«Оптика атмосферы и океана», **12**, № 2 (1999)

УДК 539.19

О.Н. Улеников, С.Н. Юрченко

СЕКСТИЧНЫЕ КОНСТАНТЫ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ИСКАЖЕНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛОКАЛЬНЫХ МОД

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 7.10.98 г. Принята к печати 27.11. 98 г.

В рамках «расширенного приближения локальных мод» рассмотрена задача расчета секстичных констант центробежного искажения для молекул типа XY_2 (C_{2v}), XY_3 (C_{3v}) и XY_4 (T_d) с относительно тяжелым ядром X. Ряд условий, накладываемых на структурные и динамические характеристики такого типа молекул, позволяют существенно упростить вывод аналитических выражений для параметров эффективного вращательного гамильтониана и получить простые формулы для секстичных центробежных констант. В качестве иллюстрации на основе полученных формул рассчитаны соответствующие значения центробежных констант для молекул H_2Se, H_2S, AsH_3, SbH_3, CH_4, SiH_4 и GeH_4, которые сравниваются с экспериментальными данными.

Введение

Успехи в микроволновой и инфракрасной спектроскопии, достигнутые в последние десятилетия, сделали возможным для различных многоатомных молекул проводить расчеты некоторых (или даже всех) секстичных центробежных констант. Получение же теоретических формул, определяющих секстичные параметры в виде функций молекулярных констант, требует, как минимум, учета четвертого порядка теории возмущений и является весьма сложным и трудоемким процессом. Кроме того, результат имеет очень громоздкий вид, что, в большинстве случаев, исключает возможность использования его для анализа. Однако есть основания полагать, что для отдельных классов молекул (например, типа XY_N с относительно тяжелым ядром X, см. обзор в [1]) соответствующие выражения для секстичных центробежных постоянных можно существенно упростить, используя результаты активно развиваемого в последние годы метода локальных мод. В качестве примера можно отметить известные результаты применения указанного подхода для получения связей и нетривиальных соотношений между различными спектроскопическими характеристиками молекул, в том числе между квартичными константами центробежного искажения для молекул XY_2 [2] и XY_3 [3]. Ограничения, накладываемые на такого типа молекулы в приближении локальных мод, заключаются в следующем:

1) отношение масс атомов Y и X является малой величиной и в пределе стремится к нулю;

2) для молекул XY_2 и XY_3 величина равновесного угла между валентными связями близка к 90°;

3) вклад от валентных колебаний в потенциальную функцию молекулы существенно больше вкладов от деформационных колебаний.

В данной работе использование этих условий позволило получить ряд интересных соотношений между секстичными константами центробежного искажения для молекул XY_2, XY_3 и XY_4.

Молекула XY_2 симметрии C_{2v}

В рамках рассматриваемой модели расчет параметров, входящих в колебательно-вращательный гамильтониан молекулы, существенно упрощается, поскольку такие величины, как a_1^{ab}, вращательные B_α, колебательно-вращательные, кориолисовы ζ^a_{lm}, квартичные центробежные $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и потенциальные $k_{\lambda\mu\nu}$ параметры, функциями которых являются секстичные центробежные константы, удовлетворяют следующим простым соотношениям (см. [2]):

$$B_x^e = B_z^e = 2B_y^e \equiv B_e; \tag{1а}$$

$$a_1^{xx} = a_1^{zz} = a_2^{xx} = -a_2^{zz} = -a_3^{xz} = -a_3^{zx}, \tag{1б}$$

$$a_1^{yy} = 2a_1^{xx},\ a_2^{yy} = 0; \tag{1в}$$

$$\zeta^y_{13} = -\zeta^y_{31} = 0,\ \zeta^y_{23} = -\zeta^y_{32} = 1; \tag{1г}$$

$$\tau'_{xxxx} = \tau'_{zzzz} = -8\frac{B_e^3}{\omega^2}\left(1+\frac{1}{\theta^2}\right), \tag{1д}$$

$$\tau'_{xxzz} = -8\frac{B_e^3}{\omega^2}\left(3-\frac{1}{\theta^2}\right), \tag{1е}$$

$$\tau'_{xxyy} = \tau'_{zzyy} = 2\tau'_{yyyy} = -4\frac{B_e^3}{\omega^2}; \tag{1ж}$$

