«Оптика атмосферы и океана», **9**, N 3 (1996)

УДК 539.145.194

И.М. Олехнович, Р.Н. Толченов, О.Н. Улеников

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН МОЛЕКУЛ ZXY_3 И XY_3 СИММЕТРИИ C_{3V}

Для аксиально-симметричных молекул типа XYZ_3 и XY_3 получена в явном виде зависимость всех входящих в точный колебательно-вращательный гамильтониан величин от структурных и динамических параметров молекулы.

Для решения практически любой задачи колебательно-вращательной спектроскопии молекул важное значение имеет знание корректного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы. В общем случае для нормальной (т.е. нелинейной, содержащей колебания только малой амплитуды) молекулы такой гамильтониан хорошо известен [1–3]:

$$H/hc = \frac{1}{2}\sum_{\lambda}\omega_{\lambda}\,(p_{\lambda}^{2} + q_{\lambda}^{2}) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}\,(J_{\alpha} - G_{\alpha})\,(J_{\beta} - G_{\beta}) + \frac{h^{2}}{32\,\pi^{2}}\sum_{\alpha}\mu_{\alpha\alpha} + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu}\, q_{\lambda}\, q_{\mu}\, q_{\nu} +$$

$$+\sum_{\lambda\mu\nu\xi} k_{\lambda\mu\nu\xi}\, q_{\lambda}\, q_{\mu}\, q_{\nu}\, q_{\xi} + \dots \,. \qquad (1)$$

В уравнении (1) ω_{λ} и $k_{\lambda\cdots\nu}$ – гармонические частоты и константы ангармоничности; J_{α} и G_{α} представляют собой операторы компонент полного и колебательного углового моментов соответственно; третий член уравнения (1) – малый оператор, зависящий от колебательных координат q_{λ}, который, по сути, является малой добавкой к потенциальной функции и, как правило, не рассматривается; G_{α} и $\mu_{\alpha\alpha}$ могут быть представлены как

$$G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu}\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}\,[(\omega_{\mu}/\omega_{\lambda})^{1/2}\, q_{\lambda}\, p_{\mu} - (\omega_{\lambda}/\omega_{\mu})^{1/2}\, q_{\mu}\, p_{\lambda}]; \qquad (2)$$

$$\frac{1}{2}\mu_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\mu_{\alpha\beta}^{e} + \sum_{\alpha\beta\lambda}\mu_{\alpha\beta}^{\lambda}\, q_{\lambda} + \sum_{\alpha\beta\lambda\mu}\mu_{\alpha\beta}^{\lambda\mu}\, q_{\lambda}\, q_{\mu} + \dots\right) = B_{\alpha}^{e}\,\delta_{\alpha\beta} - \sqrt{2}\sum_{\lambda}(B_{\alpha}^{e}\, B_{\beta}^{e}/\omega_{\lambda}^{1/2})\,(8\pi^{2}c/h)^{1/2}\, a_{\lambda}^{\alpha\beta}\, q_{\lambda} +$$

$$+\frac{3}{2}\sum_{\gamma\lambda\mu}(B_{\alpha}^{e}\, B_{\beta}^{e}\, B_{\gamma}^{e}/\omega_{\lambda}^{1/2}\omega_{\mu}^{1/2})\,(8\pi^{2}c/h)\, a_{\lambda}^{\alpha\gamma}\, a_{\mu}^{\gamma\beta}\, q_{\lambda}\, q_{\mu} + \dots \,. \qquad (3)$$

