

К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО  $g$ -ФАКТОРА ЛИНЕЙНОЙ ТРЕХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

П. А. Браун и Т. К. Ребане

Развивается теория колебательных  $g$ -факторов ( $g_{\text{кол.}}$ ) для циркулярно поляризованных деформационных колебаний линейных трехатомных молекул. Величина  $g_{\text{кол.}}$  представлена в виде суммы ядерного и электронного вкладов; первый вычисляется элементарно из простых полуклассических представлений, а второй — электронный вклад — представлен в виде модифицированной суммы теории возмущений, для расчета которой сформулирован специальный вариационный принцип. Установлена существенная зависимость  $g_{\text{кол.}}$  от взаимодействия атомов в молекуле: показано, что в модели невзаимодействующих нейтральных атомов величина  $g_{\text{кол.}}$  тождественно равна нулю. Исследована связь между колебательными  $g$ -факторами изотопически замещенных линейных трехатомных молекул. Найдено, что измерение зависимости  $g_{\text{кол.}}$  от изотопического состава молекулы может быть использовано для определения знака производной от электрического дипольного момента молекулы по деформационной колебательной координате.

Исследование гиромагнитных явлений, обусловленных вращением молекул, превратилось в быстро развивающуюся область молекулярной спектроскопии, дающую ценную информацию о строении, электрических дипольных и квадрупольных моментах, поляризационной парамагнитной восприимчивости и об анизотропии магнитной восприимчивости молекул. основополагающие работы по теории молекулярного гиромагнетизма принадлежат Вику [1-3]. Современное состояние методов экспериментального изучения молекулярного гиромагнетизма и теоретической интерпретации результатов изложено в монографии [4] и в обзорных статьях [5, 6].

Сравнительно недавно Говард и Мосс [7] обратили внимание на то, что гиромагнитные явления могут быть связаны не только с вращением молекулы, но и с вырожденными колебаниями, способными нести на себе механический момент. Это приводит к дополнительному зеемановскому расщеплению в молекулярных спектрах, которое пропорционально азимутальному квантовому числу вырожденной моды. В дальнейшем Мосс и Перри [8] произвели простые оценки ядерного вклада в колебательные  $g$ -факторы молекул. Одновременно и независимо была опубликована работа Хюттнера и Моргенштерна [9], в которой измерялись магнитные моменты линейных молекул HCN и OCS, индуцированные возбуждением циркулярно поляризованного дважды вырожденного деформационного колебания. Наиболее интересным результатом этой работы явилось обнаружение значительного электронного вклада в колебательный  $g$ -фактор, который связывает между собой механический момент, обусловленный колебаниями, и индуцированный колебаниями магнитный момент молекулы. Так как ядерный вклад в колебательный  $g$ -фактор вычисляется элементарно, то центральное место в теории колебательных гиромагнитных явлений занимает теория электронного вклада — интерпретация и расчет величины  $g_{\text{эл.}}$ . Несмотря на то что вопрос о роли  $g_{\text{эл.}}$  обсуждался в работах [8, 9, 12, 13], до настоящего времени не сформулиро-



вана удовлетворительная теория электронного вклада в колебательный  $g$ -фактор и отсутствуют даже приближенные оценки величины  $g_{эл.}$  для конкретных молекул.

Целью настоящей работы является частичное восполнение этого пробела в теории колебательных гироманнитных явлений применительно к случаю линейных трехатомных молекул. Здесь выводится общая формула для колебательного  $g$ -фактора линейной трехатомной молекулы в виде несколько необычной суммы теории возмущений, формулируется вариационный принцип для вычисления этой суммы и дается также простая оценка абсолютной величины  $g_{эл.}$  снизу. В заключительном разделе исследуется изменение колебательного  $g$ -фактора при изотопическом замещении и показывается, что измерение колебательных  $g$ -факторов различных изотопических модификаций линейной трехатомной молекулы позволяет определить знак производной от дипольного момента молекулы по деформационной координате.

