

Г.А. Онопенко

Теория изотопозамещения для молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 19.06.2002 г.

Дан краткий обзор полученных на основе компиляции расширенного приближения локальных мод и общей теории изотопозамещения некоторых нетривиальных результатов, позволяющих связать молекулярные и(или) спектроскопические параметры различных изотопических модификаций многоатомных молекул различного типа.

Для решения многих практических задач колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения важное значение имеет информация об изотопической зависимости спектроскопических и молекулярных параметров многоатомных молекул. Необходимость исследования таких связей, в частности установление изотопических соотношений между спектроскопическими параметрами, неоднократно отмечалась многими авторами (см., например, [1, 2] и ссылки в них), поскольку это дает возможность предсказывать структуру возбужденных состояний изотопозамещенных модификаций молекул, анализировать их слабые, ранее не исследовавшиеся полосы и т.д. Настоящая статья посвящена вопросам теории изотопозамещения, которая разработана для молекул типа XH_2 и XH_3 , в частности для молекул H_2O , H_2S , PH_3 и других, представляющих интерес для задач атмосферной оптики.

Следует заметить, что разработанная ранее общая теория изотопозамещения [3] подходит в тех случаях, когда происходит замещение тяжелых ядер, т.е. $|(m'_N - m_N)/m_N| \ll 1$, или при таких замещениях легких ядер, которые не меняют симметрию молекулы. В тех же случаях, когда замещаются легкие ядра типа водорода и изменяется симметрия молекулы, результаты либо имеют чрезвычайно громоздкий вид, либо их вообще невозможно получить. Вместе с тем одними из эффективных методов спектроскопии, который оперирует как раз с молекулами, содержащими легкие ядра, являются развитый в середине 80-х гг. метод локальных мод и его модификация – расширенный метод локальных мод [4–9]. В данной статье под расширенным приближением локальных мод понимается исследование молекул, удовлетворяющих следующим трем условиям:

- 1) отношение атомных масс m_H/M_X мало;
- 2) угол между связями $X-H-X$ в равновесии близок к $\pi/2$;
- 3) в потенциальной функции не учитывается взаимодействие валентных колебаний с деформационными (параметр $f_{r\alpha}$ мал).

Еще одно весьма важное обстоятельство состоит в том, что ключевым моментом как в общей теории изотопозамещения [3], так и в расширенном методе локальных мод [4–9] является знание констант форм колебаний молекулы. Как следствие, возможность получить константы форм колебаний в рамках приближения локальных мод в простой форме для основной модификации позволяет надеяться на возможность соответствующего определения в простом

виде констант форм колебаний и для изотопозамещенных модификаций молекулы.

Итак, чтобы решить проблему установления связей между различными спектроскопическими постоянными молекул, следует вспомнить условия, которым должны удовлетворять константы форм колебаний молекулы $I_{N\alpha\lambda}$ (а следовательно, и параметры неоднозначности $\sin\gamma_i$) [10]: это условия Эккарта

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

$$\sum_N m_N^{1/2} (I_{N\alpha\lambda} r_{N\beta}^e - I_{N\beta\lambda} r_{N\alpha}^e) = 0, \quad (2)$$

условия нормировки

$$\sum_{N\alpha} I_{N\alpha\lambda} I_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad \lambda \neq \mu \quad (3)$$

и условия на вторые производные от потенциальной функции по нормальным координатам

$$W_{\lambda\mu} \equiv (\partial^2 V / \partial q_\lambda \partial q_\mu) = 0, \quad \lambda \neq \mu. \quad (4)$$

Следует заметить, что число констант форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$ как раз в точности равно числу уравнений (1)–(4), из которых они могут быть определены. Однако на практике вместо уравнений (4) обычно используются свойства симметрии молекулы, которые позволяют на основе результатов теории групп определить соотношения между $I_{N\alpha\lambda}$ -параметрами и затем последние используются в уравнениях (1)–(3). При этом основная доля левых частей уравнений (4) тождественно обращается в нуль, а общее число тождественно в нуль не обращающихся выражений (4) определяет соответствующее число $I_{N\alpha\lambda}$ -констант, которые являются эмпирическими параметрами $\sin\gamma_i$ и через которые все остальные $I_{N\alpha\lambda}$ -коэффициенты выражаются.

Подводя итог вышесказанному, можно отметить, что решение вопроса о свойствах параметров неоднозначности $\sin\gamma_i$ следует искать путем аналитического решения уравнений (4). Для самых простых ситуаций (молекулы типа XH_2 симметрии C_{2v} и XH_3 симметрии C_{3v}) исследования в этом направлении описаны в [7–9]. Для условий, удовлетворяющих приближению локальных мод, были получены простые результаты для параметров неоднозначности рассматриваемых молекул:

а) для молекул XH_2 симметрии C_{2v}

$$\sin^2\gamma = 1, \quad \gamma = \pm\left(\frac{\pi}{4} + n\frac{\pi}{2}\right), \quad \text{где } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (5)$$

б) для молекул XH_3 симметрии C_{3v}

$$\sqrt{2} \cos\gamma = \sin\gamma \quad \text{или} \quad \sqrt{2} \sin\gamma = -\cos\gamma, \quad (6)$$

$$\sqrt{2} \sin\delta = 4\cos\delta \quad \text{или} \quad \sqrt{2} \cos\delta = -4\sin\delta. \quad (7)$$

Исходя из этого, были определены чрезвычайно простые соотношения между $l_{N\alpha\lambda}$ -коэффициентами. В частности, для XH_2 (C_{2v}) молекулы было получено [7]:

$$l_{2z1} = -l_{3z1} = -l_{2x1} = -l_{3x1} = l_{2z2} = -l_{3z2} = l_{2x2} = l_{3x2} = \\ = -l_{2z3} = -l_{3z3} = l_{2x3} = -l_{3x3} = 1/2, \quad (8)$$

$$l_{N\beta\lambda} = 0 \quad \text{и} \quad l_{1\alpha\lambda} = 0. \quad (9)$$

В свою очередь, описанные выше соображения позволили получить большое количество ранее не известной в литературе информации, например, о многочисленных соотношениях между различными молекулярными и(или) спектроскопическими параметрами некоторых типов молекул, которые удовлетворяют условиям метода локальных мод [8, 9]. Упомянутый выше подход был использован для дальнейшего развития расширенного метода локальных мод, а именно для разработки теории изотопозамещения в молекулах, содержащих ядра водорода и удовлетворяющих приближению локальных мод.

Как было подчеркнуто выше, общие результаты расширенного приближения локальных мод легко получаются на основе анализа констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ молекулы. Следовательно, при изучении свойств изотопомеров молекул также нужно в первую очередь определить соответствующие параметры изотопозамещенной молекулы. Как показано в [3], в общем случае константы форм колебаний $l_{K\gamma\lambda}$ замещенной молекулы можно представить в виде

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^e \left(\frac{m_N}{m'_N}\right)^{1/2} l_{K\alpha\mu} \beta_{\lambda\mu}. \quad (10)$$

Здесь индексы N, K, L обозначают атомы молекулы; параметры, принадлежащие замещенной молекуле, помечены апострофом; индексы $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ означают x, y или z компоненты соответствующей векторной величины; λ, μ, ν нумеруют различные нормальные колебательные координаты; m_N и m'_N представляют собой соответственно массы ядер исходной и изотопозамещенной молекул. Величины $K_{\alpha\gamma}^e$ (индекс «e» соответствует равновесной ядерной конфигурации молекулы) – это элементы матрицы, определяющей поворот молекулярной системы координат при переходе от исходной модификации к изотопозамещенной. Величины $\beta_{\lambda\mu}$ – элементы матрицы, обратной к матрице $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$, где последняя определяет переход от нормальных координат исходного изотопомера к замещенному. Матричные элементы $\alpha_{\lambda\mu}$ определяются формулами [3]:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \left(\frac{m_N}{m'_N}\right) l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}, \quad (11)$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} W_{\nu} \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} W'_{\mu},$$

приводящими к вековому уравнению $\det(AW - W') = 0$, где A – матрица с элементами $A_{\lambda\nu}$; W и W' – диагональные матрицы с элементами $W_{\lambda\nu} = \omega_{\lambda}^2 \delta_{\lambda\nu}$ и $W'_{\lambda\nu} = \omega'_{\lambda}{}^2 \delta_{\lambda\nu}$ соответственно; ω_{λ} и ω'_{λ} – гармонические частоты исходной и изотопозамещенной конфигураций. Параметры $K_{\alpha\gamma}^e$ определяются из условий

$$\sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^e K_{\alpha\gamma}^e = \sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^e K_{\gamma\alpha}^e = \delta_{\beta\gamma}, \quad (12)$$

$$\sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^e K_{\beta\gamma}^e = I_{\gamma\gamma}^e K_{\alpha\gamma}^e, \quad (13)$$

где $I_{\gamma\gamma}^e$ обозначают равновесные моменты инерции изотопозамещенной молекулы, а величины $J_{\alpha\beta}^e$ определяются формулами:

$$J_{\alpha\beta}^e = \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\gamma\chi} \varepsilon_{\beta\delta\chi} J_{\gamma\delta}^e,$$

$$J_{\gamma\delta}^e = J_{\delta\gamma}^e = \sum_N m'_N r'_{N\gamma} r'_{N\delta} - \sum_K m'_K r'_{K\gamma} \sum_L m'_L r'_{L\delta} / \sum_N m'_N. \quad (14)$$

Здесь $r'_{N\alpha}$ – декартовы координаты, определяющие равновесную ядерную конфигурацию исходного изотопомера в молекулярной системе координат. Видно, что величины $K_{\alpha\gamma}^e$ могут быть также рассмотрены как собственные векторы тензора инерции $J_{\alpha\beta}^e$ с величинами $I_{\gamma\gamma}^e$ в качестве собственных значений.

Для дальнейшего анализа важно знать также изотопические соотношения между ангармоническими параметрами [3]:

$$k'_{\lambda'\mu'\nu'} = \sum_{\lambda \leq \mu \leq \nu} \sum_{(\lambda',\mu',\nu')} \left(\frac{\omega_{\lambda} \omega_{\mu} \omega_{\nu}}{\omega'_{\lambda} \omega'_{\mu} \omega'_{\nu}}\right)^{1/2} \times \\ \times k_{\lambda\mu\nu} \alpha_{\lambda\lambda'} \alpha_{\mu\mu'} \alpha_{\nu\nu'} + \\ + \left(\frac{\hbar}{2\pi c}\right)^{1/2} \sum_{\tau} \sum_{(\lambda',\mu',\nu')} \frac{\omega_{\tau}^2}{(\omega'_{\lambda} \omega'_{\mu} \omega'_{\nu})^{1/2}} \alpha_{\tau\lambda'} \alpha_{\tau\mu'}^i. \quad (15)$$

Все величины в уравнении (15), кроме $\alpha_{\mu'\nu'}^i$, определены выше, $k_{\lambda\dots\mu}$ -параметры представляют собой ангармонические силовые постоянные, соответствующие безразмерным нормальным координатам. Величины $\alpha_{\mu'\nu'}^i$ также известны, но выражаются как довольно сложные функции от молекулярных параметров, и здесь нет надобности приводить их (соответствующие формулы могут быть найдены в работах [2, 3]). Знаки $\sum_{\lambda',\mu',\nu'}$ и $\sum_{\lambda',\mu',\nu'}^i$ обозначают суммирование по всем перестановкам различных индексов из набора $\lambda' \mu' \nu'$ (в этом случае для индексов, не разделенных запятой, должно выполняться условие $\mu' \leq \nu'$).