$$\omega_1 = \omega_3 \equiv \omega,\ k_{133} = 3k_{111}; \tag{2а}$$

$$k_{111} = -\frac{1}{6B_e}\sqrt{\frac{\omega}{B_e}}\,(3B_e^2 + \omega\,\alpha_1^x), \tag{2б}$$

$$k_{122} = \sqrt{\omega B_e}/(2\theta)\,(1-2\theta^2). \tag{2в}$$

Используя эти соотношения в выражениях из [4], можно получить

$$H_J = \frac{B_e^5}{\omega^4}\left[\frac{9}{2} + \frac{8}{\theta^2} + \frac{8}{\theta^4} - \frac{3}{4}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \tag{3а}$$

$$H_{JK} = \frac{B_e^5}{\omega^4}\left[\frac{207}{4} - \frac{18}{\theta^2} - \frac{56}{\theta^4} - \frac{95}{12}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \tag{3б}$$

$$H_{KJ} = \frac{B_e^5}{3\omega^4}\left[-\frac{469}{2} - \frac{64}{\theta^2} + \frac{226}{\theta^4} + \frac{80}{3}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \tag{3в}$$

$$H_K = \frac{B_e^5}{3\omega^4}\left[\frac{359}{4} + \frac{142}{\theta^2} - \frac{34}{\theta^4} - \frac{14}{3}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right]; \tag{3г}$$

$$h_J = \frac{B_e^5}{\omega^4}\left[\frac{7}{4} + \frac{4}{\theta^2} + \frac{4}{\theta^4} - \frac{7}{24}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \tag{3д}$$

$$h_{JK} = \frac{B_e^5}{\omega^4}\left[\frac{443}{16} - \frac{1}{2\theta^2} - \frac{23}{\theta^4} - \frac{13}{3}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \tag{3е}$$

$$h_K = \frac{B_e^5}{3\omega^4}\left[\frac{349}{16} + \frac{13}{2\theta^2} + \frac{94}{\theta^4} - \frac{7}{3}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right]. \tag{3ж}$$

Здесь θ – полуэмпирический параметр; B_e – равновесная вращательная постоянная (подробнее см. [2]); α_1^x – колебательно-вращательная спектроскопическая константа (в формулах (3) может быть использовано, например, ее экспериментальное значение). Полученные выражения для секстичных констант центробежного искажения имеют более сложный вид, чем аналогичные выражения для квартичных центробежных констант (см. [2]), что является отражением более высокого порядка ТВ, используемого при получении (3).

Формулы (3) позволяют достаточно корректно предсказывать значения секстичных центробежных постоянных в условиях минимума информации. В качестве иллюстрации в первой и четвертой колонках табл. 1 представлены результаты численных расчетов параметров H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, h_J, h_{JK} и h_K на основе выражений (3) для молекул H_2Se и H_2S соответственно, для чего были использованы исходные данные, приведенные ниже.

[H_2Se] В качестве равновесной вращательной постоянной B_e, в соответствии с (1а), взято значение $B_x^e = 7{,}727$ см$^{-1}$; $\omega = 2438{,}5$ см$^{-1}$ как среднее арифметическое от гармонических частот ω_1 и ω_3; $\theta = 0{,}4277$ (все данные из [2]); колебательно-вращательный параметр $\alpha_1^x = 0{,}1072$ см$^{-1}$ из [2].

[H_2S] $B_e = B_x^e = 9{,}0181$ см$^{-1}$ ([6]); $\omega = 2727{,}5$ см$^{-1}$; $\theta = 0{,}4447$ ([7]); $\alpha_1^x = 0{,}1237$ см$^{-1}$ ([2]).

Для иллюстрации результаты расчетов сравниваются не только с соответствующим экспериментальными данными из работ [5, 6], которые приведены в третьей и шестой колонках табл. 1, но также и со значениями центробежных параметров, рассчитанных без использования приближений модели локальных мод (по точным формулам теории возмущений из [4]), чему соответствуют вторая и пятая колонки. Такой анализ позволяет более полно оценить сделанные приближения, поскольку исключает влияние моделей, во-первых, связанных с анализом экспериментальных данных (эффективный вращательный гамильтониан) и, во-вторых, с построением рядов ТВ.

Как и ожидалось, результаты предсказания секстичных центробежных констант основного колебательного состояния на основе расширенного метода локальных мод вполне удовлетворительны и практически не хуже, чем предсказание квартичных параметров, сделанных в тех же приближениях. Это показывает табл. 2, в которой приведены результаты расчета квартичных констант на основе формул из работы [2] («расширенный метод локальных мод»), при использовании тех же данных, что и для параметров H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, h_J, h_{JK} и h_K.