В этом случае равновесные вращательные постоянные B_{α}^{e}, кориолисовы постоянные $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ и величины $a_{\lambda}^{\alpha\beta}$ зависят только от параметров равновесной конфигурации молекулы r_{Na}^{e}, которые выражаются через равновесные длины связей и углы между ними, масс ядер и констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$:

$$\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha} = \sum_{N}(l_{N\beta\lambda}\, l_{N\gamma\mu} - l_{N\gamma\lambda}\, l_{N\beta\mu}); \qquad (4)$$

$$a_{\lambda}^{\alpha\alpha} = 2\sum_{N} m_{N}^{1/2}\,(l_{N\beta\lambda}\, r_{N\beta}^{e} + l_{N\gamma\lambda}\, r_{N\gamma}^{e}); \qquad (5)$$

$$a_{\lambda}^{\alpha\beta} = -\,2\sum_{N} m_{N}^{1/2}\, l_{N\alpha\lambda}\, r_{N\beta}^{e},\ \alpha \neq \beta; \qquad (6)$$

$$B^e_\alpha = (h/8\pi^2 c\, I^e_{\alpha\alpha}) = (h/8\pi^2 c)\left\{\sum_N m_N\, [(r^e_{N\beta})^2 + (r^e_{N\gamma})^2]\right\}^{-1}. \quad (7)$$

В уравнениях (4)–(7) $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Равновесные параметры $r^e_{N\alpha}$ могут быть определены путем соотношений

$$\sum_N m_N\, r^e_{N\alpha} = 0,\ \sum_N m_N\, r^e_{N\alpha}\, r^e_{N\beta} = 0 \quad \text{при } \alpha \neq \beta. \quad (8)$$

Для определения констант $l_{N\alpha\lambda}$ должны быть использованы условия Эккарта

$$\sum_N m_N^{1/2}\, l_{N\alpha\lambda} = 0, \quad (9)$$

$$\sum_N m_N^{1/2}\, (l_{N\alpha\lambda}\, r^e_{N\beta} - l_{N\beta\lambda}\, r^e_{N\alpha}) = 0 \quad (10)$$

и условия ортогональности

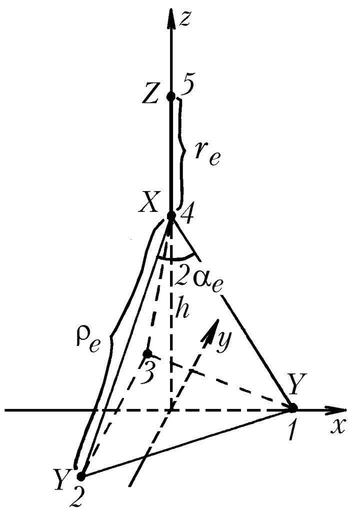
$$\sum_{Na} l_{N\alpha\lambda}\, l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}\,, \quad (11)$$

а также условия на вторые производные от потенциальной функции

$$W_{\lambda\mu} \equiv (\partial^2 V/\partial q_\lambda\, \partial q_\mu)_{q=0} = 0. \quad (12)$$

Ввиду того, что в общем случае потенциальная функция неизвестна, целесообразно использовать свойства симметрии молекулы. Тогда, если колебательные координаты q_λ и q_μ преобразуются по различным неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, соотношения (12) выполняются тождественно. Однако если q_λ и q_μ имеют одинаковую симметрию, свойства симметрии уже не могут быть использованы при получении соотношений типа (12). Как следствие величины $l_{N\alpha\lambda}$ могут быть определены только как функции некоторых произвольных параметров. Можно показать, что в общем случае число этих параметров равно числу различных пар колебательных координат одной симметрии.

Поскольку в практических приложениях необходимо знать конкретный вид всех входящих в гамильтониан параметров и, как минимум, возможные отношения между ними, в данной работе поставлена задача определить входящие в (2)–(7) параметры для обширного и интересного исследования с точки зрения анализа различных внутримолекулярных эффектов и взаимодействия класса молекул типа ZXY_3 симметрии C_{3V}.