### Полуклассическая модель для циркулярно поляризованного вырожденного деформационного колебания

Для описания ядерного вклада в колебательный  $g$ -фактор Хюттнер и Моргенштерн [9] использовали модель классического движения ядерного остова молекулы. Принимая эту же модель для движения ядер, мы будем описывать движение электронов квантовомеханически. Правомочность такого полуклассического подхода подтверждается теорией Вика [1-3], в которой используется аналогичный подход к явлениям молекулярного гироманнитизма.

Нумеруем ядра в молекуле индексом  $j=1, 2, 3$ , сопоставив значение  $j=3$  центральному атому. Циркулярно поляризованному деформационному колебанию будет соответствовать вращение слегка изогнутой молекулы вокруг оси  $z$  с постоянной угловой скоростью  $\omega$  (рис. 1). Радиус окружности, описываемой  $j$ -м ядром, равен  $r_j = \lambda_j Q$ , где величина  $Q$  определяет амплитуду деформации, а коэффициент  $\lambda_j$  без ограничения общности равняется единице. Из условий Эккарта [10] следует, что деформация молекулы происходит так, что центр инерции остается на оси  $z$  и отсутствуют повороты молекулы вокруг осей  $x$  и  $y$ .<sup>1</sup> Отсюда находим, что

$$\lambda_1 = M_3 a_2 / M_1 (a_1 + a_2); \quad \lambda_2 = M_3 a_1 / M_1 (a_1 + a_2). \quad (1)$$

Через  $M_j$  обозначена масса  $j$ -го ядра;  $a_1$  и  $a_2$  — длины связей 1-3 и 2-3. Момент инерции деформированной молекулы относительно оси  $z$  равен

$$I_z = Q^2 \sum_j \lambda_j^2 M_j \equiv i_z Q^2. \quad (2)$$

Из условия квантования  $z$ -проекции колебательного момента количества движения  $I_z \omega = n \hbar$  ( $n=1, 2, \dots$ ) найдем амплитуду деформации молекулы:  $Q = (n \hbar / i_z \omega)^{1/2}$ . Отсюда видно, что амплитуда деформации имеет порядок величины  $n \kappa a_0$ , где  $a_0$  — радиус Бора и  $\kappa$  — параметр

<sup>1</sup> Предполагается, что амплитуда деформации  $Q$  мала. В общем случае конечной амплитуды деформации величины  $\lambda_j$  следует определить из условия, чтобы ось  $z$  была одной из главных осей инерции деформированной молекулы. При малых  $Q$  это требование эквивалентно условиям Эккарта.



Борна—Оппенгеймера ( $x \leq 10^{-1}$ ). Для первого возбужденного состояния деформационного колебания ( $n=1$ )  $Q$  мало по сравнению с длинами связей, и углы, характеризующие деформацию молекулы (рис. 1), можно вычислить по формуле

$$\theta_j \approx \sin \theta_j = \frac{1 + \lambda_j}{a_j} Q \equiv \eta_j Q \quad (j=1, 2). \quad (3)$$

Вращение трех ядер с зарядами  $Z_j$  по окружности радиусов  $r_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) создает магнитный момент

$$\mu_z, \text{ ад.} = |e| \omega Q^2 \sum_j Z_j \lambda_j^2 / 2c. \quad (4)$$

При определении вращательных и колебательных  $g$ -факторов молекул за единицу измерения принята величина  $|e|/2M_p c$ , где  $M_p$  — масса протона. Разделив (4) на эту величину и на механический момент  $I_z \omega$ , получим для ядерного вклада в колебательный  $g$ -фактор значение

$$g_{zz}, \text{ ад.} = M_p \sum_j Z_j \lambda_j^2 / i_z. \quad (5)$$

Этот вклад вообще не зависит от амплитуды малой деформации  $Q$ .

