} B_y \zeta_{j\nu}^y}{(\omega_j \omega_\nu)^{1/2}} \left[\frac{(\omega_j + \omega_\nu)}{(\omega_j - \omega_\nu)} - \frac{(\omega_j - \omega_\nu)}{(\omega_j + \omega_\nu)} \right] \right\},$$

$$g_0^{ijl} = x \mu_e / 2\sqrt{2} \left\{ 3 \sum_v \frac{k_{ijv} B_y \zeta_{iv}^y}{(\omega_l \omega_v)^{1/2}} \left[\frac{(\omega_l + \omega_v)}{(\omega_l - \omega_v)(\omega_i + \omega_j + \omega_v)} - \frac{(\omega_l - \omega_v)}{(\omega_l + \omega_v)(\omega_i + \omega_j - \omega_v)} \right] + \right. \\ \left. + 3 \sum_v \frac{k_{ilv} B_y \zeta_{jv}^y}{(\omega_j \omega_l)^{1/2}} \left[\frac{(\omega_j + \omega_v)}{(\omega_j - \omega_v)(\omega_i + \omega_l + \omega_v)} - \frac{(\omega_j - \omega_v)}{(\omega_j + \omega_v)(\omega_i + \omega_l - \omega_v)} \right] + \right. \\ \left. + 3 \sum_v \frac{k_{jlv} B_y \zeta_{iv}^y}{(\omega_i \omega_l)^{1/2}} \left[\frac{(\omega_i + \omega_v)}{(\omega_i - \omega_v)(\omega_j + \omega_l + \omega_v)} - \frac{(\omega_i - \omega_v)}{(\omega_i + \omega_v)(\omega_j + \omega_l - \omega_v)} \right] \right\},$$

$$g_1^{iii} = 1/2 \sqrt{2} \sum_p \alpha \mu_p \left\{ \frac{9}{2} \sum_v \frac{k_{iiv} k_{ipv}}{\omega_p} \left[\frac{(i v p)}{(2\omega_i - \omega_v)} - \frac{(i - v p)}{(2\omega_i + \omega_v)} \right] + G_{iip} \right\},$$

$$g_1^{ijj} = 1/2 \sqrt{2} \sum_p \alpha \mu_p \left\{ \frac{9}{2} \sum_v \frac{k_{iiv} k_{vip}}{\omega_p} \left[\frac{(v j p)}{(2\omega_i - \omega_v)} - \frac{(v - j p)}{(2\omega_i + \omega_v)} \right] + \right. \\ \left. + 9 \sum_v \frac{k_{ijv} k_{vip}}{\omega_p} \left[\frac{(v i p)}{(\omega_i + \omega_j - \omega_v)} - \frac{(v - i p)}{(\omega_i + \omega_j + \omega_v)} \right] + G_{ijp} \right\},$$

$i \neq j \neq l,$

$$g_1^{ijl} = \frac{\alpha \mu_l}{2\sqrt{2}} \left\{ 9 \sum_v \frac{k_{ijv} k_{vll}}{\omega_l} \left[\frac{(v ll)}{(\omega_i + \omega_j - \omega_v)} - \frac{(v - ll)}{(\omega_i + \omega_j + \omega_v)} \right] + 9 \sum_v \frac{k_{ilv} k_{vjl}}{\omega_l} \left[\frac{(v j l)}{(\omega_i + \omega_l - \omega_v)} - \frac{(v - j l)}{(\omega_i + \omega_l + \omega_v)} \right] + \right. \\ \left. + 9 \sum_v \frac{k_{jlv} k_{vil}}{\omega_l} \left[\frac{(v il)}{(\omega_j + \omega_l - \omega_v)} - \frac{(v - il)}{(\omega_j + \omega_l + \omega_v)} \right] + G_{ijl} \right\},$$

$$g_2^{iii} = 1/2 \sqrt{2} \left\{ \frac{2k_{iiv} \alpha \mu_{ii}}{\omega_i} + \sum_{p \neq i} \frac{3k_{iip} \omega_p}{(4\omega_i^2 - \omega_p^2)} \alpha \mu_{ip} \right\},$$