Расположение осей и ядер молекулы ZXY_3 симметрии C_{3V}

Исходя из того, что все входящие в (2)–(7) величины так или иначе являются функциями параметров $l_{N\alpha\lambda}$ и r^e_{Na}, прежде всего необходимо определить эти последние из уравнений (8)–(11) и свойств симметрии молекулы. Решение уравнений (8) дает (расположение ядер и координатных осей см. на рисунке)

$$r^e_{4x} = r^e_{5x} = 0, \quad r^e_{1x} = -2r^e_{2x} = -2r^e_{3x} = 2\rho_e \sin\alpha_e/\sqrt{3}, \tag{13}$$

$$r^e_{4y} = r^e_{5y} = 0, \quad r^e_{1y} = 0, \quad r^e_{3y} = -r^e_{2y} = \rho_e \sin\alpha_e, \tag{14}$$

$$r^e_{4z} = \frac{3mh - M_5 r_e}{M_4 + M_5 + 3m}, \quad r^e_{5z} = \frac{M_4 r_e + 3m (r_e + h)}{M_4 + M_5 + 3m}, \tag{15}$$

$$r^e_{1z} = r^e_{2z} = r^e_{3z} = -\frac{M_4 h + M_5 (r_e + h)}{M_4 + M_5 + 3m}; \tag{16}$$

$$h = \rho_e \left\{1 - \frac{4}{3}\sin^2\alpha_e\right\}^{1/2}. \tag{17}$$

Как следствие равновесные моменты инерции I^e_a принимают вид

$$I^e_x = I^e_y = (3m + M_4 + M_5)^{-2}\ \{3m\,[M_4 h + M_5 (r_e + h)]^2 + M_4(3mh - M_5 r_e)^2 ++ M_5\,[M_4 r_e + 3m\,(r_e + h)]^2\} +$$

$$+ 2m\rho_e^2 \sin^2\alpha_e; \tag{18}$$

$$I^e_z = 4m\,\rho_e^2 \sin^2\alpha_e. \tag{19}$$

Решение уравнений (9) – (11) дает следующие соотношения для $l_{N\alpha\lambda}$-параметров:

а) для $\lambda = 1, 2, 3$ (невырожденные колебания):

$$l_{3y\lambda} = -l_{2y\lambda} = -\sqrt{3}\,l_{2x\lambda} = -\sqrt{3}\,l_{3x\lambda} = \sqrt{3}\,l_{1x\lambda}/2 = l^{(1)}_\lambda/2, \tag{20}$$

$$l_{4x\lambda} = l_{5x\lambda} = 0,$$

$$l_{4y\lambda} = l_{5y\lambda} = l_{1y\lambda} = 0, \tag{21}$$

$$l_{4z\lambda} = l^{(3)}_\lambda, \quad l_{1z\lambda} = l_{2z\lambda} = l_{3z\lambda} = l^{(2)}_\lambda, \tag{22}$$

$$l_{5z\lambda} = -\left(\frac{M_4}{M_5}\right)^{1/2} l^{(3)}_\lambda - 3\left(\frac{m}{M_5}\right)^{1/2} l^{(2)}_\lambda. \tag{23}$$

Кроме того, должны выполнятся соотношения:

$$l^{(1)}_\lambda\, l^{(1)}_\mu + 3\left(\frac{M_5 + 3m}{M_5}\right) l^{(2)}_\lambda\, l^{(2)}_\mu + \left(\frac{M_4 + M_5}{M_5}\right) l^{(3)}_\lambda\, l^{(3)}_\mu + \frac{3\sqrt{m M_4}}{M_5}\,(l^{(3)}_\lambda\, l^{(2)}_\mu + l^{(2)}_\lambda\, l^{(3)}_\mu) = \delta_{\lambda\mu}, \tag{24}$$

где $\lambda, \mu = 1, 2, 3$. Уравнения (20) – (24) определяют параметры $l_{N\alpha\lambda}$ как функции трех параметров, которые могут быть определены из условий (12);