### Электронный вклад в колебательный $g$ -фактор

Обратимся теперь к электронному вкладу в колебательный  $g$ -фактор. В случае вращения молекулы вокруг оси  $z$  этот вклад равен [6]

$$g_{zz}, \text{ эл.} = - \frac{2M_p}{mi_z} \sum_{k>0} \frac{|\langle \psi_k | L_z | \psi_0 \rangle|^2}{E_k - E_0}. \quad (6)$$

Применительно к нашей задаче  $\psi_k$  и  $E_k$  — адиабатические электронные волновые функции и электронные термы молекулы в «изогнутой» конфигурации (рис. 1),  $L_z$  — оператор момента количества движения электронов относительно оси  $z$ ,  $m$  — масса электрона. Электронные волновые функции изогнутой молекулы разложим в ряды по степеням  $Q$ :  $\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} Q + \dots$ , где  $\psi_k^{(0)}$  — «правильные» линейные комбинации собственных функций оператора  $L_z$  с противоположными по знаку собственными значениями. Для молекул с замкнутой электронной оболочкой собственная функция основного состояния удовлетворяет условию  $L_z \psi_k^{(0)} = 0$ . С учетом сказанного можем записать формулу (6) в виде

$$g_{zz}, \text{ эл.} = - \frac{2M_p \hbar^2}{mi_z} \sum_{k>0} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | L_z | \psi_0^{(1)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}} + O(Q). \quad (7)$$

Первый член в правой части от  $Q$  не зависит; поправкой порядка  $O(Q)$  мы будем в дальнейшем пренебрегать.

Ради определенности будем считать, что суммы в (6) и (7) вычисляются для случая, когда плоскость изогнутой молекулы совпадает с плоскостью  $xz$ . Тогда смещения ядер от оси  $z$  параллельны оси  $x$ . Выражение (7) можно преобразовать, используя уравнение теории возмущений

$$(H^{(0)} - E_0^{(0)}) \psi_0^{(1)} = -W_x \psi_0^{(0)}. \quad (8)$$

где  $W_x = -\lambda_1 w_{x1} - \lambda_2 w_{x2} + w_{x3}$ , а оператор  $w_{xj}$  ( $j=1, 2, 3$ ) равен производной от электронного гамильтониана линейной молекулы по смещению ядра  $j$  вдоль положительного направления оси  $x$

$$w_{xj} = \left. \frac{\partial H}{\partial X_j} \right|_{X_j=0} = -Z_j |e| \sum_{s=1}^N \frac{x_s}{|\mathbf{r}_s - \mathbf{R}_j|^3}. \quad (9)$$



Здесь  $\mathbf{R}_j$  и  $X_j$  — радиус-вектор и  $x$ -координата ядра  $j$ ;  $\mathbf{r}_s$  и  $x_s$  — аналогичные величины для  $s$ -го электрона; суммирование производится по всем  $N$  электронам молекулы. Решение уравнения (9) можно представить в виде

$$\psi_0^{(1)} = -(H^{(0)} - E_0^{(0)})^{-1} W_x \psi_0^{(0)}. \quad (10)$$

Оператор  $L_z$  коммутирует с гамильтонианом  $H^{(0)}$  линейной молекулы, стало быть, и с оператором  $(H^{(0)} - E_0^{(0)})^{-1}$ . Кроме того, легко показать, что  $L_z W_x \psi_0^{(0)} = i\hbar W_y \psi_0^{(0)}$ , где оператор  $W_y$  определен формулами, аналогичными формулам для  $W_x$ , но с заменой  $x$  на  $y$ . Поэтому выражение для электронного вклада в колебательный  $g$ -фактор (7) преобразуется к виду

$$g_{zz}, \text{эл.} = -\frac{2M_p \hbar^2}{m i_z} \sum_{k>0} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | W_y | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_0^{(0)})^3}, \quad (11)$$

где суммирование по  $k$  производится по  $\Pi$ -состояниям линейной молекулы.

Как и исходная формула (6), формула (11) содержит бесконечную сумму по дискретному и интеграл по непрерывному спектру оператора энергии (различие, однако, в том, что в (6) сумма вычисляется по собственным состояниям оператора электронной энергии изогнутой молекулы, а в (11) — по собственным состояниям линейной, недеформированной молекулы). Для непосредственных расчетов бесконечные суммы теории возмущений обычно малоприспособны. Поэтому представляют интерес приближенные методы оценки и вычисления этих сумм.

