ТОМ XXIX, ВЫП. 6 • ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ • 1970 год

УДК 539.194.01

ОБ ИЗОТОПИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ПОСТОЯННЫМИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСТЯЖЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А. П. Александров, М. Р. Алиев и *В. Т. Алексанян*

Получены соотношения между постоянными центробежного растяжения изотопических разновидностей многоатомных молекул типа правил произведений и сумм. Рассмотрен ряд конкретных молекулярных моделей.

Введение

Постоянные центробежного растяжения (τ- или t-постоянные) многоатомной молекулы определяются по формулам [1, 2][1]

$$-2I^0_{\alpha\alpha}I^0_{\beta\beta}I^0_{\gamma\gamma}I^0_{\delta\delta}\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = t_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\partial\tilde{I}_{\alpha\beta}}{\partial q}F^{-1}\frac{\partial I_{\gamma\delta}}{\partial q}, \tag{1}$$

$$= \tilde{A}_{\alpha\beta}G^{-1}F^{-1}G^{-1}A_{\gamma\delta}, \tag{1a}$$

где $I^0_{\alpha\alpha}$ ($\alpha=x, y, z$) — равновесные значения главных моментов инерции, $\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}$ — столбцовые матрицы равновесных значений частных производных компонентов тензора инерции по внутренним колебательным координатам, G и F — матрицы кинематических и силовых коэффициентов,

$$A_{\alpha\alpha} = 2\{B_\beta\beta + B_\gamma\gamma\},\quad A_{\alpha\beta} = -\{B_\alpha\beta + B_\beta\alpha\},^2 \tag{2}$$

α, β, γ — компоненты столбцовой матрицы $\mathbf{R}$ векторов положения атомов в системе осей, направленных по главным осям тензора инерции, B_α, B_β, B_γ — прямоугольные матрицы перехода от декартовых смещений к внутренним координатам. Матрица F при изотопическом замещении не меняется, а если при этом сохраняются и направления главных осей инерции, то не меняются также матрицы $A_{\alpha\beta}$. Поэтому между t-постоянными изотопических разновидностей данной молекулы должны, очевидно, существовать соотношения, не зависящие от силовых коэффициентов. Этот вопрос в литературе практически не обсуждался. Имеются лишь частные соотношения между t-постоянными нелинейных молекул AB_2, полученные попутно в работах [3, 4]. В настоящей работе этот вопрос рассмотрен в достаточно общем виде, сформулирован ряд общих соотношений между t-постоянными изотопозамещенных молекул и получены соотношения для ряда практически важных частных случаев.

---

[1] Формула (1а) была позднее получена также в работах [5, 8, 9] и использована в [6, 7].

[2] Пользуясь результатом Мальо и Феригля [10] $\mathbf{B}\times\mathbf{R}=0$; легко показать, что $B_\alpha\beta = B_\beta\alpha$. Отсюда $A_{\alpha\beta} = -2B_\alpha\beta = -2B_\beta\alpha$ и [см. формулу (19)] $\partial I_{\alpha\beta}/\partial q = -2\widetilde{\frac{\partial\alpha}{\partial q}}m\beta = -2\widetilde{\frac{\partial\beta}{\partial q}}m\alpha$.

Правило произведений

Введем квадратную симметричную матрицу t-постоянных 9-го порядка t_1 или 6-го порядка t_2. Матрица t_2 получается из матрицы t_1 вычеркиванием строк и столбцов элементов с индексами $\beta\alpha$, $\gamma\alpha$ и $\gamma\beta$, которые тождественно равны элементам соответствующих строк и столбцов с индексами $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$. Тогда (1а) можно записать в виде

$$t = \tilde{A}G^{-1}F^{-1}G^{-1}A. \tag{3}$$

Матрица A размерности $(3N-6)\times 9$ или $(3N-6)\times 6$ (N — число атомов в молекуле) составлена из соответствующих столбцовых матриц $A_{\alpha\beta}$. Если записать матрицы A, G^{-1} и F^{-1} в координатах симметрии $q^s = \tilde{C}q$ (C—ортогональная матрица перехода от координат симметрии q^s к внутренним координатам q), то

$$t = \tilde{A}C\tilde{C}G^{-1}C\tilde{C}F^{-1}C\tilde{C}G^{-1}C\tilde{C}A = \tilde{A}_s G_s^{-1} F_s^{-1} G_s^{-1} A_s, \tag{4}$$

где $A_s = \tilde{C}A$, $G_s^{-1} = \tilde{C}G^{-1}C$, $F_s^{-1} = \tilde{C}F^{-1}C$.