б) для $\lambda = 4, 5, 6$ (вырожденные колебания):

$$l_{1y\lambda_1} = l_{4y\lambda_1} = l_{5y\lambda_1} = 0, \quad l_{1x\lambda_2} = l_{4x\lambda_2} = l_{5x\lambda_2} = 0, \quad l_{4z\lambda_1} = l_{5z\lambda_1} = l_{1z\lambda_2} = l_{4z\lambda_2} = l_{5z\lambda_2} = 0, \tag{25}$$

$$l_{2x\lambda_1} = l_{3x\lambda_1}, \tag{26}$$

$$l_{1y\lambda_2} = \frac{1}{3}\,(4\,l_{2x\lambda_1} - l_{1x\lambda_1}), \tag{27}$$

$$l_{2x\lambda_2} = l_{2y\lambda_1} = -l_{3y\lambda_1} = -l_{3x\lambda_2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\,(l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1}), \tag{28}$$

$$l_{3y\lambda_2} = l_{2y\lambda_2} = \frac{1}{3}\,(2\,l_{1x\lambda_1} + l_{2x\lambda_1}), \tag{29}$$

$$l_{2z\lambda_2} = -\,l_{3z\lambda_2} = \sqrt{3}\,l_{2z\lambda_1} = \sqrt{3}\,l_{3z\lambda_1} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\,l_{1z\lambda_1} = \frac{1}{2}\frac{\overset{e}{r}_{1z}}{\overset{e}{r}_{2y}}(l_{1x\lambda_1} + 2\,l_{2x\lambda_1}) + \frac{1}{2}\left(\frac{M_4}{m}\right)^{1/2}\frac{\overset{e}{r}_{4z}}{\overset{e}{r}_{2y}}\,l_{4x\lambda_1} + \frac{1}{2}\left(\frac{M_5}{m}\right)^{1/2}\frac{\overset{e}{r}_{5z}}{\overset{e}{r}_{2y}}\,l_{5x\lambda_1}\,, \tag{30}$$

$$l_{4x\lambda_1} = l_{4y\lambda_2}\,, \qquad l_{5x\lambda_1} = l_{5y\lambda_2}\,. \tag{31}$$

К соотношениям (25)–(31) следует добавить соответствующие условия ортонормированности.

Заметим, что использование соотношений (20)–(31) в общем случае приводит к довольно сложным решениям. В любом случае шесть параметров $l_{N\alpha\lambda}$ (три для невырожденных колебаний с $\lambda = 1, 2, 3$ и три для вырожденных – $\lambda = 4, 5, 6$) остаются произвольными.

Соотношения (20)–(31) можно использовать далее для определения кориолисовых $\zeta^{\alpha}_{\lambda\mu}$ и колебательно-вращательных $a^{\alpha\beta}_{\lambda}$ параметров. Можно показать, что после подстановки (20)–(31) в (4)–(6) и ряда преобразований будут справедливы следующие соотношения:

а) для $\lambda = 1, 2, 3$:

$$a^{xx}_{\lambda} = a^{yy}_{\lambda} = \sqrt{m}\,(2\rho_e \sin\alpha_e\, l^{(1)}_{\lambda} - 6\,(r_e + h)\,l^{(2)}_{\lambda}) - 2\sqrt{M_4}\,r_e\,l^{(3)}_{\lambda}, \tag{32}$$

$$a^{zz}_{\lambda} = 4\sqrt{m}\,\rho_e \sin\alpha_e\, l^{(1)}_{\lambda}; \tag{33}$$

для $\lambda = 4, 5, 6$:

$$a^{xx}_{\lambda 1} = -\,a^{yy}_{\lambda 1} = -\,a^{xy}_{\lambda 2} = -\,a^{yx}_{\lambda 2} \equiv a^{xx}_{\lambda} = \frac{4}{\sqrt{3}}\sqrt{m}\,\overset{e}{r}_{2y}\,(l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1}), \tag{34}$$

$$a^{xz}_{\lambda 1} = a^{zx}_{\lambda 1} = a^{yz}_{\lambda 2} = a^{zy}_{\lambda 2} \equiv a^{xz}_{\lambda} = -\,12\sqrt{m}\,\overset{e}{r}_{2x}\,l_{2z\lambda_1}\,; \tag{35}$$