Изотопозамещение $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$

Рассмотрим далее получение изотопических соотношений между различными параметрами молекулы в случае замещения $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$. Как было отмечено выше, первым шагом при исследовании изотопозамещенных молекул является определение констант форм колебаний $I'_{N\alpha\lambda}$. В отличие от исходной молекулы, для которой главным было определить параметр неоднозначности $\sin\gamma_i$, в случае изотопозамещенной молекулы нет необходимости проводить подобный анализ (представляющий сам по себе довольно сложную задачу), поскольку выражение (10) позволяет получить $I'_{N\alpha\lambda}$ -параметры изотопозамещенной модификации непосредственно из уже известных констант форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$ основной модификации молекулы. В случае плоской молекулы XH_2 симметрии C_{2v} как для строгого, так и для расширенного приближения локальных мод константы форм колебаний имеют весьма простой вид (8), (9).

Для использования выражения (10) необходимо также знать коэффициенты $\beta_{\lambda\mu}$. В свою очередь, для их определения прежде всего надо решить систему уравнений (11), т.е. определить гармонические частоты ω'_λ изотопозамещенной молекулы, а также коэффициенты $\alpha_{\lambda\mu}$ из гармонических частот и констант форм колебаний основной модификации. В рамках модели локальных мод гармонические частоты ω_1 и ω_3 исходной молекулы удовлетворяют соотношениям $\omega_1 = \omega_3 \equiv \omega$ [7]. Примем также, что атом H, замещаемый на D, имеет номер 2 (т.е. $m'_1 = M$; $m'_2 = 2m$; $m'_3 = m$; $M \equiv M_X$, $m \equiv m_H$). Решение уравнений (11) приводит к следующим результатам:

$$\omega'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega, \quad \omega'_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \omega_2, \quad \omega'_3 = \omega \quad (16)$$

для гармонических частот и

$$\alpha_{11} = -\alpha_{31} = \pm \frac{1}{2}, \quad \alpha_{33} = \alpha_{13} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{32} = 0, \quad \alpha_{22} = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (17)$$

для матрицы $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$. В свою очередь, коэффициенты $\beta_{\lambda\mu}$ определяются как

$$\beta_{11} = -\beta_{13} = \pm 1, \quad \beta_{33} = \beta_{31} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\beta_{12} = \beta_{21} = \beta_{23} = \beta_{32} = 0, \quad \beta_{22} = \pm \frac{2}{\sqrt{3}}. \quad (18)$$

Что касается величин $K_{\alpha\beta}^e$, получаемых при решении уравнений (12)–(14), то нетрудно показать, что матрица $\{K_{\alpha\beta}^e\}$ в силу свойств симметрии рассматриваемого типа молекул имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos \chi & 0 & \sin \chi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \chi & 0 & \cos \chi \end{pmatrix}, \quad (19)$$

где $\text{ctg} 2\chi = -4m/M$. Следует отметить, что, несмотря на присутствие множителя «4» в выражении для $\text{ctg} 2\chi$, угол 2χ близок к $-\pi/2$, если выполняется условие $m/M \ll 1$. Таким образом, для элементов матрицы $\{K_{\alpha\beta}^e\}$ имеем следующие ненулевые значения:

$$K_{xx}^e = -K_{xz}^e = K_{zx}^e = K_{zz}^e = 1/\sqrt{2}; \quad K_{yy}^e = 1. \quad (20)$$

При этих условиях решение уравнений (12) приводит к следующим величинам равновесных моментов инерции для изотопозамещенной молекулы:

$$I_{xx}^e = 2I_e; \quad I_{yy}^e = 3I_e; \quad I_{zz}^e = I_e, \quad (21)$$

где $I^e = m\rho_e^2 = I_{zz}^e = I_{xx}^e = 1/2I_{yy}^e$ обозначены равновесные моменты инерции для исходной молекулы; ρ_e – равновесная длина связей. Эти величины, в свою очередь, приводят к следующим значениям равновесных вращательных постоянных B_{α}^e :

$$2B_x^e = B_e; \quad 3B_y^e = B_e; \quad 2B_z^e = B_e. \quad (22)$$

Окончательно после подстановки уравнений (8), (18) и (20) в (10) получаем значения для констант форм колебаний $I'_{N\alpha\lambda}$ изотопозамещенной молекулы

$$I'_{2z1} = -1, \quad I'_{3x3} = 1,$$

$$I'_{2x2} = -1/\sqrt{3}, \quad I'_{3z2} = \sqrt{2}/\sqrt{3}. \quad (23)$$

Остальные коэффициенты $I'_{N\alpha\lambda}$, что весьма важно, обращаются в нуль.

Знание параметров $I'_{N\alpha\lambda}$ позволяет получить простые выражения для кориолисовых $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ и колебательно-вращательных $a_{\lambda}^{\alpha\beta}$ постоянных, определяющих в конечном итоге различные спектроскопические параметры. В частности, выражения для $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ в общем случае имеют вид [2]:

$$\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N I'_{N\beta\lambda} I'_{N\gamma\mu}, \quad (24)$$

но становятся чрезвычайно простыми при подстановке значений (23):

$$\zeta_{12}^y = 1/\sqrt{3}, \quad \zeta_{23}^y = \sqrt{2}/\sqrt{3}. \quad (25)$$

Аналогично, при подстановке значений для констант форм колебаний в общие уравнения для колебательно-вращательных параметров $a_{\lambda}^{\alpha\beta}$ [2]:

$$a_{\lambda}^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\gamma\chi} \varepsilon_{\beta\delta\chi} \sum_N m_N'^{1/2} r_{N\gamma}^{\alpha} I'_{N\delta\lambda}, \quad (26)$$

получаем следующие простые результаты:

$$a_1^{\alpha\alpha} = a_1^{\beta\beta} = 2\sqrt{2} I_e^{1/2}, \quad a_2^{\alpha\alpha} = a_2^{\beta\beta} = -(2\sqrt{2}/\sqrt{3}) I_e^{1/2},$$

$$a_3^{\beta\beta} = a_3^{\alpha\alpha} = 2 I_e^{1/2}. \quad (27)$$

Ненулевые значения равновесных координат атомов $r_{N\alpha}^{e'}$ изотопозамещенной молекулы при этом имеют вид

$$r_{2z}^{e'} = r_{3x}^{e'} = \rho_e, \quad (28)$$

что, в свою очередь, следует из изотопических соотношений [3]:

$$r_{N\gamma}^{e'} = \sum_{\beta} K_{\beta\gamma}^0 \left\{ r_{N\beta}^{e'} - \frac{\sum_K (m'_K - m_K) r_{K\beta}^{e'}}{\sum_L m'_L} \right\}, \quad (29)$$

где $r_{N\gamma}^{e'}$ обозначают равновесные атомные координаты исходной молекулы XH_2 .

Хорошо известно, что параметры эффективного гамильтониана могут быть выражены как функции фундаментальных характеристик молекулы. Поскольку последние, с помощью приведенных выше изотопических соотношений, найдены, далее не представляет большой трудности определить спектроскопические постоянные для изотопозамещенной молекулы в виде функций фундаментальных параметров молекулы. Последующее сравнение их с аналогичными формулами для основной модификации и между собой дает возможность получить различные соотношения между спектроскопическими параметрами основной и изотопозамещенной модификаций.

Вплоть до членов порядка κ^4 по отношению к колебательным энергиям эффективные вращательные постоянные $B_{\beta}^{v'}$ определяются выражением [11]:

$$B_{\beta}^{v'} = B_{\beta}^{e'} - \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\beta} \left(\nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (30)$$

где ν – набор колебательных квантовых чисел, а $B_{\beta}^{e'}$ определены выше в (22).

Колебательно-вращательные спектроскопические постоянные α_{λ}^{β} могут быть получены из общей формулы для молекул типа асимметричного волчка [11]. В отсутствие резонансов выражение для α_{λ}^{β} имеет вид

$$-\alpha_k^{\beta} = \frac{2(B_{\beta}^e)^2}{\omega_k} \left\{ \frac{3}{4} \sum_{\gamma} \frac{(a_k^{\beta\gamma})^2}{I_{\gamma}^e} + 6\pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} k_{kkk} a_l^{\beta\beta} \frac{1}{\omega_k^{1/2}} + 2\pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_l k_{kkk} a_l^{\beta\beta} \frac{\omega_k}{\omega_l^{3/2}} + \sum_l (\zeta_{kl}^{\beta})^2 \frac{3\omega_k^2 + \omega_l^2}{\omega_k^2 - \omega_l^2} \right\}. \quad (31)$$

При наличии резонанса типа Ферми [11, 12], возникающего между колебательными состояниями l и k ($\omega_l \approx 2\omega_k$), из формулы (31) следует исключить соответствующее слагаемое с k_{kkk} .

В результате появляется возможность определить целый ряд чрезвычайно простых ранее не известных изотопических соотношений между параметрами α_{λ}^{β} , описывающими взаимодействия колебания с вращениями:

$$\alpha_3^z = \alpha_3^x + \alpha_3^y; \quad \alpha_1^z = \alpha_3^x = 0; \quad \alpha_1^x = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\alpha_1^x + \alpha_1^y);$$

$$\frac{9\sqrt{2}}{8} \alpha_1^y = \alpha_1^y - \frac{B_e^2}{\omega} \frac{2\theta^2}{2-3\theta^2};$$

$$\frac{9}{4} \alpha_3^y = \alpha_3^y - \frac{B_e^2}{\omega} \left\{ \frac{4\theta^2}{4-3\theta^2} - \frac{2\theta^2}{1-\theta^2} \right\};$$

$$\alpha_2^x = \frac{1}{12\sqrt{3}} \frac{7-3\theta^2}{2-\theta^2} (\alpha_2^x + \alpha_2^y); \quad (32)$$

$$\alpha_2^z = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{5-3\theta^2}{2-\theta^2} (\alpha_2^x + \alpha_2^y);$$

$$\alpha_2^y = \alpha_2^y \frac{4}{9\sqrt{3}} \frac{1-\theta^2}{(2-3\theta^2)(4-3\theta^2)} \left\{ 9(3-\theta^2) - \frac{41}{3-\theta^2} \right\}.$$

В уравнениях (32) θ – известный параметр основной модификации молекулы XH_2 . С одной стороны, параметр θ может быть вычислен исходя из соотношения гармонических частот ω_1 и ω_2 (в этом случае ω берется как среднее значение частот ω_1 и ω_3 , $\theta = \omega/\omega_2$), а с другой стороны, его можно рассматривать как полуэмпирический параметр, определяемый из значений постоянных центробежного искажения.