Таблица 1

Секстичные центробежные параметры молекул H_2Se и H_2S, 10^{-6} см$^{-1}$

Параметр	H_2Se			H_2S		
	ЛМ	По точным формулам	Эксперимент	ЛМ	По точным формулам	Эксперимент
H_J	0,2205	0,1965	0,216541	0,2660	0,2259	0,27098
H_{JK}	– 1,365	– 1,231	– 1,24626	– 1,624	– 1,458	– 1,5329
H_{KJ}	1,635	1,392	1,284898	1,919	1,457	1,2592
H_K	– 0,04900	0,2655	0,449608	– 0,0300	0,9943	1,3811
h_J	0,1102	0,09815	0,107858	0,1328	0,1128	0,13541
h_{JK}	– 0,5309	– 0,4707	– 0,406704	– 0,6273	– 0,5399	– 0,48509
h_K	0,7421	0,7433	0,78668	0,8813	1,004	1,229

Таблица 2

Квартичные центробежные параметры молекул H_2Se и H_2S, 10^{-3} см$^{-1}$

Параметр	H_2Se		H_2S	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Δ_J	0,5211	0,5283	0,6218	0,652598
Δ_{JK}	– 1,791	– 1,849	– 2,0739	– 2,28026
Δ_K	2,273	2,6368	2,6465	3,7326
δ_J	0,2411	0,2425	0,28626	0,295517
δ_K	– 0,2495	– 0,1833	– 0,27676	– 0,132618

Молекула XY_3 симметрии C_{3v}

Напомним основные приближения используемой модели применительно к молекулам типа XY_3 [3]:

1) масса X-ядра M много больше массы Y-ядер m;

2) равновесное значение угла между связями $2\alpha_e$ близко к $\pi/2$;

3) в квадратичной части потенциальной функции можно пренебречь взаимодействием между валентными и деформационными модами:

$$V = \frac{1}{2} f_{rr}\,(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2 + \Delta r_3^2) + f_{rr'}\,(\Delta r_1\,\Delta r_2 + \Delta r_1\,\Delta r_3 + \Delta r_2\,\Delta r_3) +$$

$$+ \frac{1}{2} f_{\alpha\alpha}\, r_e^2\,(\Delta\alpha_{12}^2 + \Delta\alpha_{13}^2 + \Delta\alpha_{23}^2) + \ldots \,. \qquad (4)$$

Можно показать (см. [3]), что в рамках этих приближений выполняются следующие соотношения, необходимые для расчета секстичных констант центробежного искажения:

$$a_1^{xx} = a_1^{yy} = a_1^{zz} = 2\sqrt{6I_e}/3, \qquad (5а)$$

$$a_{31}^{xz} = a_{32}^{yz} = -\sqrt{2}\, a_{31}^{xx} = \sqrt{2}\, a_{31}^{yy} = \sqrt{2}\, a_{32}^{xy} = \sqrt{6I_e}/3, \qquad (5б)$$

$$a_2^{xx} = a_2^{yy} = -a_2^{zz}/2 = -\sqrt{3I_e}/3, \qquad (5в)$$

$$a_{41}^{xx} = -a_{41}^{yy} = -a_{42}^{xy} = \sqrt{2}\, a_{41}^{xz} = \sqrt{2}\, a_{42}^{yz} = -\sqrt{6I_e}/3; \qquad (5г)$$

$$\zeta_{1,31}^{y} = \zeta_{1,32}^{x} = \zeta_{1,41}^{y} = \zeta_{1,42}^{x} = 0;$$

$$\sqrt{2}\,\zeta_{2,31}^{y} = -\sqrt{2}\,\zeta_{2,32}^{x} = 1, \qquad (6а)$$

$$2\zeta_{2,41}^{y} = -2\,\zeta_{2,42}^{x} = -1;\; 2\zeta_{41,42}^{z} = -1,\; \zeta_{31,32}^{z} = 0, \qquad (6б)$$

$$\sqrt{2}\,\zeta_{31,42}^{z} = \sqrt{2}\,\zeta_{41,32}^{z} = -1,$$

$$2\zeta_{31,42}^{x} = 2\zeta_{32,41}^{x} = 2\zeta_{31,41}^{y} = -2\zeta_{32,42}^{y} = -1; \qquad (6в)$$