Знаменатели в (6), а также в (11) положительны. Поэтому электронный вклад в колебательный  $g$ -фактор отрицателен (противоположен по знаку ядерному вкладу, даваемому формулой (5)). Нетрудно найти простую оценку, ограничивающую абсолютную величину электронного вклада в  $g$ -фактор снизу. Обозначим через

$$S = \sum_k \frac{|\langle \psi_k | L_z | \psi_0 \rangle|^2}{E_k - E_0} \quad (12)$$

сумму, стоящую в правой части формулы (6). Пусть ось  $\tilde{z}$  проходит параллельно оси  $z$  и пересекает ось  $x$  в некоторой точке  $x = \sigma Q$ , где  $\sigma$  — свободно выбираемый параметр. Обозначим через  $L_{\tilde{z}}$  оператор электронного момента количества движения молекулы относительно оси  $\tilde{z}$ . Очевидно, что

$$L_{\tilde{z}} = L_z + i\hbar \sigma Q \sum_{s=1}^N \frac{\partial}{\partial y_s}. \quad (13)$$

Составим теперь сумму вида (12), в которой оператор  $L_z$  заменен на оператор  $L_{\tilde{z}}$

$$\tilde{S} = \sum_{k>0} \frac{|\langle \psi_k | L_{\tilde{z}} | \psi_0 \rangle|^2}{E_k - E_0}. \quad (14)$$

Учитывая соотношение (13) и хорошо известные «правила сумм» для оператора

$$i\hbar \sum_{s=1}^N \frac{\partial}{\partial y_s} = -\frac{im}{\hbar} \left[ H^{(0)}, \sum_{s=1}^N y_s \right], \quad (15)$$

найдем, что величины (12) и (14) связаны равенством

$$S = \tilde{S} + m\sigma Q \langle \psi_0 | \sum_{s=1}^N x_s | \psi_0 \rangle - Nm\sigma^2 Q^2/2. \quad (16)$$



Простейшую нижнюю границу для суммы  $S$  получим, вычеркнув в правой части неотрицательную величину  $\tilde{S}$  и вычислив затем максимум оставшегося выражения относительно параметра  $\sigma$ . Этот максимум реализуется при условии

$$\sigma Q = \langle \psi_0 | \sum_{s=1}^N x_s | \psi_0 \rangle / N, \quad (17)$$

т. е. тогда, когда «новая» ось  $\tilde{z}$  проходит через центр тяжести электронного облака изогнутой молекулы. Таким способом получим для суммы  $S$  нижнюю границу

$$S \geq \frac{m}{2N} \left[ \frac{d_x}{|e|} + Q (\lambda_1 Z_1 + \lambda_2 Z_2 - Z_3) \right]^2, \quad (18)$$

где  $d_x$  обозначает  $x$ -компоненту электрического дипольного момента изогнутой молекулы. При малых деформациях имеем

$$d_x = \frac{\partial d}{\partial Q} \Big|_{Q=0} Q. \quad (19)$$

Учитывая теперь формулы (2), (6), (18) и (19), получим для электронного вклада в колебательный  $g$ -фактор оценку

$$|g_{zz, \text{эл.}}| \geq \frac{M_p}{N i_z} \left[ \frac{1}{|e|} \frac{\partial d}{\partial Q} \Big|_{Q=0} + (\lambda_1 Z_1 + \lambda_2 Z_2 - Z_3) \right]^2. \quad (20)$$

Значение  $\partial d / \partial Q$  можно определить экспериментально из интенсивности инфракрасного поглощения на частоте деформационного колебания [10].