$$g_2^{ijj} = 1/2 \sqrt{2} \left\{ \frac{12k_{ijj} \omega_i}{\omega_j(\omega_j + 2\omega_i)} \alpha \mu_{ii} + \frac{6k_{ijj} \omega_i}{(4\omega_i^2 - \omega_j^2)} \alpha \mu_{jj} + \sum_{p \neq j} \frac{3k_{iip} \omega_p}{(4\omega_i^2 - \omega_p^2)} \alpha \mu_{jp} \right\},$$

$$i \neq j \neq l, \quad g_2^{ijl} = 1/2 \sqrt{2} \left\{ \left[\frac{6k_{jll} \omega_l}{\omega_j(\omega_j + 2\omega_l)} + \frac{6k_{ijj} \omega_i}{\omega_j(\omega_j + 2\omega_i)} \right] \alpha \mu_{il} + \left[\frac{6k_{ijj} \omega_j}{\omega_i(\omega_i + 2\omega_j)} + \frac{6k_{ill} \omega_i}{\omega_i(\omega_i + 2\omega_l)} \right] \alpha \mu_{jl} \right\},$$

$$g_3^{iii} = 1/2 \sqrt{2}, \quad g_3^{ijj} = 1/2 \sqrt{2}, \quad g_3^{ijl} = 1/2 \sqrt{2},$$

$$(i \pm j l) = \frac{\omega_l^2}{(\omega_i \pm \omega_j)^2 - \omega_l^2}, \quad S_{i \pm p} = \frac{B_y \zeta_{ip}^y (\omega_i \mp \omega_p)}{2(\omega_i \omega_p)^{1/2} (\omega_i \pm \omega_p)}.$$

Выражения для G_{ijll} представлены в приложении 2 работы [5]:

$$G_3^y = \frac{1}{2\omega_3} \left\{ \sum_v \mu_{yy}^v \zeta_{3v}^y \left(\frac{\omega_3}{\omega_v} \right)^{1/2} + \frac{3}{2} \sum_{\lambda, v} 2B_y \left[\frac{k_{\lambda\lambda v} \zeta_{3v}^y (\omega_3^2 - 3\omega_v^2)}{\omega_v (\omega_v^2 - \omega_3^2)} \left(\frac{\omega_3}{\omega_v} \right)^{1/2} + \frac{k_{3\lambda v} \zeta_{v\lambda}^y (\omega_\lambda - \omega_v)}{(\omega_3 + \omega_\lambda)^2 - \omega_v^2} \left(\frac{\omega_v}{\omega_\lambda} \right)^{1/2} \right] \right\},$$

$${}^1 G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}(\omega_i + \omega_j)} \times$$

$$\times \left\{ \sum_v \left[\frac{3k_{ijv}}{2} + \frac{B_y \zeta_{iv}^y \zeta_{jv}^y (\omega_v^2 - \omega_i \omega_j)}{4\omega_v (\omega_i \omega_j)^{1/2}} \right] - \frac{9}{8} \sum_{\lambda, v} k_{ijv} k_{\lambda\lambda v} \left[\left(\frac{1}{\omega_v} + \frac{(\omega_i + \omega_j)}{(\omega_i + \omega_j)^2 - \omega_v^2} \right) + 2 \frac{k_{ilv} k_{j\lambda v} (\omega_\lambda + \omega_v)}{(\omega_\lambda + \omega_v)^2 - \omega_i^2} \right] \right\},$$

$${}^2G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}(\omega_i - \omega_j)} \times$$

$$\times \sum_v \left\{ \left[\frac{3k_{ijvv}}{2} + \frac{B_y \zeta_{iv}^y \zeta_{jv}^y (\omega_v^2 + \omega_i \omega_j)}{4\omega_v (\omega_i \omega_j)^{1/2}} \right] - \frac{9}{8} \sum_{\lambda, \nu} k_{ij\nu} k_{\lambda\nu} \left[\left(\frac{1}{\omega_\nu} + \frac{1}{\omega_i + \omega_\nu - \omega_j} \right) + 2 \frac{k_{i\lambda\nu} k_{j\lambda\nu} (\omega_\lambda + \omega_\nu)}{(\omega_\lambda + \omega_\nu)^2 - \omega_i^2} \right] \right\}.$$

