

$$\text{const} = 2^{-(2m+1)/2} \frac{\Gamma\left(\frac{4m-3}{m-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{5m-4}{2(m-1)}\right)} \approx 1,$$

$[\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция], условие (1.30) не меняется, если под v подразумевать наиболее вероятную скорость. Непосредственной проверкой нетрудно убедиться, что учет (1) не меняет и условие (1.29). Таким образом, приведенные в [1] оценки нижней и верхней границ применимости полученных выражений не изменяются.

Следует отметить, что выражение (5) теперь имеет следующую структуру:
 $W = (\text{распределение интенсивности в противоположном крыле линии}) \times \left(\sqrt{\frac{\pi}{3}} \times \right.$
 $\times \frac{C_0}{C_2} \approx 2 \Big) \exp(\varphi(\omega - \omega_0))$. Согласно [1], распределение в противоположном («положительном») крыле линии совпадает со статистическим контуром.

Литература

- [1] С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Опт. и спектр., 30, 413, 1971.
 [2] Э. Г. Копсон. Асимптотические разложения. Изд. «Мир», М., 1966.

Поступило в Редакцию 11 ноября 1970 г.

УДК 539.194.01

ПОСТОЯННЫЕ КОРИОЛИСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

В. С. Тимошин и И. Н. Годнев

В последнее время появляется все большее количество работ, посвященных изучению постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. Проводится, в частности, исследование постоянных кориолисова взаимодействия галогенидов элементов V группы [1-4]. Однако данные по этим коэффициентам не являются полными.

В настоящем сообщении проведено систематическое изучение постоянных кориолисова взаимодействия галогенидов V группы вида XY_3 на основе метода прогрессирующей жесткости [5-7]. Указанные молекулы имеют пирамидальную структуру (симметрия C_{3v}).

Матрицы постоянных кориолисова взаимодействия ξ^α ($\alpha = x, y, z$) имеют вид [8]

$$\xi^\alpha = L_q^{-1} C_q^\alpha \tilde{L}_q^{-1} = L_s^{-1} C_s^\alpha \tilde{L}_s^{-1}, \quad (1)$$

где L_q, L_s — соответственно формы колебаний в естественных координатах и координатах симметрии, а C_q^α и C_s^α — матрицы, введенные Мил и Поло [8] и Пономаревым [9].

Как следует из правила Яна [10], отличными от нуля будут следующие коэффициенты $\xi_{nt}^x, \xi_{nt}^y, \xi_{tt'}^x, \xi_{tt'}^y, \xi_{tt''}^x, \xi_{tt''}^y$. Индекс n относится к невырожденным колебаниям симметрии A_1 , t — к дважды вырожденным колебаниям симметрии E .

Нами была применена методика s-векторов [8, 11, 12], и для матрицы C_s^α были получены следующие формулы:

$$\left. \begin{aligned} C_{1,3a}^y &= -3 \sin \beta \cos \beta \varepsilon_X / \sqrt{2}, \\ C_{1,4a}^y &= (1 - \cos \alpha) C_{1,3a}^y / \sin \alpha, \\ C_{2,3a}^y &= \frac{3 \sqrt{2} \sin \beta \cos \beta}{\sin \alpha} [(1 - \cos \alpha) \varepsilon_X + \varepsilon_Y / 2], \\ C_{2,4a}^y &= (1 - \cos \alpha) C_{2,3a}^y / \sin \alpha, \\ C_{3a,4a}^y &= \frac{3 \sin \beta \cos \beta}{2 \sin \alpha} \varepsilon_Y. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Таблица 1

Постоянные кориолисова взаимодействия галогенидов элементов V группы

Молекула	$\xi_{1,3a}^V$	$\xi_{1,4a}^V$	$\xi_{2,3a}^V$	$\xi_{2,4a}^V$	$\xi_{3a,4a}^V$	ξ_{33}^Z	ξ_{34}^Z	ξ_{44}^Z
PF_3	0.3434	0.1574	-0.7500	-0.4061	-0.2760	0.4250	0.7805	-0.5803
PCl_3	0.4915	0.1858	-0.7041	-0.3198	-0.2320	0.5821	0.7164	-0.6828
PBr_3	0.6817	0.1889	-0.6042	-0.2002	-0.1698	0.7633	0.5886	-0.8101
PI_3	0.7706	0.1749	-0.5230	-0.1422	-0.1396	0.8406	0.5068	-0.8669
AsF_3	0.1792	0.0994	-0.7490	-0.4896	-0.3390	0.2329	0.8166	-0.4678
AsCl_3	0.2882	0.1411	-0.7720	-0.4359	-0.2980	0.3626	0.7969	-0.5420
AsBr_3	0.4742	0.1836	-0.7250	-0.3303	-0.2370	0.5645	0.7254	-0.6709
AsI_3	0.5867	0.1923	-0.6700	-0.2609	-0.2010	0.6756	0.6594	-0.7474
$^*\text{SbF}_3$	(0.1242)	(0.0733)	(-0.7420)	(-0.5132)	(-0.3790)	(0.1641)	(0.8197)	(-0.4318)
SbCl_3	0.2002	0.1085	-0.7540	-0.4799	-0.3320	0.2586	0.8141	-0.4819
SbBr_3	0.3886	0.1613	-0.7320	-0.3976	-0.2760	0.4418	0.7752	-0.5909
SbI_3	0.4685	0.1829	-0.7300	-0.3336	-0.2390	0.5587	0.7282	-0.6671
$^*\text{BiF}_3$	(0.0729)	(0.0456)	(-0.7670)	(-0.5325)	(-0.3805)	(0.0979)	(0.8181)	(-0.3997)
BiCl_3	0.1277	0.0751	-0.7510	-0.5118	-0.3600	0.1686	0.8196	-0.4341
BiBr_3	0.2469	0.1268	-0.7570	-0.4572	-0.3140	0.3145	0.8063	-0.5137
$^*\text{BiI}_3$	(0.3412)	(0.1568)	(-0.7350)	(-0.4073)	(-0.2820)	(0.4225)	(0.7812)	(-0.5788)