Сумма (11) легко вычисляется в случае, когда «молекула» представляет собой агрегат не взаимодействующих атомов. Тогда невозмущенный гамильтониан представляет собой сумму трех атомных гамильтонианов  $H^{(0)} = H_1^{(0)} + H_2^{(0)} + H_3^{(0)}$ , а операторы  $w_{yj}$  в этом случае равны  $w_{yj} = i [\mathcal{P}_{yj}, H_j^0]$ ,  $j=1, 2, 3$ , где  $\mathcal{P}_{yj}$  — оператор  $y$ -проекции импульса электронов атома  $j$ . Записывая  $\psi_k^{(0)}$  в виде простого произведения атомных функций, мы разобьем (11) на три суммы, каждая из которых берется по состояниям отдельного атома и равна

$$g_{\text{эл.}, zz, j} = \frac{2M_p}{m i_z} \sum_{k>0} \frac{|\langle \psi_{kj}^{(0)} | w_{yj} | \psi_{0j}^{(0)} \rangle|^2}{(E_{0j}^{(0)} - E_{kj}^{(0)})^3} = \frac{2M_p}{m i_z} \sum_{k>0} \frac{|\psi_{kj}^{(0)} | \mathcal{P}_{yj} | \psi_{0j}^{(0)} \rangle|^2}{E_{0j}^{(0)} - E_{kj}^{(0)}} = -\frac{N_j M_p}{i_z}.$$

Последнее равенство в этой цепочке следует из теоремы о сумме сил осцилляторов;  $N_j$  — число электронов в  $j$ -м атоме. В итоге для системы не взаимодействующих атомов получаем

$$g_{\text{эл.}, zz} = -\frac{M_p}{i_z} (\lambda_1^2 N_1 + \lambda_2^2 N_2 + N_3).$$

Если атомы нейтральны, то  $N_j = Z_j$ . В этом случае ядерный вклад (5) гасится вкладом, вносимым электронами не взаимодействующих атомов. Отсюда видно, что отличие  $g$ -факторов молекулы от нуля существенно обусловлено взаимодействием атомов в молекуле.

В заключение отметим, что вычисление суммы (11) может быть заменено поиском стационарного значения функционала

$$J(u_1, u_2, u_3) = \frac{2M_p}{i_z} \{ \langle u_1 | H^{(0)} - E_0^{(0)} | u_1 \rangle + 2 [ \langle u_2 | H^{(0)} - E_0^{(0)} | u_2 \rangle - \langle u_3 | H^{(0)} - E_0^{(0)} | u_3 \rangle ] - \langle u_2 | u_1 + W_y \psi_0^{(0)} \rangle + \langle u_3 | u_1 - W_y \psi_0^{(0)} \rangle \}, \quad (21)$$

зависящего от трех пробных функций  $u_1$ ,  $u_2$  и  $u_3$ , поскольку, как легко проверить,  $\text{stat } J = g_{zz, \text{эл.}}$ .



## Влияние изотопического замещения на колебательный $g$ -фактор

Из формул (5) и (11) видно, что при малых углах деформации значение колебательного  $g$ -фактора не зависит от фактической амплитуды деформационного колебания. Воспользуемся этим, чтобы установить связь между величиной  $g_{zz}$  для исходной молекулы  $M$  и ее изотопической модификации  $M'$ . Введем угол деформации  $\beta = \theta_1 + \theta_2$  (рис. 1) и будем считать его одним и тем же как для  $M$ , так и для  $M'$ . Тогда изменение величины  $g_{zz}$  будет связано с изменением положения оси инерции относительно молекулярных осей при переходе от  $M$  к  $M'$ , причем обе эти молекулы имеют одинаковую конфигурацию (рис. 2). Тем самым задача

сводится к известной проблеме пересчета вращательного  $g$ -фактора молекулы при изотопическом замещении [11].

Ввиду различия в ориентации оси инерции  $z$  в молекуле  $M$  и в  $M'$  амплитуды нормальных колебаний в этих молекулах будут различными, равняясь соответственно

$$\begin{aligned} Q &= r_3 = (\eta_1 + \eta_2) \beta \equiv \zeta \beta, \\ Q' &= r'_3 = (\eta'_1 + \eta'_2) \beta \equiv \zeta' \beta, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $\eta_j$  определены формулой (3) для  $M$ , а  $\eta'_j$  являются аналогами этих величин для мо-

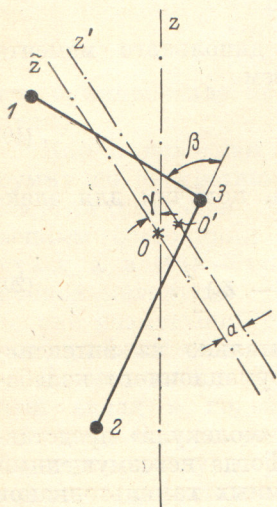


Рис. 2.