б) для $\lambda = 1, 2, 3$ и $\mu = 4, 5, 6$:

$$\zeta^{y}_{\lambda\mu_1} = -\,\zeta^{x}_{\lambda\mu_2} = -\,\zeta^{y}_{\mu_1\lambda} = \zeta^{x}_{\mu_2\lambda} \equiv \zeta_{\lambda\mu} = l^{(1)}_{\lambda}\sqrt{3}\,l_{2z\mu_1} + l^{(2)}_{\lambda}\,\{l_{1x\mu_1} + 2\,l_{2x\mu_1} - 3\,(m/M_5)^{1/2}\,l_{5y\mu_2}\} +$$
$$+\,l^{(3)}_{\lambda}\,\{l_{4y\mu_2} - (M_4/M_5)^{1/2}\,l_{5y\mu_2}\}\,; \tag{36}$$

в) для $\lambda, \mu = 4, 5, 6$:

$$\zeta^{z}_{\lambda_1\mu_2} = -\,\zeta^{z}_{\lambda_2\mu_1} = \zeta^{z}_{\mu_1\lambda_2} = -\,\zeta^{z}_{\mu_2\lambda_1} \equiv \zeta^{(z)}_{\lambda\mu} = l_{4x\lambda_1}\,l_{4x\mu_1} + l_{5x\lambda_1}\,l_{5x\mu_1} - l_{1x\lambda_1}\,l_{1x\mu_1} + 2\,\{l_{1x\lambda_1}\,l_{2x\mu_1} + l_{2x\lambda_1}\,l_{1x\mu_1}\}\,, \tag{37}$$

$$\zeta^{x}_{\lambda_1\mu_2} = \zeta^{x}_{\lambda_2\mu_1} = -\,\zeta^{x}_{\mu_1\lambda_2} = -\,\zeta^{x}_{\mu_2\lambda_1} \equiv \zeta^{(x)}_{\lambda\mu} = \sqrt{3}\,\frac{\overset{e}{r}_{1z}}{\overset{e}{r}_{2y}}\,(l_{1x\lambda_1}\,l_{2x\mu_1} - l_{2x\lambda_1}\,l_{1x\mu_1}). \tag{38}$$

В свою очередь, соотношения (32)–(38) при подстановке в (1)–(3) позволяют без труда получить точный колебательно-вращательный гамильтониан ZXY_3 молекулы.

Отметим здесь следующее обстоятельство. Если в приведенных выше рассуждениях принять $r_e = 0$ (т.е. допустить, что положения атомов 4 и 5 совпадают), то рассмотренная выше молекула перейдет в молекулу типа XY_3 симметрии C_{3V}. При этом приведенные выше соотношения преобразуются к виду:

а) $\overset{e}{r}_{4x} = 0,\quad \overset{e}{r}_{1x} = -\,2\,\overset{e}{r}_{2x} = -\,2\,\overset{e}{r}_{3x} = r_{12}/\sqrt{3},$

$\overset{e}{r}_{4y} = 0,\quad \overset{e}{r}_{1y} = 0,\quad \overset{e}{r}_{3y} = -\,\overset{e}{r}_{2y} = r_{12}/2,$

$$\overset{e}{r}_{4z} = h\left(\frac{3m}{M + 3m}\right),\ \overset{e}{r}_{1z} = \overset{e}{r}_{2z} = \overset{e}{r}_{3z} = -\,h\left(\frac{M}{M + 3m}\right), \tag{39}$$

где $r_{12} = 2\rho_e \sin\alpha_e$; $h = \rho_e\left\{1 - \frac{4}{3}\sin^2\alpha_e\right\}^{1/2}$;