В общем выражение для параметров α_{λ}^{β} , помимо $\alpha_{\lambda}^{\alpha\beta}$, $B_{\beta}^{e'}$, $\omega_{\lambda}^{\prime}$ и ζ_{kl}^{β} , входят также кубические ангармонические постоянные $k'_{\lambda\mu\nu}$, связанные с соответствующими параметрами $k_{\lambda\mu\nu}$ исходной молекулы XH_2 (15). Что касается последней, здесь была использована наиболее простая модель [7], в которой остаются ненулевыми только постоянные k_{111} , k_{133} и k_{122} исходной молекулы. При этом предположении ненулевые $k'_{\lambda\mu\nu}$ -параметры, определяемые в общем случае уравнениями (15), приводятся к следующему виду:

$$k'_{111} = \frac{k_{111}}{4\sqrt{2}}; \quad k'_{333} = \sqrt{2} k_{111};$$

$$k'_{122} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{3}}{9} \frac{1-3\theta^2}{1-2\theta^2} k_{122};$$

$$k'_{322} = \frac{2\sqrt{6}}{9} \frac{2-3\theta^2}{1-2\theta^2} k_{122}. \quad (33)$$

Эти выражения использованы при получении соотношений (32). Как показано в [7], $k'_{122} = (B_e^e \omega)^{1/2}/2\theta \times (1-2\theta^2)$, а величина k_{111} остается параметром, определяемым из значений колебательно-вращательных постоянных $\alpha_{\lambda}^{\alpha\beta}$ исходной молекулы.

Представленные в (32) соотношения, с одной стороны, связывают α' -параметры молекулы типа ХНД между собой и, с другой стороны, показывают связь α -параметров исходной XH_2 и изотопозамещенной ХНД модификаций, позволяя тем самым оценить спектроскопические постоянные замещенной молекулы из соответствующих параметров исходной. В качестве иллюстрации их корректности в колонке 2 табл. 1 приведены вычисленные с помощью формул (32) значения α' -параметров для молекулы HDS. При расчетах были использованы значения α_{λ}^{β} -параметров молекулы H_2S из работы [7] (они представлены в колонке 4). Значение $\omega = 2727,6 \text{ см}^{-1}$ было определено как среднее величин ω_1 и ω_3 , которые приведены в работе [13]; параметр $\theta = 0,4411$ был взят из работы [7]; параметр

$B^e = 9,444 \text{ см}^{-1}$ вычислен по формуле $B^e = h/8\pi^2 c m \rho_e^2$, где значение $\rho_e = 1,336 \text{ \AA}$ также было взято из работы [13]. В колонке 3 табл. 1 представлены «экспериментальные» (т.е. полученные из экспериментальных данных [14]) параметры α_λ^{β} молекулы HDS. В колонках 5–7 приведены соответствующие величины для молекул HDSe и H₂Se. Значения параметров $\theta = 0,4276$ и $B^e = 7,727 \text{ см}^{-1}$ были взяты из [7]. Параметры α_1^β и α_3^β в колонке 6 определены на основе обработки экспериментальных данных, анализ которых представлен в работе [15] (ν_1 и ν_3 HDSe), а коэффициенты α_2^β взяты из работы [16]. Как можно видеть из сравнения колонок 2 и 3, 5 и 6, результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

С помощью простых соотношений для $a_\lambda^{\alpha\beta}$ -параметров (27) можно получить интересные и полезные для приложений соотношения между квартичными постоянными центробежного искажения. Последние являются коэффициентами $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ при операторах $J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta$ в эффективном вращательном гамильтониане [17]. Хорошо известно [11], что $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ можно записать в форме

$$\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_\lambda \frac{\mu_{\alpha\beta}^{\lambda} \mu_{\gamma\delta}^{\lambda}}{\omega_\lambda^{\prime}}, \quad (34)$$

где

$$\mu_{\alpha\beta}^{\lambda} = 2\sqrt{2} \left(\frac{4\pi c}{\hbar} \right)^{1/2} \frac{B_\alpha^e B_\beta^e e}{\omega_\lambda^{\prime}} a_\lambda^{\alpha\beta}. \quad (35)$$

Подставив (35) в (34) и учитывая найденные соотношения между входящими в эти выражения параметрами, получаем следующие не равные нулю значения для $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$:

$$\begin{aligned} \tau'_{xxxx} &= -4 \frac{B_e^3}{\omega^2}, \quad \tau'_{yyyy} = -\frac{16}{9} \frac{B_e^3}{\omega^2}, \\ \tau'_{yyyy} &= -\frac{80}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2}, \quad \tau'_{yyzz} = -\frac{4}{9} \frac{B_e^3}{\omega^2}, \\ \tau'_{zzzz} &= -16 \frac{B_e^3}{\omega^2}, \quad \tau'_{zzxz} = -\frac{32}{9} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Т а б л и ц а 1

Колебательно-вращательные параметры α_λ^β молекул HDS и HDSe, см⁻¹

Параметр	HDS _{расчет}	HDS _{эксп.} ^a	H ₂ S [7]	HDSe _{расчет}	HDSe _{эксп.} ^b	H ₂ Se [33]
α_1^-	0,0000	0,0106	0,1596	0,0000	0,0037	0,1158
α_1^x	0,1002	0,1026	0,1237	0,0794	0,0794	0,1086
α_1^y	0,0382	0,0393	0,0698	0,0318	0,0313	0,0568
α_2^-	-0,2675	-0,2752	-0,3619	-0,1949	-0,2030	-0,2413
α_2^x	-0,0972	-0,0924	-0,2063	-0,0706	-0,0720	-0,1721
α_2^y	0,0281	0,0345	0,0619	0,0208	0,0252	0,0461
α_3^-	0,2967	0,2875	0,2178	0,2284	0,2247	0,1565
α_3^x	0,0000	-0,0003	0,0789	0,0000	0,0003	0,0719
α_3^y	0,0279	0,0292	0,0544	0,0210	0,0233	0,0416

^a Величины рассчитаны по данным работ [14, 19].

^b α_1^β и α_3^β рассчитаны на основе данных работы [15], α_2^β – по данным работы [16].

Как известно [11], уотсоновский гамильтониан может быть записан различными способами, используя метод контактных преобразований. Запишем вращательный гамильтониан в цилиндрической форме:

$$\begin{aligned} H_{rot} = & \{ \tilde{B}_{200} J^2 + \tilde{B}_{020} J_z^2 + \tilde{T}_{400} (J^2)^2 + \tilde{T}_{220} J^2 J_z^2 + \tilde{T}_{040} J_z^4 \} + \\ & + \frac{1}{2} [(\tilde{B}_{002} + \tilde{T}_{202} J^2 + \tilde{T}_{022} J_z^2), (J_+^2 + J_-^2)]_+ + \tilde{T}_{004} (J_+^4 + J_-^4). \end{aligned} \quad (37)$$

В выражении (37) $[A, B]_+ = AB + BA$ – антикоммутатор; J^2 – квадрат оператора полного углового момента и $J_\pm = J_x \pm iJ_y$. Индексы при коэффициентах означают степень операторов J^2 , J_z^2 и J_\pm^2 соответственно. Связь параметров \tilde{B} и \tilde{T} с фундаментальными молекулярными постоянными и

параметром преобразования гамильтониана можно найти в [11]. Так называемая редукция асимметричного волчка (или *A*-редукция), проведенная Уотсоном [18], основана на удалении из выражения (37) последнего слагаемого, содержащего матричные элементы с $|\Delta k| > 2$:

$$\begin{aligned} H_{rot}^{(A)} = & \sum_\alpha B_\alpha^{(A)} J_\alpha^2 - \Delta_J (J^2)^2 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - \\ & - \frac{1}{2} [(\delta_J J^2 + \delta_K J_z^2), (J_+^2 + J_-^2)]_+ + \dots \end{aligned} \quad (38)$$

В свою очередь, параметры $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ из соотношения (36) могут быть использованы для получения выражений для констант центробежного искажения Δ'_J , Δ'_{JK} , Δ'_K , δ'_J и δ'_K [11–18], входящих в редуцированный вращательный гамильтониан (38). В этом случае можно получить:

а) соотношения, определяющие параметры $\Delta'_J, \Delta'_{JK}, \Delta'_K, \delta'_J$ и δ'_K молекулы ХНД как функции от B_e^3, ω и θ исходной молекулы ХН₂:

$$\Delta'_J = \frac{B_e^3}{\omega} \frac{5}{8}; \quad \Delta'_{JK} = -\frac{B_e^3}{\omega^2} \left\{ \frac{95}{72} - \frac{16}{9} \theta^{-2} \right\};$$

$$\Delta'_K = \frac{B_e^3}{\omega^2} \left\{ \frac{55}{12} - \frac{16}{9} \theta^{-2} \right\};$$

$$\delta'_J = \frac{B_e^3}{\omega^2} \frac{3}{16}; \quad \delta'_K = \frac{B_e^3}{\omega^2} \left\{ \frac{7}{18} + \frac{8}{9} \theta^{-2} \right\}; \quad (39)$$

б) прямые соотношения между параметрами центробежного искажения молекулы ХНД:

$$3\Delta'_J = 10\delta'_J, \quad (40)$$

$$2\delta'_K - \Delta'_{JK} = \frac{151}{45} \Delta'_J = \frac{302}{27} \delta'_J, \quad (41)$$

$$2\delta'_K + \Delta'_K = \frac{128}{15} \Delta'_J = \frac{256}{9} \delta'_J. \quad (42)$$

Чтобы проиллюстрировать корректность полученных соотношений (39), в колонке 2 табл. 2 приведены результаты теоретического предсказания для молекулы НДС. Исходные значения для постоянных B_e^3, ω и θ были взяты те же, что и для табл. 1, а величины для параметров центробежного искажения молекулы Н₂S – из работы [19] (они представлены в

четвертой колонке табл. 2). В третьей колонке для сравнения приведены экспериментальные значения параметров молекулы НДС из работы [14].

В колонках 5–7 табл. 2 воспроизведены параметры центробежного искажения для молекул НДSe. При этом экспериментальные значения были взяты из работы [20].

Как можно видеть, результаты расчета для молекул НДС и НДSe во многих случаях отличаются от соответствующих экспериментальных данных (см. колонки 2 и 3, 5 и 6). Однако следует помнить, что в данном случае центробежные параметры, представленные в колонках 2 и 5, были рассчитаны только на основе информации об основных модификациях рассматриваемых молекул Н₂S и Н₂Se, и с этой точки зрения можно считать полученные результаты удовлетворительными. Следовательно, стоит ожидать, что соотношения (39) позволят предсказывать величины, которые могут быть использованы в качестве параметров начального приближения при исследовании реальных спектров и для других объектов подобного типа. В частности, значения α_λ^{β} были использованы для расчета синтетического спектра ряда полос молекул НДSe и НДС [15, 30, 31].

Что касается соотношений между параметрами центробежного искажения (расчеты приведены для основного колебательного состояния) молекулы НДС, экспериментальные данные из работы [14] позволяют получить следующие численные значения для выражений (40)–(42): 2,62 см⁻¹ для левой части (40) и 2,84 см⁻¹ для правой; 3,41 см⁻¹ для левой части (41), 2,92 и 3,18 см⁻¹ для средней и правой частей; 9,20, 7,42 и 8,09 см⁻¹ для левой, средней и правой частей (42).