$$k_{122} = \sqrt{3\omega\, B_e}/(3\theta)\,(1 - 2\theta^2), \qquad (7а)$$

$$k_{222} = -\sqrt{6\omega\theta\, B_e}/6, \qquad (7б)$$

$$k_{133} = 3k_{111}, \qquad (7в)$$

$$k_{333} = (\sqrt{2}/2)\, k_{111}, \qquad (7г)$$

$$k_{234} = k_{122}, \qquad (7д)$$

$$k_{144} = k_{122}, \qquad (7е)$$

$$k_{344} = -(\sqrt{2}/4)\, k_{122}, \qquad (7ж)$$

$$k_{244} = -(3/2)\, k_{222}, \qquad (7з)$$

$$k_{444} = -(\sqrt{2}/2)\, k_{222}, \qquad (7и)$$

где

$$I_e \equiv I_{xx}^e = I_{yy}^e = I_{zz}^e = 2\,mr_e^2;\; \omega_3 = \omega_1 \equiv \omega. \qquad (8)$$

Выражения для секстичных центробежных параметров имеют в данных условиях следующий вид:

$$H_J = \frac{8B_e^5}{9\omega^4}\left[19 + \frac{16}{\theta^2} + \frac{5}{\theta^4} - \frac{11}{4}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \qquad (9а)$$

$$H_{JK} = \frac{16B_e^5}{3\omega^4}\left[7 - \frac{1}{\theta^2} - \frac{8}{\theta^4} - \frac{1}{2}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \qquad (9б)$$

$$H_{KJ} = \frac{8B_e^5}{3\omega^4}\left[-23 + \frac{32}{\theta^2} - \frac{1}{\theta^4} + \frac{3}{4}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right], \qquad (9в)$$

$$H_K = \frac{32B_e^5}{3\omega^4}\left[2 - \frac{4}{\theta^2} + \frac{1}{\theta^4} + \frac{1}{8}\frac{\omega\alpha_1^x}{B_e^2}\right]. \qquad (9г)$$

Для иллюстрации в табл. 3 приведены результаты расчетов констант центробежного искажения для молекул AsH_3 и SbH_3 с использованием полученных выражений. Все необходимые для расчета данные, а также экспериментальные значения центробежных параметров взяты из работы [8]:

[AsH_3] $B_e = B_x^e = 3{,}7516$ см$^{-1}$; $\omega = 2196{,}0$ см$^{-1}$ как среднее арифметическое от гармонических частот ω_1 и ω_3; $\theta = 0{,}4415$; колебательно-вращательный параметр $\alpha_1^x = 0{,}037725$ см$^{-1}$.

[SbH_3] $B_e = B_x^e = 2{,}9697$ см$^{-1}$; $\omega_1 = 1951{,}5$ см$^{-1}$; $\theta = 0{,}4179$; $\alpha_1^x = 0{,}02619$ см$^{-1}$.

Из сравнения величин параметров, приведенных в табл. 3, видно, что формулы «расширенного метода локальных мод», по крайней мере, не хуже чем расчеты по «точным» формулам колебательно-вращательной теории.

Таблица 3

Секстичные центробежные параметры молекул AsH_3 и SbH_3, 10^{-8} см$^{-1}$

Параметр	AsH_3			SbH_3		
	ЛМ	По точным формулам	Эксперимент	ЛМ	По точным формулам	Эксперимент
H_J	0,6805	0,7059	0,6817	0,3979	0,4222	0,37
H_{JK}	– 1,118	– 1,566	– 1,207	– 1,6819	– 0,8593	– 0,63
H_{KJ}	1,145	1,347	0,53	0,6172	0,6183	0,2
H_K	0,3441	0,2750	0,6740	0,2316	0,2894	0,44

Молекула XY_4 симметрии T_d

Можно сказать, что для молекул типа сферического волчка XY_4 в расширенном приближении локальных мод выполняются следующие соотношения:

$$a_1^{xx} = a_1^{yy} = a_1^{zz} = 2\sqrt{2I_e/3}\,, \qquad (10а)$$

$$a_{2a}^{xx} = a_{2a}^{yy} = -\frac{1}{2}\,a_{2a}^{zz} = \sqrt{\frac{1}{3}}\,a_{2b}^{xx} = -\sqrt{\frac{1}{3}}\,a_{2b}^{yy} = -\sqrt{\frac{I_e}{3}}, \qquad (10б)$$