* Значения элементов ξ_a являются ориентировочными, поскольку экспериментальные значения структурных параметров этих молекул неизвестны. Угол Y-X-Y принят равным 100° по аналогии с другими молекулами [17].

- [1] Ю.
[2] Л.
[3] Е.
[4] К.
[5] М.
[6] И.
[7] В.
[8] J.
[9] Ю.
[10] Н.
[11] Е.
[12] М.
[13] Л.
[14] С.
[15] А.
[16] А.
[17] Та
Е

Здесь $\xi_a = 1/m_X$ симметрии. Элементы с результирующей симметрией $C_{\infty v}$ имеют метрические значения. Для грегорианской эллиптической кинематики в взаимном отношении

где I_{zz} — момент инерции относительно оси z.

Таблица 2

Сравнение рассчитанных значений постоянных кориолисова взаимодействия со спектроскопическими данными для молекулы PF_3

Постоянная кориолисова взаимодействия	По данным [3]	По данным [7]	По данным [18]	Наш расчет
$ \xi_{1,3a}^y $	0.37 ± 0.04	—	—	0.3434
ξ_{33}^z	—	0.48	—	0.4250
ξ_{44}^z	—	—	-0.606	-0.5803

Здесь α — угол Y-X-Y , β — угол между осью симметрии и связью X-Y , $\epsilon_{\text{X}} = 1/m_{\text{X}}$, $\epsilon_{\text{Y}} = 1/m_{\text{Y}}$. Ось z совпадает с осью симметрии, ось x лежит в плоскости симметрии. Формулы для элементов матрицы C_s^z приведены в работе [8].

Элементы $C_{n, tb}^x$ матрицы C_s^x получаются равными $-C_{n, ta}^y$, что согласуется с результатами работ [13, 14].

Используя зависимость между углами α и β , можно показать, что формулы для C_s^y (2) совпадают с формулами Пономарева и Ховрина [1]. Из совокупности имеющихся данных для постоянных кориолисова взаимодействия молекул симметрии C_{3v} [1, 13, 14] можно сделать вывод, что формулы работы [4] для C_s^y , которые значительно отличаются от формул (2), по-видимому, не являются правильными.

Для вычисления элементов матрицы формы L_s нами использован метод прогрессирующей жесткости [5, 6, 15], который позволяет в случае молекул галогенидов элементов V группы произвести расчет элементов матриц ξ^a на основании кинематических коэффициентов [7].

В табл. 1 приведены рассчитанные на ЭВМ значения постоянных кориолисова взаимодействия галогенидов элементов V группы.

Значения элементов матрицы ξ^z согласуются со следующим линейным соотношением [8]

$$\xi_{33}^z + \xi_{44}^z = \frac{I_{zz}}{2I_{xx}} - 1, \quad (3)$$

где I_{zz} — момент инерции относительно оси z .

Сравнение рассчитанных значений этих коэффициентов со спектроскопическими данными для молекулы PF_3 (табл. 2) показало, что метод прогрессирующей жесткости хорошо применим к молекулам галогенидов элементов V группы.

Литература

- [1] Ю. И. Пономарев, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., 26, 1062, 1969.
- [2] L. C. Hoskins, J. Chem. Phys., 45, 4594, 1966.
- [3] E. Hirota, Y. Morino. J. Mol. Spectr., 33, 460, 1970.
- [4] K. Venkateswarlu, C. Purushothaman, K. Babu, A. Joseph. Acta phys. polonica, 30, 807, 1966.
- [5] M. Larnaudie. J. Phys. et rad., 15, 365, 1954.
- [6] И. В. Орлова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., 6, 447, 1959.
- [7] В. С. Тимошинин, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., 28, 832, 1970.
- [8] J. H. Mead, S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1119, 1956.
- [9] Ю. И. Пономарев. Опт. и спектр., 18, 158, 1965.
- [10] H. A. Jahn. Phys. Rev., 56, 680, 1939.
- [11] Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960.
- [12] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [13] L. Henry, G. Amat. Cahiers Phys., 14, 230, 1960.
- [14] C. di Lauro, I. M. Mills, J. Mol. Spectr., 21, 386, 1966.
- [15] А. Н. Майоров, И. Н. Годнев. Ж. прикл. спектр., 4, 526, 1967.
- [16] A. M. Mirri. J. Chem. Phys., 47, 2823, 1967.
- [17] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Ed. L. E. Sutton, Chem. Soc. Spec. Publ. № 11, London, 1958.

Поступило в Редакцию 18 ноября 1970 г.