1. Emerson M.T., Eggers D.F. Effect of centrifugal distortion on the shape of the hydrogen sulfide fundamental infrared bands // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 251–259.
2. Camy-Peyret C., Flaud J.M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // Molecular Spectroscopy: Morden Research. Academic Press, 1985. V. 3. P. 70–117.
3. Senekowitsch J., Zilch A., Carter S., Werner H.-J., Rosmus P., Botschwina P. Theoretical calculations of the vibrational transition probabilities // Chem. Phys. 1988. V. 122. P. 375–383.
4. Legushat-Fossat L., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} // Can. J. Phys. 1984. V. 62. P. 1889–1923.
5. Sulakshina O.N., Borkov Yu., Tyuterev V.I.G., Barbe A. Third-order derivatives of the dipole moment function for the ozone molecule // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 10572–10582.
6. Sulakshina O. N., Borkov Yu., Barbe A., Tyuterev V.I.G. Determination of the dipole moment function for asymmetric top molecules from high-resolution spectra // IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation. A. Deepak Publishing, 2001.
7. Senekowitsch J., Carter S., Zilch A., Werner H.-J., Handy N.C., Rosmus P. Theoretical rotational-vibrational spectrum of H_2S // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 783–794.
8. Aliev M.R. and Watson J.K.G. Higher-order effect in the vibration spectra of semirigid molecules // Molecular Spectroscopy: Modern Research. Academic Press, 1985. V. 3. P. 1–65.
9. Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы. Новосибирск: Наука, 1984. 236 с.
10. Secroun C., Barbe A., Jouve P. Higher-order vibration intensities of polyatomic molecules. Application to diatomic and XY_2 molecules // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 45. P. 1–9.
11. Camy-Peyret C., Flaud J.M. These de Doctorat es sciences. Universite Pierre et Marie Curie, Paris, 1975.
12. Strow L.L. Line strength measurements using diode lasers: The ν_2 band of H_2S // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1983. V. 29. P. 395–401.
13. Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitisa L.N., Perrin A. The absorption spectrum of H_2S between 2150 and 4260 cm^{-1} : Analysis of the positions and intensities in the first ($2\nu_2$, ν_1 and ν_3) and second ($3\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$ and $\nu_3+\nu_2$) // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 188. P. 148–174.
14. Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitisa L.N. The first hexad of interacting states of H_2S molecule // 12-th symposium and school on high resolution molecular spectroscopy. 1996. SPIE. The International Society for Optical Engineering. Washington, USA. 1996. V. 3090. P. 111–113.
15. Naumenko O.V., Brown L.R., Sinitisa L.N., Smirnov M.A. Measurements and modelling of the line positions and intensities for the H_2S molecule in 4500–5500 cm^{-1} // Fifteen Colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Programe and abstracts. Glasgow, 1997.
16. Naumenko O.V., Brown L.R. Частное сообщение.
17. Flaud M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Malathy D.V. Atlas of Ozone Spectral Parameters from Microwave to Medium Infrared. Boston: Academic Press, 1990.
18. Kozin I., Jensen P. Fourfold Clusters of Rovibrational Energy Levels for H_2S Studied with a Potential Energy Surface Derived from Experiment // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 163. P. 483–509.
19. Mils I.M. // Specialist Periodical reports, Theoretical Chemistry. Dixon R.N., ed. The Chemical Society. London, 1974. V. 1.
20. Halonen L., Carrington T. Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide // J. Chem. Phys. 1987. V. 88. P. 4171–4185.
21. Kauppi E., Halonen L. Potential energy surfaces for the ground electronic state of water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5779–5785.
22. Cours T., Rosmus P. and Tyuterev V.I.G. Ab initio dipole moment function of H_2S // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 331. P. 317–322.
23. Cours T., Rosmus P. and Tyuterev V.I.G. Ab initio dipole moment function of H_2^{32}S and intensity anomalies in rovibrational spectra // J. Chem. Phys. (To be published).

O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov, V.I.G. Tyuterev. **Calculation of parameters of the dipole moment function for H_2S molecule.**

Based on the formalism of the effective dipole moment operators, the analytical equations are obtained for the twice-transformed dipole moment. The complete equations for the transformed vibrational moments of transitions for $\Delta V \leq 3$ in terms of molecular parameters are derived. The system of equations for evaluation of the dipole moment function derivatives is written. Based on the experimental data on the transition moment operators, the values of the derivatives up to the third order for the H_2S molecule are calculated.

The proposed scheme of evaluation of derivatives can be used for all types of molecules. It allows one to explain the discrepancy in calculation of the first derivatives of the dipole moment function for the H_2O molecule.