Т а б л и ц а 2

Параметры центробежного искажения основного колебательного состояния молекул НДС и НДSe, см⁻¹

Параметр	НДС _{расчет}	НДС _{эксп.}	Н ₂ S [19]	НДSe _{расчет}	НДSe _{эксп.}	Н ₂ Se [33]
$\Delta'_J \cdot 10^4$	0,71	0,87	6,53	0,48	0,57	5,29
$\Delta'_{JK} \cdot 10^4$	8,85	9,56	-22,8	6,49	7,43	-18,49
$\Delta'_K \cdot 10^4$	-5,16	-3,77	37,03	-3,97	-4,08	26,37
$\delta'_J \cdot 10^4$	0,21	0,28	2,96	0,15	0,18	2,43
$\delta'_K \cdot 10^4$	5,61	6,49	-1,33	4,05	4,76	-1,83

Прежде чем приступить к обсуждению ангармонических параметров $x_{\lambda\mu}$ и резонансных параметров F и D (типа Ферми и Дарлинг–Деннисона соответственно), остановимся на постоянных ангармоничности четвертого порядка. Всего шесть параметров из входящих в потенциальную функцию для молекулы типа ХН₂ ($k_{1111}, k_{1133}, k_{3333}, k_{1122}, k_{1223}$ и k_{2233}) не равны нулю в рамках модели расширенного приближения локальных мод (подробнее см. работу [7]). В этом случае общие формулы [3] приводят к следующим ненулевым значениям параметров $k'_{\lambda\mu\nu\chi}$ для молекулы ХНД:

$$k'_{1111} = k_{1111}, \quad k'_{1133} = 0, \quad k'_{2233} = \frac{8\sqrt{3}}{9} k_{2233},$$

$$k'_{2222} = \frac{2}{9} k_{2222} \frac{17 - 36\theta^2}{3 - 8\theta^2}, \quad k'_{1223} = \frac{\sqrt{8}}{3\sqrt{3}} B_e \theta,$$

$$k'_{122} = \frac{\sqrt{6}}{9} k_{1222} + \frac{5\sqrt{6}}{36} B_e \theta, \quad k'_{333} = 2k_{1111}. \quad (43)$$

В общем виде ангармонические постоянные для молекулы типа асимметричного волчка имеют следующий вид [2]:

$$x_{kk} = \varphi_{kkkk} / 16 - \sum_m \varphi_{kkm}^2 / (8\omega_m) -$$

$$- \sum_m \varphi_{kkm}^2 [(2\omega_k + \omega_m)^{-1} - (2\omega_k - \omega_m)^{-1}] / 32,$$

$$x_{kl} = \varphi_{kkll} / 4 - \sum_m \varphi_{kkm} \varphi_{mll} / (4\omega_m) -$$

$$- \sum_m \varphi_{klm}^2 [(\omega_k + \omega_l + \omega_m)^{-1} + (\omega_k - \omega_l + \omega_m)^{-1} +$$

$$+ (-\omega_k + \omega_l + \omega_m)^{-1} - (\omega_k + \omega_l - \omega_m)^{-1}] / 8 +$$

$$+ \sum_\alpha B_\alpha^e (\zeta_{kl}^\alpha)^2 [(\omega_k / \omega_l) + (\omega_l / \omega_k)]. \quad (44)$$

Здесь $\phi_{\lambda\lambda\lambda} = 6k_{\lambda\lambda\lambda}$; $\phi_{\lambda\mu\mu} = 2k_{\lambda\mu\mu}$, $\lambda \neq \mu$; $\phi_{\lambda\mu\nu} = k_{\lambda\mu\nu}$, $\lambda \neq \mu \neq \nu$. В выражении (44) в явном виде выделены слабые, которые становятся экстремально большими в случае резонанса Ферми $\omega_m \approx 2\omega_k$ или резонанса типа $\omega_m \approx \omega_k + \omega_l$. При учете таких резонансов соответствующие слабые следует исключить из формул (44).

Используя затем соотношения (15), (33) и (43) в общих формулах (44) для ангармонических параметров $x_{\lambda\mu}$ и параметров резонансного взаимодействия Ферми $F_{\mu\mu}$, получим:

$$x'_{11} = \frac{1}{2}x'_{33} = x_{11}, \quad x'_{13} = 0,$$

$$x'_{22} = \frac{2}{9} \frac{(17 - 36\theta^2)}{(3 - 8\theta^2)} x_{22} + \tau_{22}(\theta),$$

$$x'_{12} = \frac{2}{3\sqrt{6}} x_{12} + \tau_{12}(\theta), \quad x'_{23} = \frac{8}{3\sqrt{3}} x_{23} + \tau_{23}(\theta),$$

$$F_{\mu\mu} = \frac{1}{2\sqrt{2}} k'_{\lambda\mu\mu}. \quad (46)$$

В выражениях (45) обозначено:

$$\begin{aligned} \tau_{22}(\theta) &= \frac{B_e}{72\theta^2} \left\{ \frac{(17 - 36\theta^2)(1 - 2\theta^2)^2}{1 - 4\theta^2} - \right. \\ &\quad \left. - 4 \frac{(1 - 2\theta^2)(2 - 3\theta^2)^2}{1 - 3\theta^2} - \frac{(1 - 4\theta^2)(1 - 3\theta^2)^2}{1 - 6\theta^2} \right\}; \\ \tau_{12}(\theta) &= -\frac{1}{6\sqrt{6}} \frac{\omega\theta}{B_e} \alpha_3^2 + \frac{2}{3\sqrt{6}} \frac{B_e}{\theta} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{3} + \theta^2 - \frac{(1 - 2\theta^2)^2}{2(1 - 4\theta^2)} + \frac{(1 - 3\theta^2)^2}{6(1 - 6\theta^2)} \right\}; \\ \tau_{23}(\theta) &= \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\omega\theta}{B_e} \alpha_3^2 + \frac{2}{9\sqrt{3}} \frac{B_e}{\theta} \left\{ \frac{(2 - 3\theta^2)^2}{1 - 3\theta^2} - 4 \right\}. \end{aligned} \quad (47)$$

Что касается резонансного взаимодействия Дарлингга–Деннисона, то оно в рассматриваемых типах молекул является слабым из-за большого значения абсолютной величины разности частот $\omega_\lambda - \omega_\mu$. Следует отметить, что в отличие от основной молекулы XH_2 , в которой обе валентные моды q_1 и q_3 характеризуются тем, что движения атомов 2 и 3 происходят одновременно (константы форм колебаний для этих атомов ненулевые и близки по величине), в замещенной молекуле XHD при колебании q'_1 происходит возбуждение только связи 1—2, а при q'_3 — только связи 1—3. Как следствие, для молекулы XH_2 возбуждение одной из двух валентных мод обязательно приводит к возбуждению второй. В частности, это следует из того, что x_{13} и F_{D-D} велики по абсолютному значению. В случае же молекулы XHD имеем $x'_{13} = 0$ и слабый резонанс Дарлингга–Деннисона. Все вышесказанное позволяет сделать заключение, что в этом случае возбуждение одной из колебательных валентных мод приводит к очень слабому (нулевому в приближении локальных мод) возбуждению дру-

гой. Возбуждение одной из валентных мод может быть достигнуто только благодаря связи обеих с деформационным колебанием, что следует из присутствия параметров x'_{12} и x'_{13} , не равных нулю в выражениях (45).

В колонке 2 табл. 3 представлены величины параметров для молекулы HDS , вычисленных на основе соотношений (45). Исходные значения x -параметров молекулы H_2S были взяты из работы [13] (для удобства они представлены в колонке 4). Колонка 3 показывает соответствующие *ab initio* величины из [21]. При сравнении колонок 2 и 3 видно удовлетворительное совпадение результатов.

Таблица 3

Параметры ангармоничности молекулы HDS , см^{-1}			
Параметр	$\text{HDS}_{\text{расчет}}$	$\text{HDS}_{\text{ab initio}}$ [21]	H_2S [13]
x_{11}	-25,1	-28,6	-25,09
x_{22}	-5,2	-4,8	-5,72
x_{33}	-50,2	-55,5	-24,00
x_{12}	-10,1	-11,7	-19,69
x_{13}	0,0	-1,3	-94,68
x_{23}	-24,9	-21,8	-21,09

Изотопозамещение $\text{XH}_3 \rightarrow \text{XH}_2\text{D}$ и $\text{XH}_3 \rightarrow \text{XHD}_2$

Используя ту же самую процедуру, описанную выше для замещения $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$, можно получить молекулярные параметры изотопомеров XH_2D (C_s) и XHD_2 (C_{3v}) как функций от параметров исходной молекулы XH_3 (C_{3v}). В данном случае параллельно рассматриваются обе изотопозамещенные модификации молекулы XH_3 .

Равновесные конфигурации для основной и ее двух изотопических модификаций приведены в табл. 4, причем для молекулы XHD_2 осуществлен дополнительный поворот относительно оси $x = y = z$ на угол $\pi/3$ или, иными словами, произведена циклическая перестановка индексов $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ с целью направить ось OZ вдоль наименьшего момента инерции (в обоих случаях имеем квазисимметричный волчок).

Таблица 4

Параметры равновесной конфигурации пирамидальной четырехатомной молекулы в приближении локальных мод ^a			
Параметр	XH_3	XH_2D	XHD_2
r_{1x}^e	$\rho_e \sqrt{2/\sqrt{3}}$	0	0
r_{1y}^e	0	0	0
r_{1z}^e	$-\rho_e/\sqrt{3}$	$-\rho_e$	ρ_e
r_{2x}^e	$-\rho_e/\sqrt{6}$	$-\rho_e/\sqrt{2}$	$-\rho_e/\sqrt{2}$
r_{2y}^e	$-\rho_e/\sqrt{2}$	$-\rho_e/\sqrt{2}$	$-\rho_e/\sqrt{2}$
r_{2z}^e	$-\rho_e/\sqrt{3}$	0	0
r_{3x}^e	$-\rho_e/\sqrt{6}$	$-\rho_e/\sqrt{2}$	$\rho_e/\sqrt{2}$
r_{3y}^e	$\rho_e/\sqrt{2}$	$\rho_e/\sqrt{2}$	$-\rho_e/\sqrt{2}$
r_{3z}^e	$-\rho_e/\sqrt{3}$	0	0

^a $r_{3z}^e = 0$ вследствие $m/M = 0$.

Равновесные вращательные параметры B_β^e определяются в этом случае следующими выражениями:

а) для XH_2D

$$B_x^e = B_y^e = \frac{2}{3} B_e; \quad B_z^e = B_e; \quad (48)$$

б) для XHD_2

$$B_x^e = B_y^e = \frac{2}{3} B_e; \quad 2B_z^e = B_e, \quad (49)$$

где B_e – равновесная вращательная постоянная молекулы XH_3 в приближении локальных мод и $B_x^e = B_y^e = B_z^e = B_e$.