Точки  $O$  и  $O'$  — центры тяжести исходной и изотопически замещенной молекулы  $M$  и  $M'$ .

лекулы  $M'$ . Угол  $\gamma$  между осями инерции  $z$  и  $z'$  молекулы  $M$  и  $M'$  (рис. 2) равен

$$\gamma = \vartheta_1 - \vartheta'_1 = (\eta_1 \zeta - \eta'_1 \zeta') \beta \equiv \nu \beta, \quad (23)$$

а моменты инерции этих молекул соответственно равны

$$I_z = \zeta^2 i_z \beta^2, \quad I_{z'} = (\zeta')^2 i'_z \beta^2 \quad (24)$$

( $i'_z$  есть аналог величины  $i_z$ , вычисленный для молекулы  $M'$ ).

Формулы преобразования имеют более простой вид для компонент тензора  $\tau_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ), определяемого равенствами

$$\left. \begin{aligned} \tau_{\alpha\beta} &= \tau_{\alpha\beta, \text{эл.}} + \tau_{\alpha\beta, \text{яд.}}; \quad \tau_{\alpha\alpha, \text{яд.}} = \sum_j Z_j [(R_j)_\alpha]^2; \\ \tau_{\alpha\beta, \text{яд.}} &= - \sum_j Z_j (R_j)_\alpha (R_j)_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \tau_{\alpha\beta, \text{эл.}} &= \frac{2}{m} \sum_{k>0} \frac{\text{Re} [\langle \psi_k | L_\alpha | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | L_\beta | \psi_k \rangle]}{E_0 - E_k}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

В системе осей инерции диагональные элементы этого тензора пропорциональны  $g$ -факторам:  $g_{\alpha\alpha} = \tau_{\alpha\alpha} M_p / I_\alpha$ . Для деформированной линейной трехатомной молекулы (рис. 1) выполняются соотношения

$$\tau_{xx} = \tau_{yy} + O(\beta^2); \quad \tau_{xz} = O(\beta); \quad \tau_{zz} = O(\beta^2); \quad \tau_{xy} = \tau_{yz} = 0. \quad (26)$$

Выразим величину  $\tau_{z'z'}$  через компоненты  $\tau_{\alpha\beta}$  в системе осей инерции исходной молекулы  $M$ . Преобразование от оси  $z$  к оси  $z'$  осуществим в два этапа. Сперва повернем систему координат на угол  $\gamma$  вокруг оси,



перпендикулярной плоскости молекулы  $M$  и проходящей через ее центр тяжести  $O$ , и вычислим элемент  $\tau_{zz}$  (рис. 2). С точностью до  $O(\beta^2)$  включительно

$$\tau_{zz} = \tau_{zz} - 2\gamma\tau_{xz} + \tau_{xx}\gamma^2. \quad (27)$$

Далее совершим параллельный перенос, переводящий ось  $z$  в ось  $z'$ . При этом

$$\tau_{zz} - \tau_{z'z'} = \frac{2a}{e} d_n(\beta). \quad (28)$$

(Это соотношение можно вывести аналогично формулам (16) и (18)). Здесь  $d_n(\beta)$  — составляющая дипольного момента деформированной молекулы, перпендикулярная к оси  $z'$ , т. е.

$$d_n(\beta) = d_0\gamma + \beta \frac{\partial d}{\partial \beta}, \quad (29)$$

где  $d_0$  — дипольный момент молекулы в линейной конфигурации;  $\partial d/\partial \beta$  — производная дипольного момента по углу деформации, связанная с введенной ранее величиной  $\partial d/\partial Q$  соотношением  $\partial d/\partial \beta = \zeta \partial d/\partial Q$ . Через  $a$  обозначено расстояние между осями  $z$  и  $z'$ . Оно с точностью до  $O(\beta)$  включительно равно

$$a = r_3 - r'_3 + \gamma \Delta_{MM'} = (\zeta - \zeta' + l' \Delta_{MM'}) \beta \equiv p' \beta,$$

где  $\Delta_{MM'}$  — сдвиг центра тяжести молекулы в равновесной линейной конфигурации при изотопном замещении.