б) для $l_{N\alpha\lambda}$ ($\lambda = 1, 2$):

$$l_{3y\lambda} = -\,l_{2y\lambda} = -\sqrt{3}\;l_{2x\lambda} = -\sqrt{3}\;l_{3x\lambda} = \sqrt{3}\;l_{1x\lambda}/2 = l_\lambda^{(1)}/2,$$

$$l_{4x\lambda} = l_{4y\lambda} = l_{1y\lambda} = 0,\; l_{4z\lambda} = -\,3\sqrt{m/M}\;l_\lambda^{(2)},\; l_{1z\lambda} = l_{2z\lambda} = l_{3z\lambda} = l_\lambda^{(2)}. \tag{40}$$

Четыре параметра $l_1^{(1)}$ и $l_1^{(2)}$ в (40) должны удовлетворять трем условиям

$$l_\lambda^{(1)}\,l_\mu^{(1)} + 3\left(\frac{M+3m}{M}\right) l_\lambda^{(1)}\,l_\mu^{(1)} = \delta_{\lambda\mu}, \tag{41}$$

где $\lambda,\ \mu = 1, 2$. Равенства (40)–(41) определяют параметры $l_{N\alpha\lambda}$ ($\lambda = 1, 2$) как функции одного произвольного параметра;

в) для $l_{N\alpha\lambda s}$ ($\lambda = 3, 4,\ s = 1, 2$):

$$l_{4x\lambda_2} = l_{1x\lambda_2} = 0,\quad l_{2x\lambda_2} = -\,l_{3x\lambda_2} = \sqrt{1/3}\;(l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1}),$$

$$l_{3x\lambda_1} = l_{2x\lambda_1},\; l_{4x\lambda_1} = l_{4y\lambda_2} = -\sqrt{m/M}\;(l_{1x\lambda_1} + 2l_{2x\lambda_1}),$$

$$3l_{1y\lambda_2} = 4l_{2x\lambda_1} - l_{1x\lambda_1},\quad \sqrt{3}\;l_{2y\lambda_1} = -\sqrt{3}\;l_{3y\lambda_1}\;l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1},$$

$$l_{4y\lambda_1} = l_{1y\lambda_1} = 0,\quad 3l_{2y\lambda_2} = 3l_{3y\lambda_2} = 2l_{1x\lambda_1} + l_{2x\lambda_1},$$

$$l_{4z\lambda_1} = l_{4z\lambda_2} = l_{1z\lambda_2} = 0,$$

$$2l_{2z\lambda_1} = 2l_{3z\lambda_1} = 2l_{2z\lambda_2} = -\,2l_{3z\lambda_2} = -\sqrt{3}\;l_{1z\lambda_1} = 2h/r_{12}\;(l_{1x\lambda_1}\;2l_{2x\lambda_1}). \tag{42}$$

Подобно (40) четыре параметра $l_{1x\lambda_1}$ и $l_{2x\lambda_1}$ ($\lambda = 3, 4$) не могут быть определены из (42), однако они должны удовлетворять условиям ортогональности:

$$l_{1x\lambda_1}^2 + 2\,l_{2x\lambda_1}^2 + l_{4x\lambda_1}^2 + \frac{2}{3}\,(l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1})^2 + 6l_{2z\lambda_1}^2 = 1; \tag{43}$$

$$\sum\nolimits_{N\alpha} l_{N\alpha 31}\;l_{N\alpha 41} = 0. \tag{44}$$

В результате только один параметр останется произвольным.