Рассмотрим колебательно-вращательные параметры α_{λ}^{β} . Общее выражение для них в случае молекулы типа асимметричного волчка дается формулой (31). Не представляет труда найти величины, входящие в эти уравнения. Действительно, параметры B_{β}^e представлены в выражениях (48), (49). Гармонические частоты определя-

ются из соотношений (11). Используя исходную информацию, а именно $\omega_1 = \omega_3 = \omega$, $\omega_2 = \omega_4 = \omega\theta$ ($I_{N\alpha\lambda s}$ -параметры молекулы XH_3 приведены в табл. 5), получаем:

а) для молекулы XH_2D

$$\omega'_1 = \omega'_5 = \sqrt{2} \omega'_2 = \omega, \quad \sqrt{3}/2 \omega'_3 = \omega'_4 = \omega'_6 = \sqrt{3}/2 \omega\theta; \quad (50)$$

б) для молекулы типа XHD_2 :

$$\omega'_1 = \omega'_5 = \sqrt{2} \omega'_2 = \sqrt{2} \omega'_3 = \omega, \quad \sqrt{2} \omega'_4 = \omega'_6 = \sqrt{3}/2 \omega\theta. \quad (51)$$

Соответствующие константы форм колебаний представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 5

Константы форм колебаний $I_{N\alpha\lambda s}$ молекулы типа XY_3 в строгом приближении локальных мод

N	α	λ	s	$I_{N\alpha\lambda s}$	N	α	λ	s	$I_{N\alpha\lambda s}$	N	α	λ	s	$I_{N\alpha\lambda s}$
1	x	1		$-(2)^{1/2}/3$	1	x	2		1/3	1	x	3	1	2/3
2	x	1		$-(2)^{1/2}/6$	2	x	2		-1/6	2	x	3	1	1/6
3	x	1		$-(2)^{1/2}/6$	3	x	2		-1/6	3	x	3	1	1/6
1	y	1		0	1	y	2		0	1	y	3	1	0
2	y	1		$-1/(6)^{1/2}$	2	y	2		$-1/2(3)^{1/2}$	2	y	3	1	$1/2(3)^{1/2}$
3	y	1		$1/(6)^{1/2}$	3	y	2		$1/2(3)^{1/2}$	3	y	3	1	$-1/2(3)^{1/2}$
1	z	1		-1/3	1	z	2		$(2)^{1/2}/3$	1	z	3	1	$-(2)^{1/2}/3$
2	z	1		-1/3	2	z	2		$(2)^{1/2}/3$	2	z	3	1	$1/3(2)^{1/2}$
3	z	1		-1/3	3	z	2		$(2)^{1/2}/3$	3	z	3	1	$1/3(2)^{1/2}$
1	x	3	2	0	1	x	4	1	$1/3(2)^{1/2}$	1	x	4	2	0
2	x	3	2	$1/2(3)^{1/2}$	2	x	4	1	$-(2)^{1/2}/3$	2	x	4	2	$1/(6)^{1/2}$
3	x	3	2	$-1/2(3)^{1/2}$	3	x	4	1	$-(2)^{1/2}/3$	3	x	4	2	$-1/(6)^{1/2}$
1	y	3	2	0	1	y	4	1	0	1	y	4	2	$1/2(3)^{1/2}$
2	y	3	2	1/2	2	y	4	1	$1/(6)^{1/2}$	2	y	4	2	0
3	y	3	2	1/2	3	y	4	1	$-1/(6)^{1/2}$	3	y	4	2	0
1	z	3	2	0	1	z	4	1	1/3	1	z	4	2	0
2	z	3	2	$1/(6)^{1/2}$	2	z	4	1	-1/6	2	z	4	2	$-1/2(3)^{1/2}$
3	z	3	2	$-1/(6)^{1/2}$	3	z	4	1	-1/6	3	z	4	2	$1/2(3)^{1/2}$

Таблица 6

Константы форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$ молекулы типа XH_2D в приближении локальных мод*

N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$	N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$	N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$
1	x	1	0	1	x	2	0	1	x	3	0
2	x	1	-1/2	2	x	2	0	2	x	3	1/2
3	x	1	-1/2	3	x	2	0	3	x	3	1/2
1	y	1	0	1	y	2	0	1	y	3	0
2	y	1	-1/2	2	y	2	0	2	y	3	-1/2
3	y	1	1/2	3	y	2	0	3	y	3	1/2
1	z	1	0	1	z	2	-1	1	z	3	0
2	z	1	0	2	z	2	0	2	z	3	0
3	z	1	0	3	z	2	0	3	z	3	0
1	x	4	$1/(3)^{1/2}$	1	x	5	0	1	x	6	0
2	x	4	0	2	x	5	1/2	2	x	6	0
3	x	4	0	3	x	5	-1/2	3	x	6	0
1	y	4	0	1	y	5	0	1	y	6	$-1/(3)^{1/2}$
2	y	4	0	2	y	5	1/2	2	y	6	0
3	y	4	0	3	y	5	1/2	3	y	6	0
1	z	4	0	1	z	5	0	1	z	6	0
2	z	4	$1/(3)^{1/2}$	2	z	5	0	2	z	6	$-1/(3)^{1/2}$
3	z	4	$1/(3)^{1/2}$	3	z	5	0	3	z	6	$-1/(3)^{1/2}$

* $I_{4\alpha\lambda} = 0$ вследствие $m/M = 0, f_{rr} = 0, f_{r\alpha} = 0, f_{r\beta} = 0$.

Таблица 7

Константы форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$ молекулы типа XHD_2 в приближении локальных мод*

N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$	N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$	N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$
1	x	1	0	1	x	2	0	1	x	3	0
2	x	1	0	2	x	2	-1/2	2	x	3	-1/2
3	x	1	0	3	x	2	1/2	3	x	3	1/2
1	y	1	0	1	y	2	0	1	y	3	0
2	y	1	0	2	y	2	-1/2	2	y	3	1/2
3	y	1	0	3	y	2	-1/2	3	y	3	1/2
1	z	1	1	1	z	2	0	1	z	3	0
2	z	1	0	2	z	2	0	2	z	3	0
3	z	1	0	3	z	2	0	3	z	3	0
1	x	4	$(2/3)^{1/2}$	1	x	5	0	1	x	6	0
2	x	4	0	2	x	5	1/2	2	x	6	0
3	x	4	0	3	x	5	1/2	3	x	6	0
1	y	4	0	1	y	5	0	1	y	6	$(2/3)^{1/2}$
2	y	4	0	2	y	5	1/2	2	y	6	0
3	y	4	0	3	y	5	-1/2	3	y	6	0
1	z	4	0	1	z	5	0	1	z	6	0
2	z	4	$1/(6)^{1/2}$	2	z	5	0	2	z	6	$-1/(6)^{1/2}$
3	z	4	$-1/(6)^{1/2}$	3	z	5	0	3	z	6	$-1/(6)^{1/2}$

* $I_{4\alpha\lambda} = 0$ вследствие $m/M = 0, f_{rr} = 0, f_{r\alpha} = 0, f_{r\beta} = 0$.

Теперь обратимся к кориолисовым $\zeta_{\lambda\mu}^{\beta}$ и колебательно-вращательным постоянным $\alpha_{\lambda}^{\alpha\beta}$ изотопозамещенных модификаций. Используя данные табл. 6 и 7, из общих формул (24) и (26) получим следующее:

а) для модификации XH_2D

$$a_1^{\prime xx} = a_1^{\prime yy}/2 = a_1^{\prime zz} = -a_3^{\prime xx} = a_3^{\prime zz} = -a_5^{\prime xx} = -a_5^{\prime zz} = a_2^{\prime xx}/2 = a_2^{\prime yy}/2 = \left(\frac{h}{8\pi^2 c B_e}\right)^{1/2}, \quad (52)$$

$$a_4^{\prime yz} = a_4^{\prime zy} = a_6^{\prime xy} = a_6^{\prime yx} = -(2\sqrt{3}) \left(\frac{h}{8\pi^2 c B_e}\right)^{1/2};$$

$$\zeta_{14}^{\prime x} = -\zeta_{24}^{\prime x} = -\zeta_{34}^{\prime x} = \zeta_{56}^{\prime x} = -\zeta_{16}^{\prime z} = \zeta_{26}^{\prime z} = -\zeta_{36}^{\prime z} = \zeta_{45}^{\prime z} = -1/\sqrt{3}, \quad (53)$$

$$\zeta_{35}^{\prime y} = -1, \quad \zeta_{46}^{\prime y} = 1/3;$$

б) для XHD_2

$$a_1^{\prime xx} = a_1^{\prime yy} = a_2^{\prime xx} = a_1^{\prime zz}/2 = a_5^{\prime xy} = a_5^{\prime yx} = \left(\frac{h}{8\pi^2 c B_e}\right)^{1/2}, \quad (54)$$

$$-a_3^{\prime xx}/\sqrt{2} = a_3^{\prime yy}/\sqrt{2} = -\sqrt{3} a_6^{\prime zy}/2 = -\sqrt{3} a_6^{\prime yz}/2 = \sqrt{3} a_4^{\prime xz} = \sqrt{3} a_4^{\prime zx} = \left(\frac{h}{8\pi^2 c B_e}\right)^{1/2};$$

$$\zeta_{14}^{\prime y}/2 = -\zeta_{24}^{\prime y} = -\zeta_{34}^{\prime y} = -\zeta_{56}^{\prime y} = \zeta_{16}^{\prime x}/2 = -\zeta_{26}^{\prime x} = \zeta_{36}^{\prime x} = -\zeta_{54}^{\prime x} = -1/\sqrt{6}, \quad (55)$$

$$\zeta_{35}^{\prime z} = -1, \quad \zeta_{46}^{\prime z} = -2/3.$$

Осталось рассмотреть только один тип параметров в выражении (31), а именно ангармонические силовые постоянные $k'_{\lambda\mu\nu}$. В общем случае соответствующие выражения достаточно сложны. Но, используя известные k -параметры исходной молекулы (при этом в кубической части потенциальной функции, записанной в естественных координатах, оставлена только силовая постоянная f_{rrr}), получим следующие не равные нулю значения для $k'_{\lambda\mu\nu}$:

а) для XH_2D

$$k'_{111} = k'_{155} = \sqrt{2} k'_{222} = 3\sqrt{6} k'_{111},$$

$$k'_{133} = (1/\sqrt{2}) \sqrt{B_e} \omega \theta^{-1} (1 - 2\theta^2) = \sqrt{3/2} k_{122},$$

$$k'_{144} = k'_{456} = k'_{166} = (2\sqrt{2}/3\sqrt{3}) (B_e \omega)^{1/2} \theta^{-1} (2 - 3\theta^2),$$

$$k'_{244} = k'_{266} = (\sqrt{2} \sqrt{2}/3\sqrt{3}) (B_e \omega)^{1/2} \theta^{-1} (1 - 3\theta^2),$$

$$k'_{344} = -k'_{366} = (-7\sqrt{2}/3\sqrt{3}) (B_e \omega \theta)^{1/2}; \quad (56)$$

б) для XHD_2

$$k'_{111}/2 = \sqrt{2} k'_{222} = \sqrt{2} k'_{255} = 3\sqrt{3} k_{111},$$

$$k'_{233} = (1/2\sqrt{2}) (B_e \omega)^{1/2} \theta^{-1} (1 - 2\theta^2) = (\sqrt{3}/2\sqrt{2}) k_{122},$$

$$k'_{144} = k'_{166} = (4/3\sqrt{3}) (B_e \omega)^{1/2} \theta^{-1} (2 - 3\theta^2),$$

$$k'_{244} = k'_{456} = k'_{266} = (\sqrt{2}/3\sqrt{3}) (B_e \omega)^{1/2} \theta^{-1} (1 - 3\theta^2),$$

$$k'_{344} = -k'_{366} = (-7\sqrt{2}/3\sqrt{3}) (B_e \omega \theta)^{1/2}. \quad (57)$$

В случае резонанса типа Кориолиса ($\omega_l \approx \omega_k$) последний член в (31), содержащий ζ_{kl}^{β} , следует заменить на выражение [11]:

$$-(\zeta_{kl}^{\beta})^2 (B_e^2/\omega) (\omega_k - \omega_l)^2 [\omega_l (\omega_k - \omega_l)]^{-1}. \quad (58)$$

Тогда соответствующие резонансные блоки эффективного вращательного оператора для состояний $|v\rangle = |v_k v_l\rangle$ и $|\tilde{v}\rangle = |v_k + 1 v_l - 1\rangle$ принимают вид [12]:

$$H_{\tilde{v}v} = (v_k + 1)^{1/2} v_l^{1/2} \{iC_{\beta} J_{\beta} + C_{\alpha\beta} (J_{\alpha} J_{\beta} + J_{\beta} J_{\alpha} + \dots)\}, \quad (59)$$

$$H_{v\tilde{v}} = (v_k + 1)^{1/2} v_l^{1/2} \{-iC_{\beta} + C_{\alpha\beta} (J_{\alpha} J_{\beta} + J_{\beta} J_{\alpha} + \dots)\},$$

где

$$C_{\beta} = \zeta_{kl}^{\beta} B_{\beta} [(\omega_l / \omega_k)^{1/2} + (\omega_k / \omega_l)^{1/2}], \quad (60)$$

а параметр $C_{\alpha\beta} = d^{\alpha\beta}/2$ определяется с помощью формулы, аналогичной (31) [6].