В общем случае применению формул (27), (28) и (29) препятствует то, что величина  $\tau_{xz}$  непосредственно не измеряется. Исключением является случай симметричной молекулы типа АВА, если в исходной молекуле  $M$  ядра 1 и 2 относятся к одному и тому же изотопу. Тогда по симметрии  $\tau_{xz} = 0$ ,  $d_0 = 0$ , и для колебательных  $g$ -факторов имеем

$$g_{zz} r_z^2 i_z - g_{z'z'} r_z'^2 i_z' = 2p' \frac{1}{e} \frac{\partial d}{\partial \beta} - g_{xx} I_x l'^2. \quad (30)$$

Здесь  $g_{xx}$  и  $I_x$  — вращательный  $g$ -фактор и поперечный момент инерции недеформированной молекулы  $M$ . Полученное соотношение можно использовать, в частности, для определения знака величины  $\partial d/\partial \beta$  по измеренным на опыте колебательным  $g$ -факторам молекул  $M$  и  $M'$ .

Для несимметричных молекул АВС можно получить соотношение, связывающее колебательные  $g$ -факторы исходной молекулы  $M$  и ее двух изотопических модификаций  $M'$  и  $M''$

$$\frac{g_{zz} r_z^2 i_z - g_{z'z'} r_z'^2 i_z'}{2l'} - \frac{g_{zz} r_z^2 i_z - g_{z''z''} r_z''^2 i_z''}{2l''} = \frac{d_0}{e} (p' - p'') + \frac{1}{e} \frac{\partial d}{\partial \beta} \left( \frac{p'}{l'} - \frac{p''}{l''} \right) - \frac{g_{xx} I_x}{2} (l' - l''). \quad (31)$$

В этой формуле величины без штрихов относятся к молекуле  $M$ , а величины с одним и двумя штрихами — соответственно к молекулам  $M'$  и  $M''$ . Подчеркнем, что соотношения (30) и (31) выведены в предположении малости угла деформации  $\beta$ . Поправки, учитывающие более высокие степени  $\beta$ , могут оказаться заметными, если в рассматриваемой молекуле есть атом водорода.

Полученные здесь общие результаты могут применяться в расчетах колебательных  $g$ -факторов линейных трехатомных молекул, а также их зависимости от изотопического замещения.

#### Литература

- [1] G. C. Wick. Z. Phys., 85, 25, 1933.
- [2] G. C. Wick. Nuovo Cimento, 10, 118, 1933.
- [3] G. C. Wick. Phys. Rev., 73, 51, 1948.



- [4] Н. Рамзей. Молекулярные пучки, 411. ИЛ, М., 1960.  
[5] W. H. Flygare. Chem. Rev., 74, 653, 1974.  
[6] W. H. Flygare, R. C. Benson. Mol. Phys., 19, 433, 1970.  
[7] B. J. Howard, R. E. Moss. Mol. Phys., 19, 433, 1970.  
[8] R. E. Moss, A. J. Perry. Mol. Phys., 25, 1121, 1973.  
[9] W. Hüttner, K. Morgenstern. Z. Naturforsch., 25a, 547, 1970.  
[10] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич,  
Б. И. Степанов. Колебания молекул, 699. «Наука», М., 1972.  
[11] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.  
[12] W. Hüttner, H. K. Bodensch, P. Nowick. Mol. Phys., 35, 729,  
1978.  
[13] J. M. L. J. Reinartz. Molecular beam electric resonance studies of linear  
molecules. Nijmegen, 1976.

Поступило в Редакцию 11 марта 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