Для равновесных моментов инерции, кориолисовых и колебательно-вращательных параметров имеем

а) $I_{xx}^e = I_{xx}^e = \dfrac{mM\rho_e^2}{M+3m}\left[3 + 2\sin^2\alpha_e\left(\dfrac{3m}{M} - 1\right)\right],$

$$I_{zz}^e = 4m\,\rho_e^2\sin^2\alpha_e\,; \tag{45}$$

б) для $\lambda = 1, 2$:

$$a_\lambda^{xx} = a_\lambda^{yy} = \sqrt{m}\;(r_{12}\,l_\lambda^{(1)} - 6h\;l_\lambda^{(2)}),\qquad a_\lambda^{zz} = 2\sqrt{m}\;r_{12}\;l_\lambda^{(1)} \tag{46}$$

и для $\lambda = 3, 4$:

$$a_{\lambda 1}^{xx} = -\,a_{\lambda 1}^{yy} = -\,a_{\lambda 2}^{xy} = -\,a_{\lambda 2}^{yx} \equiv a_\lambda^{xx} = -\,2\sqrt{m}\;r_{12}\;l_{2y\lambda 1}\,,$$

$$a_{\lambda 1}^{xz} = a_{\lambda 1}^{zx} = a_{\lambda 2}^{yz} = a_{\lambda 2}^{zy} \equiv a_\lambda^{xz} = +\,2\sqrt{3m}\;r_{12}\;l_{2z\lambda 1}\;;. \tag{47}$$

в) для $\lambda = 1, 2$ и $\mu = 3, 4$:

$$\zeta_{\lambda\mu 1}^y = -\,\zeta_{\lambda\mu 2}^x = -\,\zeta_{\mu 1\lambda}^y = \zeta_{\mu 2\lambda}^x \equiv \zeta_{\lambda\mu} = l_\lambda^{(1)}\sqrt{3}\;l_{2z\mu 1} + l_\lambda^{(2)}\;\{l_{1y\mu 2} + 2l_{2y\mu 2} - 3\sqrt{m/M}\;l_{4x\mu 1}\}, \tag{48}$$

для λ, μ = 3, 4:

$$\zeta^{z}_{\lambda 1\mu 2} = -\zeta^{z}_{\lambda 2\mu 1} = \zeta^{z}_{\mu 1\lambda 2} = -\zeta^{z}_{\mu 2\lambda 1} \equiv \zeta^{(z)}_{\lambda\mu} = l_{4x\lambda 1}\, l_{4x\mu 1} - l_{1x\lambda 1}\, l_{1x\mu 1} + 2\ \{l_{1x\lambda 1}\, l_{2x\mu 1} + l_{2x\lambda 1}\, l_{1x\mu 1}\}, \qquad (49)$$

$$\zeta^{x}_{3142} = -\zeta^{x}_{4231} = -\zeta^{x}_{4132} = \zeta^{x}_{3241} = \zeta^{y}_{3141} = -\zeta^{y}_{4131} = \zeta^{y}_{4232} = -\zeta^{y}_{3242} \equiv \zeta^{(x)}_{34} = (2\sqrt{3}\ h/r_{12})\ (l_{1x31}\, l_{2x41} - l_{2x31}\, l_{1x41}). \qquad (50)$$

Приведенные выше соотношения полностью определяют колебательно-вращательные гамильтонианы молекул ZXY_3 и XY_3 симметрии C_{3V}.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (пр. N 95-03-08081-а).

1. W a t s o n J . K . G . // Molec. Phys. 1968. V. 15. P. 479–490.
2. M a k u s h k i n Y u . S . a n d U l e n i k o v O . N . // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 68. P. 1–20.
3. P a p o u s e k D . a n d A l i e v M . R . Molecular Vibration-Rotation Spectra, Elsevier Sci. Publ. Corp., Amsterdam; Oxford; New York, 1982.

Томский государственный университет

Поступила в редакцию
19 июня 1995 г.

I . M . O l e k h n o v i c h , R . N . T o l c h e n o v , O . N . U l e n i k o v . **Vibration-Rotational Hamiltonian of ZXY_3 and XY_3 Molecules With C_{3V} Symmetry.**

The dependence of all values being a part of exact vibration-rotational Hamiltonian on the structural and dynamical parameters of a molecular is obtained explicitly for the axially symmetric molecules of ZXY_3 and XY_3 type.