Следует отметить, что вклад, обусловленный слагаемым вида (58), пренебрежимо мал по сравнению с остальными вкладами:

$$\left| (\zeta_{kl}^{\beta})^2 \frac{B_{\beta}^2 (\omega_k - \omega_l)^2}{\omega \omega_l (\omega_k + \omega_l)} \frac{1}{\alpha_k^{\beta}} \right| \approx 0,01. \quad (61)$$

В то же время если использовать формулу (31) без учета резонанса Кориолиса, т.е. оставить последнее слагаемое в скобках без изменений, то вклад, обусловленный им, будет больше, чем вклады от остальных слагаемых, что соответственно может привести к некорректным значениям α -параметров.

Таким образом, для изотопозамещенной молекулы типа XH_2D имеем:

а) для параметров валентных колебаний

$$\alpha_1^{\prime x} = \alpha_1^{\prime y} = \alpha_5^{\prime x} = \alpha_5^{\prime y} = -\frac{1}{2} d_{15}^{\prime xy} = -\frac{4}{3} \frac{B_e^2}{\omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\} - \frac{8}{9} \frac{B_e}{\omega} \frac{4\theta^2}{4 - 3\theta^2},$$

$$\alpha_1^{\prime z} = -\frac{6B_e^2}{\omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\}, \quad (62)$$

$$\alpha_5^{\prime z} = -\frac{6B_e^2}{\omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\} - \frac{2B_e^2}{\omega} \frac{4\theta^2}{1 - \theta^2},$$

$$\alpha_2^{'x} = \alpha_2^{'y} = -\frac{8\sqrt{2} B_e^2}{3 \omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\} -$$

$$\frac{8\sqrt{2} B_e^2}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{2-3\theta^2}, \alpha_2^{'z} = 0;$$

б) для параметров деформационных колебаний (слагаемое вида (58) исключено ввиду малости)

$$\alpha_3^{'x} = \alpha_3^{'z} = \frac{8 B_e^2}{9 \theta \omega} (\theta^2 - 1 + 2c), \quad \alpha_3^{'y} = \frac{4B_e^2}{\theta \omega} \theta^2 \frac{3-\theta^2}{1-\theta^2},$$

$$\alpha_4^{'x} = \alpha_6^{'z} = \frac{4 B_e^2}{27\sqrt{3} \theta \omega} \{ 42\theta^2 - 23 + 9c / 2 \} +$$

$$+ \frac{16 B_e^2}{27\sqrt{3} \theta \omega} \left(\frac{4+9\theta^2}{4-3\theta^2} + \frac{2+9\theta^2}{2-3\theta^2} \right),$$

$$\alpha_4^{'z} = \alpha_6^{'x} = \frac{28 B_e^2}{9\sqrt{3} \theta \omega} (2\theta^2 - 1 + 3c / 14) + \frac{16 B_e^2}{27\sqrt{3} \theta \omega} \frac{4+9\theta^2}{4-3\theta^2}, \quad (63)$$

$$\alpha_4^{'y} = \alpha_6^{'y} = \frac{4 B_e^2}{9\sqrt{3} \theta \omega} (3\theta^2 - 4 + 9c / 4);$$

$$d_{46}^{'xy} = \frac{16}{9\sqrt{3}} \frac{2B_e^2}{\omega} \theta^{-1} \left\{ -1 + \frac{1}{6}(2-3\theta^2) + \frac{4\theta^2}{3\theta^2-4} + \frac{2\theta^2}{3\theta^2-2} \right\},$$

$$d_{34}^{'xz} = d_{36}^{'yz} = -\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^{5/2} \frac{2B_e^2}{\omega} \left\{ \frac{17-3\sqrt{3}}{6\sqrt{3}(\sqrt{3}-1)} + \frac{2+\sqrt{3}}{4\theta^2-3} \right\}.$$

Здесь B_e , $\omega = 1/2(\omega_1 + \omega_3)$ и $\theta = 1/2(\theta_2 + \theta_4)$, $\theta_2 = \omega_2/\omega$, $\theta_4 = \omega_4/\omega$ – параметры исходной молекулы, так же как и k_{111} .

Аналогичные результаты были получены и для молекулы XHD_2 :

а) для параметров валентных колебаний

$$\alpha_2^{'x} = \alpha_2^{'y} = \alpha_5^{'x} = \alpha_5^{'y} = -\frac{1}{2} d_{25}^{'xy} = \frac{4\sqrt{2} B_e^2}{3 \omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\} -$$

$$\frac{4\sqrt{2} B_e^2}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{2-3\theta^2},$$

$$\alpha_2^{'z} = -\frac{3\sqrt{2} B_e^2}{2 \omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\}, \quad (64)$$

$$\alpha_5^{'z} = \alpha_2^{'z} - \frac{\sqrt{2} B_e}{2 \omega} \frac{4\theta^2}{1-\theta^2},$$

$$\alpha_1^{'x} = \alpha_1^{'y} = -\frac{8 B_e}{3 \omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\} - \frac{16 B_e}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{4-3\theta^2}, \quad \alpha_1^{'z} = 0;$$

б) для параметров деформационных колебаний (вклад типа (58) опущен)

$$\alpha_3^{'x} = \alpha_3^{'y} = -\frac{2\sqrt{2} B_e^2}{3 \omega \theta}, \quad \alpha_3^{'z} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{2B_e^2}{\omega \theta} \frac{1+3\theta^2}{1-\theta^2},$$

$$\alpha_4^{'z} = \alpha_6^{'y} = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{2B_e^2}{\omega \theta} \left\{ 1 + \frac{1}{3}(1-3\theta^2) \right\},$$

$$\alpha_4^{'y} = \alpha_6^{'x} = -\frac{8}{9\sqrt{3}} \frac{2B_e^2}{\omega \theta} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{3}(2-3\theta^2) + \frac{1}{6}(1-3\theta^2) + \frac{2\theta^2}{3\theta^2-2} + \frac{8\theta^2}{3\theta^2-4} \right\},$$

$$\alpha_4^{'x} = \alpha_6^{'y} = -\frac{8}{9\sqrt{3}} \frac{2B_e^2}{\omega \theta} \times$$

$$\times \left\{ -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}(2-3\theta^2) + \frac{1}{6}(1-3\theta^2) + \frac{2\theta^2}{3\theta^2-2} \right\}; \quad (65)$$

$$d_{46}^{'xy} = \frac{16}{9\sqrt{3}} \frac{2B_e^2}{\omega \theta} \left\{ -1 + \frac{1}{6}(1-3\theta^2) + \frac{4\theta^2}{3\theta^2-4} + \frac{2\theta^2}{3\theta^2-2} \right\},$$

$$d_{34}^{'xz} = d_{36}^{'yz} = \left(\frac{8}{5} \right)^{5/4} \frac{B_e^2}{\omega \theta} \left\{ \frac{13-6\sqrt{6}}{3\sqrt{6}(\sqrt{6}-1)} - \frac{1}{2} \frac{2+\sqrt{6}}{2\theta^2-3} \right\}.$$

Учитывая, что для исходной молекулы [6]:

$$\alpha_1^z = -4 \frac{B_e}{\omega} \left\{ 1 + \sqrt{3} \frac{k_{111}}{(B_e \omega)^{1/2}} \right\},$$

можно получить соотношения между α -параметрами исходной и замещенных модификаций:

а) для молекулы XH_2D

$$\alpha_1^{'x} = \alpha_1^{'y} = \alpha_5^{'x} = \alpha_5^{'y} = -\frac{1}{2} d_{15}^{'xy} = \frac{1}{3} B_e \alpha_1^z - \frac{8 B_e}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{4-3\theta^2},$$

$$\alpha_1^{'z} = \frac{3B_e}{2} \alpha_1^z, \quad \alpha_5^{'z} = \frac{3B_e}{2} \alpha_1^z - \frac{2B_e^2}{\omega} \frac{4\theta^2}{1-\theta^2},$$

$$\alpha_2^{'x} = \alpha_2^{'y} = \frac{2\sqrt{2}}{3} B_e \alpha_1^z - \frac{8\sqrt{2} B_e^2}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{2-3\theta^2}, \quad \alpha_2^{'z} = 0; \quad (66)$$

б) для молекулы XHD_2

$$\alpha_2^{'x} = \alpha_2^{'y} = \alpha_5^{'x} = \alpha_5^{'y} = -\frac{1}{2} d_{25}^{'xy} = \frac{\sqrt{2}}{3} B_e \alpha_1^z - \frac{4\sqrt{2} B_e^2}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{2-3\theta^2},$$

$$\alpha_2^{'z} = 6\sqrt{2} B_e \alpha_1^z, \quad \alpha_5^{'z} = \alpha_2^{'z} - \frac{\sqrt{2} B_e}{2 \omega} \frac{4\theta^2}{1-\theta^2}, \quad (67)$$

$$\alpha_1^{'x} = \alpha_1^{'y} = \frac{2}{3} B_e \alpha_1^z - \frac{16 B_e}{9 \omega} \frac{4\theta^2}{4-3\theta^2}, \quad \alpha_1^{'z} = 0.$$

В выражениях (63) и (65) не все подобные приведены с целью облегчить сравнение. В частности, очевидно, что правило сумм для параметров «вырожденных» деформационных колебательных состояний обоих изотопомеров принимает вид

$$\alpha_4^{'x}(\text{XH}_2\text{D}) + \alpha_4^{'y}(\text{XH}_2\text{D}) + \frac{4}{9} \alpha_4^{'z}(\text{XH}_2\text{D}) =$$

$$= \alpha_6^{'x}(\text{XHD}_2) + \alpha_6^{'y}(\text{XHD}_2) + \frac{4}{9} \alpha_6^{'z}(\text{XHD}_2) =$$

$$= \alpha_4^{'x}(\text{XHD}_2) + \alpha_4^{'y}(\text{XHD}_2) + \frac{16}{9} \alpha_4^{'z}(\text{XHD}_2) =$$

$$= \alpha_6^{'x}(\text{XHD}_2) + \alpha_6^{'y}(\text{XHD}_2) + \frac{16}{9} \alpha_6^{'z}(\text{XHD}_2), \quad (68)$$

а также прямые соотношения между параметрами α_3^{β} имеют форму

$$\alpha_3^{rx}(\text{XH}_2\text{D}) = \alpha_3^{ry}(\text{XH}_2\text{D}) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \alpha_3^{rx}(\text{XHD}_2) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \alpha_3^{ry}(\text{XHD}_2),$$

$$\alpha_3^{rz}(\text{XH}_2\text{D}) = 2\sqrt{2} \alpha_3^{rz}(\text{XHD}_2). \quad (69)$$

Следует отметить, что в формулах для α_3^{β} обоих изотопомеров опущен вклад, ответственный за резонанс Ферми. В соответствии с [11] он дает вклад в недиагональный блок эффективного вращательного оператора:

$$\langle v_k v_l | h_3 | v_k \pm 1 v_l \mp 2 \rangle =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} k_{kl} [(v_k + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})(v_l + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})(v_l + \frac{1}{2} \mp \frac{3}{2})]^{1/2}. \quad (70)$$

При этом поправки в коэффициенты при операторе вида $q^2 J^2$ будут порядка k по отношению к α -параметрам. Но ввиду того что погрешности расчетов в рамках приближения локальных мод, как видно из сравнения экспериментальных данных (например, в табл. 1), составляют как раз несколько процентов, в данном случае нет необходимости учитывать эти поправки.