$$a_{3x}^{yz} = a_{3x}^{zy} = a_{3y}^{xz} = a_{3y}^{zx} = a_{3z}^{xy} = a_{3z}^{yx} = -\sqrt{2I_e/3}\,, \qquad (10в)$$

$$a_{4x}^{yz} = a_{4x}^{zy} = a_{4y}^{xz} = a_{4y}^{zx} = a_{4z}^{xy} = a_{4z}^{yx} = \sqrt{I_e/3}\,; \qquad (10г)$$

$$\zeta_{2a3x}^{x} = -\zeta_{2a3y}^{y} = -\sqrt{2}\,\zeta_{2a4x}^{x} = \sqrt{2}\,\zeta_{2a4y}^{y} = \sqrt{2}/2, \qquad (11а)$$

$$\zeta_{2b3x}^{x} = \zeta_{2b3y}^{y} = -\zeta_{2b3z}^{z}/2 = -\sqrt{2}\,\zeta_{2b4x}^{x} = -\sqrt{2}\,\zeta_{2b4y}^{y} =$$

$$= \sqrt{2}\,\zeta_{2b4z}^{z}/2 = -\sqrt{6}/6, \qquad (11б)$$

$$\zeta_{3x4y}^{z} = -\zeta_{3x4z}^{y} = -\zeta_{3y4x}^{z} = \zeta_{3y4z}^{x} = \zeta_{3z4x}^{y} = -\zeta_{3z4y}^{x} = \sqrt{2}/2, \qquad (11в)$$

$$\zeta_{4x4y}^{z} = -\zeta_{4x4z}^{y} = \zeta_{4y4z}^{x} = \frac{1}{2}\,; \qquad (11г)$$

$$\tau'_{xxxx} = \tau'_{yyyy} = \tau'_{zzzz} = -\frac{16B_e^3}{3\omega^2}\left[2 - \frac{1}{\theta^2}\right], \qquad (12а)$$

$$\tau'_{xxyy} = \tau'_{xxzz} = \tau'_{yyzz} = -\frac{4B_e^3}{3\omega^2}\left[4 - \frac{1}{\theta^2}\right], \qquad (12б)$$

$$k_{133} = 3k_{111},\ k_{333} = k_{111}, \qquad (13)$$

где

$$I_e \equiv I^e_{xx} = I^e_{yy} = I^e_{zz} = (8/3)\, mr_e^2;\ B_e = \hbar/(4\pi\, c\, I_e);$$

$$\omega_3 = \omega_1 \equiv \omega;\quad \omega_2 = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\omega_4.$$

Известно [9], что секстичные центробежные постоянные являются параметрами оператора

$$H_6 = H(J^2)^3 + H_{4t}\, J^2\, \Omega_4 + H_{6t}\, \Omega_6,$$

где

$$\Omega_4 = -\,10\,(J_x^4 + J_y^4 + J_z^4) + 6\,(J^2)^2 - 2J^2;$$

$$\Omega_6 = \frac{77}{2}\,(J_x^6 + J_y^6 + J_z^6) - \frac{35}{2}\,(J_x^4 + J_y^4 + J_z^4)\,(3J^2 - 7) + 15\,(J^2)^3 -$$

$$-\frac{135}{2}\,(J^2)^2 + 19\,J^2.$$

Использование условий приближения локальных мод дает в этом случае

$$H = \frac{64B_e^5}{35\omega^4}\left[\frac{32}{3} + \frac{31}{3}\frac{1}{\theta^2} + \frac{47}{48}\frac{1}{\theta^4} - \frac{3}{2}\frac{\omega\alpha_1}{B_e^2}\right], \qquad (14а)$$

$$H_{4t} = \frac{2B_e^5}{55\omega^4}\left[\frac{128}{3} - \frac{76}{3}\frac{1}{\theta^2} - 19\,\frac{1}{\theta^4} - 6\,\frac{\omega\alpha_1}{B_e^2}\right], \qquad (14б)$$

$$H_{6t} = \frac{4B_e^5}{77\omega^4}\left[\frac{160}{9} - 24\,\frac{1}{\theta^2} + 15\,\frac{1}{\theta^4} + \frac{16}{9}\frac{\omega\alpha_1}{B_e^2}\right]. \qquad (14в)$$

Для иллюстрации работоспособности полученных соотношений в табл. 4 приведены результаты предсказания центробежных параметров H, H_{4t} и H_{6t} по формулам (14) для молекул CH_4, SiH_4 и GeH_4 вместе с соответствующими экспериментальными значениями. В расчетах использовались следующие исходные данные:

[CH_4] $B_e = 5{,}16096$ см$^{-1}$; $\omega = 3025{,}5$ см$^{-1}$; $\theta = 0{,}5231$; $\alpha_1 = 0{,}0388$ см$^{-1}$ [10];

[SiH_4] $B_e = 2{,}859065$ см$^{-1}$; $\omega = 2194{,}85$ см$^{-1}$; $\theta = 0{,}4448$; $\alpha_1 = 0{,}0179$ см$^{-1}$ [11–15];

[GeH_4] $B_e = 2{,}6969$ см$^{-1}$; $\omega = 2110{,}86$ см$^{-1}$; $\theta = 0{,}4428$; $\alpha_1 = 0{,}018$ см$^{-1}$ [11, 13, 14, 16, 17].

Сравнение теоретических и экспериментальных данных табл. 4 показывает вполне удовлетворительное согласие не только для относительно «тяжелых» молекул GeH_4 и SiH_4, но и для «легкой» молекулы CH_4.

Таблица 4

Секстичные центробежные параметры молекул CH_4, SiH_4 и GeH_4, 10^{-8} см$^{-1}$

Параметр	Расчет	Эксперимент
	CH_4	
H	0,44	0,46
H_{4t}	– 0,052	– 0,057
H_{6t}	0,031	0,037
	SiH_4	
H	0,12	–
H_{4t}	– 0,018	– 0,020
H_{6t}	0,012	0,009
	GeH_4	
H	0,11	0,13
H_{4t}	– 0,016	– 0,018
H_{6t}	0,011	0,010

Результаты предсказаний секстичных параметров центробежного искажения, так же как и квартичных, и других спектроскопических констант, вполне удовлетворительны, что демонстрирует широкие возможности «расширенного метода локальных мод» (см. [2, 5, 18]) не только для качественных, но и корректных количественных оценок свойств молекул и их колебательно-вращательных спектров.

1. *Lukka T., Halonen L.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 8380.
2. *Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Zhu Q.–S.* // Spectrochim. Acta. 1996. V. A52. P. 1829.
3. *Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Zhu Q.-S.* // Spectrochim. Acta. 1997. V. A53. P. 329.
4. *Aliev M.R., Watson J.K.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. P. 29.
5. *Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Hai-Lin, Zhang Jin-Hui, Zhou Ze-Yi, Zhu Qing-Shi, Tolchenov R.N.* // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 189. P. 29.
6. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C.* // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 1462.
7. *Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitsa L.N., Brown L.R., Crisp J., Crisp D.* // Can. J. Phys. V. 72. 1994. P. 989.
8. *Breidung J., Thiel W.* // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. P. 166.
9. *Kirschner S.M., Watson J.K.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 47. P. 347.
10. *Gray D.L., Robiette A.G.* // Mol. Phys. 1979. V. 37. P. 1901.
11. *Kagann R.H., Ozier I., McRae G.A., Gerry M.C.L.* // Can. J. Phys. 1979. V. 57. P. 593.
12. *Thiagarajan G., Hearanz, Cleveland F.F.* // J. Mol. Phys. 1961. V. 7. P. 154.
13. *Duncan J.L., Mills I.M.* // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. P. 523.
14. *Kattenberg H.W., Oskam A.* // J. Mol. Phys. 1974. V. 51. P. 377.
15. *Owyoung A., Esherick P., Robiette A.G., McDowell R.S.* // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 86. P. 209.
16. *Mao S.Q., Saint-Loup R., Aboumajd A., Pepage P., Berger H.* // J. Raman. Spectrosc. 1982. V. 13. P. 257.
17. *Kreiner W.A., Opferkuch R., Robiette A.G., Turner P.H.* // J. Mol. Phys. 1981. V. 85. P. 442.
18. *Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Yurchenko S.N.* // Spectrochim. Acta. 1997. V. A53. P. 329.

O.N. Ulenikov, S.N. Yurchenko. **Sextic Centrifugal Distortion Constants in the Local Mode Approach.**

Simple analytical expressions are derived for sextic centrifugal distortion coefficients of the XY_2 (C_{2v}), XY_3 (C_{3v}) and XY_4 (T_d) molecules which satisfy the conditions of the expanded local mode model. For illustration, derived formulas are applied for estimation of sextic centrifugal parameters of the H_2Se, H_2S, AsH_3, SbH_3, CH_4, SiH_4 and GeH_4 molecules.