Что касается соотношений между параметрами валентных колебаний для изотопозамещенных и исходной модификаций молекулы, то из сравнения формул (62) и (64) с учетом

$$\alpha_1^z = \alpha_1^x = \sqrt{2} \alpha_{13}^{xz} = -\alpha_{13}^{xz} = -\frac{4B_e^2}{\omega} - \left(\frac{2B_e^2}{\omega} \right)^{3/2} \sqrt{6} k_{111}$$

нетрудно получить

$$\alpha_1^{rx}(\text{XH}_2\text{D}) = \frac{1}{2} \alpha_1^{rx}(\text{XHD}_2) = \frac{1}{3} \alpha_1^z(\text{XH}_3) - \frac{8B_e^2}{9} \frac{4\theta^2}{4-3\theta^2},$$

$$\alpha_2^{rx}(\text{XH}_2\text{D}) = 2\alpha_2^{rx}(\text{XHD}_2) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \alpha_1^z(\text{XH}_3) - \frac{8\sqrt{2}B_e^2}{9} \frac{4\theta^2}{\omega 2-3\theta^2}, \quad (71)$$

$$\alpha_1^{rz}(\text{XH}_2\text{D}) = 2\sqrt{2} \alpha_2^{rz}(\text{XHD}_2) = \frac{3}{2} \alpha_1^z(\text{XH}_3),$$

$$\alpha_2^{rz}(\text{XH}_2\text{D}) = \alpha_1^{rz}(\text{XHD}_2) = 0,$$

$$\alpha_5^{rz}(\text{XH}_2\text{D}) = 2\sqrt{2} \alpha_5^{rz}(\text{XHD}_2) = \frac{3}{2} \alpha_1^z(\text{XH}_3) - \frac{2B_e^2}{\omega} \frac{4\theta^2}{1-\theta^2}.$$

Экспериментальные спектры для несимметричных изотопомеров молекул типа XH_3 изучены довольно слабо. С другой стороны, полученные изотопические соотношения позволяют предсказывать спектроскопические параметры для подобных изотопозамещенных модификаций из уже известных параметров основной молекулы. В табл. 8 приведены рассчитанные по данным формулам значения α -параметров для несимметричных изотопомеров молекул AsH_3 и SbH_3 .

Колебательно-вращательные параметры α_3^{β} несимметричных изотопомеров молекул AsH_3 и SbH_3 , cm^{-1}

λ	β	AsH_2D	AsHD_2	SbH_2D	SbHD_2
1	x	0,0112	0,0224	0,0079	0,0158
1	y	0,0122	0,0224	0,0079	0,0158
1	z	0,0566	0,0000	0,0393	0,0000
2	x	0,0310	0,0155	0,0220	0,0110
2	y	0,0310	0,0155	0,0220	0,0110
2	z	0,0000	0,0200	0,0000	0,0139
3	x	-0,0100	-0,0283	-0,0072	-0,0204
3	y	-0,0100	-0,0283	-0,0072	-0,0204
3	z	0,0588	0,0208	0,0401	0,0142
4	x	-0,0036	0,0010	-0,0031	0,0002
4	y	0,0074	-0,0023	0,0040	-0,0026
4	z	-0,0510	-0,0121	-0,0372	-0,0088
5	x	0,0112	0,0155	0,0079	0,0110
5	y	0,0112	0,0155	0,0079	0,0110
5	z	0,0438	0,0155	0,0315	0,0110
6	x	0,0074	-0,0023	0,0040	-0,0026
6	y	-0,0036	0,0010	-0,0031	0,0002
6	z	-0,0510	-0,0121	-0,0372	-0,0088

При этом равновесные вращательные постоянные имеют величины, представленные в табл. 9. В качестве исходных были взяты данные из работ [22–26]. Следует также упомянуть, что приведенные изотопические соотношения были использованы при исследовании ИК-спектров молекулы PH_2D [32].

Таблица 9

Равновесные вращательные параметры несимметричных изотопомеров молекул AsH_3 и SbH_3 , cm^{-1}

Параметр	AsH_2D	AsHD_2	SbH_2D	SbHD_2
B_z^e	3,80	1,90	2,97	1,49
B_x^e	2,53	2,53	1,98	1,98
B_y^e	2,53	2,53	1,98	1,98

Известно, что коэффициенты при четвертой степени вращательного квантового числа J $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ рассчитываются по общей формуле (34). В случае простой модели имеем $B_x^e = B_y^e$. Таким образом, нельзя использовать A -редукцию в силу наличия разности $B_x^e - B_y^e$ в знаменателе выражений для параметров D' уотсоновского редуцированного гамильтониана (38) [11]. Необходимо использовать так называемую редукцию симметричного волчка (или S -редукцию), предложенную Винневисером [27] и ван Эйком [28]. Такая редукция достигается путем удаления из формулы (37) всех членов, зависящих от J_z и включающих в себя матричные элементы $|\Delta k| > 0$. Редуцированный гамильтониан с точностью до членов четвертого порядка в этом случае можно записать в виде [11]:

$$H_{rot}^{(S)} = \sum_{\alpha} B_{\alpha}^{(S)} J_{\alpha}^2 - D_J (J^2)^2 - D_{JK} J^2 J_z^2 -$$

$$- D_K J_z^4 + d_1 J^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2 (J_+^2 + J_-^2) + \dots, \quad (72)$$

где $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$. В итоге получим простые соотношения для параметров D' :

а) для XH_2D

$$\begin{aligned}
D_J^{\text{H}_2\text{DX}} &= \frac{8}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (19\theta^2 + 1), \\
D_{JK}^{\text{H}_2\text{DX}} &= \frac{80}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (3 - 2\theta^2), \\
D_K^{\text{H}_2\text{DX}} &= \frac{4}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (83\theta^2 - 62), \\
d_2^{\text{H}_2\text{DX}} &= \frac{4}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (\theta^2 - 1), \quad d_1^{\text{H}_2\text{DX}} = 0.
\end{aligned} \tag{73}$$

Используя затем выражения (73), можно получить искомые величины, а также сравнить их друг с другом. При этом необходимо знание только полуэмпирического параметра θ :

$$\frac{D_J^{\text{H}_2\text{DX}}}{19\theta^2 + 1} = \frac{D_{JK}^{\text{H}_2\text{DX}}}{10(3 - 2\theta^2)} = \frac{2D_K^{\text{H}_2\text{DX}}}{83\theta^2 - 62} = \frac{2d_2^{\text{H}_2\text{DX}}}{\theta^2 - 1}; \tag{74}$$

б) для XHD₂

$$\begin{aligned}
D_J^{\text{HD}_2\text{X}} &= \frac{32}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (4\theta^2 + 1), \quad D_{JK}^{\text{HD}_2\text{X}} = \frac{16}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (6 + \theta^2), \\
D_K^{\text{HD}_2\text{X}} &= \frac{1}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (63\theta^2 + 128), \\
d_2^{\text{HD}_2\text{X}} &= \frac{16}{81} \frac{B_e^3}{\omega^2 \theta^2} (\theta^2 - 1), \quad d_1^{\text{HD}_2\text{X}} = 0
\end{aligned} \tag{75}$$

и

$$\frac{D_J^{\text{HD}_2\text{X}}}{8\theta^2 + 2} = \frac{D_{JK}^{\text{HD}_2\text{X}}}{6 + \theta^2} = \frac{2D_K^{\text{HD}_2\text{X}}}{128 + 63\theta^2} = \frac{2d_2^{\text{HD}_2\text{X}}}{\theta^2 - 1}. \tag{76}$$

Расчитанные по этим формулам значения параметров центробежного искажения для несимметричных изотопомеров молекул AsH₃ и SbH₃ представлены в табл. 10

Далее рассмотрим параметры x_{kl} , относящиеся к валентным колебаниям. Поскольку три валентные колебательные координаты распределены так, что две из них образуют пару локализованных вдоль связей

Т а б л и ц а 1 0

Параметры центробежного искажения основного колебательного состояния несимметричных изотопомеров молекул AsH₃ и SbH₃, см⁻¹

Параметр	AsH ₃ D	AsHD ₂	SbH ₂ D	SbHD ₂
$D_J \cdot 10^4$	0,71	2,77	1,68	2,63
$D_{JK} \cdot 10^4$	15,1	7,18	10,2	4,76
$D_K \cdot 10^4$	-13,3	10,2	-9,12	-6,70
$d_1 \cdot 10^4$	0,00	0,00	0,00	0,00
$d_2 \cdot 10^4$	-0,23	-0,92	-0,16	-0,64

X–H (XH₂D) или X–D (XHD₂) колебаний, как в случае с молекулой XH₂, а третья испытывает очень малое (в пределе – нулевое) воздействие со стороны первых двух, получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned}
x'_{11}(\text{XH}_2\text{D}) &= \frac{1}{4} x'_{15}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{35}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{22}(\text{XH}_2\text{D}) = \\
&= 2x'_{22}(\text{XHD}_2) = 2x'_{35}(\text{XHD}_2) = \frac{1}{2} x'_{25}(\text{XHD}_2) = \frac{1}{2} x'_{11}(\text{XHD}_2) = \\
&= \frac{3}{2} x'_{11}(\text{XH}_3) = \frac{9}{4} \left\{ k_{1111} - \frac{5}{2} \frac{k_{111}^2}{\omega} \right\},
\end{aligned} \tag{77}$$

$$x'_{12}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{25}(\text{XHD}_2) = x'_{12}(\text{XHD}_2) = x'_{15}(\text{XHD}_2) = 0,$$

где k_{1111} – константа ангармоничности четвертого порядка потенциальной функции молекулы XH₃.

Для случая, когда один индекс означает валентное колебание, а другой – деформационное, формулы связи между параметрами принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
x'_{13}(\text{XH}_2\text{D}) &= 2x'_{23}(\text{XHD}_2) = \frac{3}{2} x'_{12}(\text{XH}_3), \\
x'_{35}(\text{XH}_2\text{D}) &= 2x'_{35}(\text{XHD}_2) = \frac{3}{2} x'_{23}(\text{XH}_3) + \\
&+ \frac{B_e}{\theta} (1 - 3\theta^2) + \frac{3}{8} \frac{k_{122}^2}{\omega} \left(\frac{1}{2\theta + 1} + \frac{1}{2\theta - 1} \right), \\
x'_{14}(\text{XH}_2\text{D}) &= x'_{16}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{45}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{56}(\text{XH}_2\text{D}) = \\
&= \frac{1}{2} x'_{14}(\text{XHD}_2) = \frac{1}{2} x'_{16}(\text{XH}_2\text{D}) = \frac{B_e}{6\sqrt{3}\theta} (19\theta^2 - 4) + \\
&+ 3\theta k_{111} \sqrt{\frac{B_e}{\omega}} + \frac{2B_e}{9\sqrt{3}\theta} \frac{(2 - 3\theta^2)^2}{1 - 3\theta^2},
\end{aligned} \tag{78}$$

$$x'_{24}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{26}(\text{XH}_2\text{D}) = 2x'_{24}(\text{XHD}_2) = 2x'_{45}(\text{XHD}_2) =$$

$$\begin{aligned}
2x'_{26}(\text{XHD}_2) &= 2x'_{56}(\text{XHD}_2) = \frac{5\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} B_e \theta + \frac{3}{\sqrt{2}} \theta k_{111} \sqrt{\frac{B_e}{\omega}} + \\
&+ \frac{2B_e}{9\sqrt{6}\theta} \frac{(1 - 3\theta^2)^2}{1 - 6\theta^2},
\end{aligned}$$

$$x'_{23}(\text{XH}_2\text{D}) = x'_{13}(\text{XHD}_2) = 0.$$

И наконец, когда оба индекса обозначают деформационное колебание, получим следующие выражения:

а) для XH₂D:

$$x'_{33} = -\frac{3}{8} \frac{B_e}{\theta^2} (8\theta^2 - 1) - \frac{3}{4} \frac{k_{122}^2}{\omega} - \frac{3}{16} \frac{k_{122}^2}{\omega} \left\{ \frac{1}{2\theta + 1} - \frac{1}{2\theta - 1} \right\},$$

$$\begin{aligned}
x'_{44} &= x'_{66} = -\frac{1}{144} \frac{B_e}{\theta^2} (233\theta^2 - 36) - \\
&- \frac{1}{18} \frac{B_e}{\theta^2} \left\{ (2 - 3\theta^2)^2 \frac{1 - 2\theta^2}{1 - 3\theta^2} + \frac{1}{2} (1 - 3\theta^2)^2 \frac{1 - 4\theta^2}{1 - 6\theta^2} \right\},
\end{aligned}$$

$$x'_{34} = x'_{36} = -\frac{1}{36\sqrt{3}} \frac{B_e}{\theta^2} (151\theta^2 - 24) - \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{B_e}{\theta^2} (1 - 2\theta^2)(2 - 3\theta^2), \tag{79}$$

$$x'_{46} = -\frac{1}{54} \frac{B_e}{\theta^2} (207\theta^2 - 50) - \frac{2}{9} \frac{B_e}{\theta^2} (2 - 3\theta^2)^2 \frac{1 - 2\theta^2}{1 - 3\theta^2} - \frac{1}{27} \frac{B_e}{\theta^2} (1 - 3\theta^2)^2;$$

б) для XHD₂

$$2x'_{33} = -\frac{3}{8} \frac{B_e}{\theta^2} (8\theta^2 - 1) - \frac{3}{4} \frac{k_{122}^2}{\omega} - \frac{3}{16} \frac{k_{122}^2}{\omega} \left\{ \frac{1}{2\theta + 1} - \frac{1}{2\theta - 1} \right\},$$

$$x'_{44} = x'_{66} = -\frac{1}{72} \frac{B_e}{\theta^2} (161\theta^2 - 33) - \frac{1}{9} \frac{B_e}{\theta^2} \left\{ (2 - 3\theta^2)^2 \frac{1 - 2\theta^2}{1 - 3\theta^2} + \frac{1}{8} (1 - 3\theta^2)^2 \frac{1 - 4\theta^2}{1 - 6\theta^2} \right\} - \frac{49B_e}{120},$$

$$x'_{34} = x'_{36} = -\frac{1}{90\sqrt{6}} \frac{B_e}{\theta^2} (158\theta^2 - 15) - \frac{1}{6\sqrt{6}} \frac{B_e}{\theta^2} (1 - 2\theta^2)(2 - 3\theta^2), \quad (80)$$

$$x'_{46} = -\frac{1}{54} \frac{B_e}{\theta^2} (102\theta^2 - 35) - \frac{4}{9} \frac{B_e}{\theta^2} (2 - 3\theta^2)^2 \frac{1 - 2\theta^2}{1 - 3\theta^2} - \frac{1}{9} \frac{B_e}{\theta^2} (1 - 3\theta^2)^2.$$

В выражениях для x'_{33} также в явном виде выделено «резонансное» слагаемое, что следует иметь в виду при учете резонанса Ферми $\theta \rightarrow 1/2$.

Таким образом, на примере молекул типа XH₂ и XH₃ показаны новые перспективы при использовании результатов расширенного приближения локальных мод в теории изотопозамещения молекул. Следует заметить, что этим не исчерпываются все возможности такого подхода, так как проблема изотопозамещения в данном случае рассматривалась на основе расширенного приближения локальных мод, применение которого подразумевает выполнение условий, приведенных в начале статьи. Однако можно проводить исследования и далее в том направлении, когда часть из упомянутых выше условий расширенного метода локальных мод может быть снята. Например, в работе [29] были рассмотрены вопросы теории изотопозамещения для молекул типа XH₂ с произвольным углом между связями.

Работа поддержана грантом Министерства образования РФ.

1. Сврдлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 558 с.
2. Вуков А.Д., Макушкин Ю.С. и Улеников О.Н. On Isotope Effect in Polyatomic Molecules: Some Comments on the Method // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 85. P. 462–479.
3. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 158 с.
4. Child M.S., Halonen L. Overtone Frequencies and Intensities in the Local Mode Picture // Adv. Chem. Phys. 1984. V. 57. P. 1–58.
5. Mills I. M., Robiette A. G. On the Relationship of Normal Modes to Local Modes in Molecular Vibrations // Mol. Phys. 1985. V. 56. N 4. P. 743–765.
6. Halonen L., and Robiette A.G. Rotational Energy Level Structure in the Local Mode Limit // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 12. P. 6861–6871.

7. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N. and Zhu Qing-Shi. «Expanded» Local Mode Approach for XY₂ (C_{2v}) Molecules // Spectrochimica Acta. A. 1996. V. 52. P. 1829–1834.
8. Ulenikov O.N., Yurchenko S.N. and Tolchenov R.N. On the Study of XY₂ (M_y ≪ M_x) Plane Molecules // Spectrochimica Acta. A. 1997. V. 53. P. 329–334.
9. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N. and Zhu Qing-Shi. The Parameters of the Vibration-Rotation Hamiltonian of XY₃ Molecule at the Local Mode Limit // Spectrochimica Acta. A. 1997. V. 53. P. 845–853.
10. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Частичная диагонализация при решении электронно-ядерной задачи в молекулах // Изв. вузов. Физ. 1975. № 3. С. 11–16.
11. Papousek D., Aliev M.R. Molecular Vibration-Rotation Spectra. Prague: Academia, 1982. 323 p.
12. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
13. Kushitsu K., Morino Y. An Estimation of Anharmonic Potential Constants. II. Bent XY₂ Molecules // Bull. Chem. Soc. Jap. 1965. V. 38. P. 814–824.
14. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lechuga-Fossat L. and Johns J.W.C. The Far-Infrared Spectrum of Deuterated Hydrogen Sulfide: The Ground State Rotational Constants of D₂³²S, D₂³⁴S, HD³²S and HD³⁴S // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109. P. 300–311.
15. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Burger H. and Jerzembek W. Isotope Substitution in Near Local-Mode H₂X Molecules: Stretching Fundamental Bands of HDSe // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 27–39.
16. Burger H., Jerzembek W., Flaud J.-M., and Arcas Ph. ν₂ of D₂Se and HDSe // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 197. P. 215–221.
17. Sørensen G.A. New Approach to the Hamiltonian of Nonrigid Molecules // Topics in Current Chemistry. Berlin; Heidelberg: New York: Springer-Verlag, 1979. V. 82. P. 97.
18. Watson J.K.G. Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 5. P. 1935–1949.
19. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. and Johns J.W.C. The Far-Infrared Spectrum of Hydrogen Sulfide: The (000) Rotational Constants of H₂³²S, H₂³³S and H₂³⁴S // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 1462–1473.
20. Flaud J.-M., Arcas Ph., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Burger H. and Jerzembek W. The Ground States of D₂Se and HDSe // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 197. P. 212–214.
21. Miller S., Tennyson J., Rosmus P., Senekowitch J., Mills I.M. Calculated Rotational and Rovibrational Spectra of D₂S and HDS // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 143. P. 61–80.
22. Breidung J. and Thiel W. The Anharmonic Force Fields of Arsine, Stibine, and Bismutine // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. P. 166–172.
23. Sarka K., Papousek D. and Narahari Rao K. Analysis of Coriolis Perturbations in the High-Resolution Infrared Spectra of Arsine (AsH₃) // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 37. P. 1–12.
24. Kijima K. and Tanaka T. Rotational Analysis of the Four Fundamental Bands, Equilibrium Structure, and General Quadratic Force Field of PD₃ // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 89. P. 62–69.
25. Chu F.Y. and Oka T. «Forbidden» Rotational Spectra of Phosphine and Arsine // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N 11. P. 4612–4620.
26. Helminger P., Beeson E.L., and Gordy W. Microwave Spectra and Molecular Constants of Arsine and Stibine // Phys. Rev. A. 1971. V. 3. P. 122–129.
27. Winniewisser G. Millimeter wave Rotational Spectrum of HSSH and DSSH. II. Anomalous K Doubling Caused by Centrifugal Distortion in DSSD // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 6. P. 2944–2954.
28. Van Eijck B.P. Reformulation of Quartic Centrifugal Distortion Hamiltonian // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 53. P. 246–249.
29. Онопенко Г.А., Бехтерева Е.С., Мельников В.В., Симицын Е.А., Юрченко С.Н. и Улеников О.Н. Об изотопическом эффекте в XH₂(C_{2v}) молекулах с произвольной величиной равновесного угла α_c: XH₂ → XHD // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 3. С. 215–217.

30. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Olekhnovitch I.M., Alanko S., Horneman V.-M., Koivusaari M. and Anttila R. High-Resolution Fourier Transform Spectra of HDS in the Regions of the Bands ν_1 and $2\nu_1/\nu_2+\nu_3$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 189. P. 74–82.
31. Ulenikov O.N., Ditenberg E.A., Olekhnovitch I.M., Alanko S., Koivusaari M., Anttila R.I. Isotope Substitution in near Local Mode Molecules: Bending Overtones $n\nu_2$ ($n = 2,3$) of the HDS Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 191. P. 239–247.
32. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., Sinitsin E.A., Burger H. and Jerzembeck W. Isotopic Effects in $\text{XH}_3(\text{C}_{3v})$ Molecules: The Lowest Vibrational Bands of PH_3D Reinvestigated // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 208. P. 236–248.
33. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Hai-Lin, Jin-Hui Zhang, Ze-Yi Zhou, Qing-Shi Zhu and Tolchenov R.N. Joint Analysis of 24 Bands of the H_2Se Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 189. P. 29–39.

G.A. Onopenko. The isotopic substitution theory for molecules meeting the local mode approximation.

Some nontrivial results allowing one to relate molecular and/or spectroscopic parameters of different isotopic modifications of polyatomic molecules of different type are reviewed. The results were obtained based on compilation of expanded local mode approach and general theory of isotopic substitution.