Кроме того, для молекул типа сферического и симметричного волчка можно найти ортогональную матрицу R, приводящую матрицу t к блочному виду t^R

$$t^R = \tilde{R}tR = \tilde{R}A_s G_s^{-1} F_s^{-1} G_s^{-1} A_s R = \tilde{A}_{Rs} G_s^{-1} F_s^{-1} G_s^{-1} A_{Rs}. \tag{5}$$

Если при построении матриц A, G^{-1} и F^{-1} использованы зависимые координаты, то их необходимо исключить. Метод исключения зависимых координат описан в литературе [11].[3] Матрица t также может содержать зависимые строки и столбцы (всегда для t_1, а также для плоских молекул в блоке t_A). Исключение этой зависимости производится простым вычеркиванием соответствующих строк и столбцов в матрицах t и A.

Рассмотрим определители отдельных блоков матрицы t^R. Для i-того блока t_i^R имеем

$$|t_i^R| = |\tilde{A}_{iRs} G_{is}^{-1} F_{is}^{-1} G_{is}^{-1} A_{iRs}|, \tag{6}$$

а для двух изотопических молекул в самом общем случае (без сохранения направления главных осей инерции при изотопическом замещении)

$$\frac{|t_i^R|}{|t_i^{*R}|} = \frac{|\tilde{A}_{iRs} G_{is}^{-1} F_{is}^{-1} G_{is}^{-1} A_{iRs}|}{|\tilde{A}_{iRs}^{*} G_{is}^{*-1} F_{is}^{-1} G_{is}^{*-1} A_{iRs}^{*}|}. \tag{7}$$

Здесь и далее знак * относится к изотопозамещенным молекулам. Наиболее интересен случай, когда размерности матриц $G_{is}^{-1}F_{is}^{-1}G_{is}^{-1}$ и A_{iRs} совпадают. Тогда, если $|A_{iRs}^{*}| \neq 0$

$$\frac{|t_i^R|}{|t_i^{*R}|} = \frac{|G_{is}^{-1}|^2 \, |A_{iRs}|^2}{|G_{is}^{*-1}|^2 \, |A_{iRs}^{*}|^2}, \tag{8}$$

а если направления главных осей тензора инерции при изотопическом замещении не меняются, то $A_{iRs}^{*} = A_{iRs}$ и формула (8) принимает вид

$$\frac{|t_i^R|}{|t_i^{*R}|} = \frac{|G_{is}^{-1}|^2}{|G_{is}^{*-1}|^2}. \tag{9}$$

Используя формулу для отношения определителей матриц G^{-1} двух изотопозамещенных молекул [13], получаем окончательно

$$\frac{|t_i^R|}{|t_i^{*R}|} = \prod_r \left(\frac{m_r}{m_r^*}\right)^{2n_r^{(i)}} \prod_{l\in i} \left(\frac{M^*}{M}\right)_l^2 \prod_{\alpha\in i} \left(\frac{I_{\alpha\alpha}^{*0}}{I_{\alpha\alpha}^{0}}\right)^2 = \prod_{k\in i} \left(\frac{\omega_k^*}{\omega_k}\right)^4. \tag{10}$$

---

[3] В работе [12] рассмотрено исключение зависимых координат непосредственно при построении матриц $\partial I_{\alpha\alpha}/\partial q$ и $\partial I_{\alpha\beta}/\partial q$.

Здесь $n_r^{(i)}$ — число внешних координат типа i эквивалентных атомов вида r, которое легко определяется известным методом теории групп [13], M — масса молекулы, ω — значения гармонических частот колебаний, m — масса атома.

Другое потенциально полезное соотношение можно получить из (7) в случае, когда размерность матрицы t_i^R больше размерности матрицы $G_{is}^{-1}F_{is}^{-1}G_{is}^{-1}$ (направление главных осей тензора инерции может не сохраняться),

$$\frac{|A_{iRs}t_i^R\tilde{A}_{iRs}|}{|A^*_{iRs}t_i^{*R}\tilde{A}^*_{iRs}|}\,\frac{|A^*_{iRs}\tilde{A}^*_{iRs}|^2}{|A_{iRs}\tilde{A}_{iRs}|^2}=\frac{|G_{is}^{-1}|^2}{|G_{is}^{*-1}|^2}. \tag{11}$$

Это соотношение имеет смысл, конечно, только при

$$|A_{iRs}\tilde{A}_{iRs}|\neq 0,\quad |A^*_{iRs}\tilde{A}^*_{iRs}|\neq 0.$$

Когда размерность матрицы t_i^R меньше размерности матрицы $G_{is}^{-1}F_{is}^{-1}G_{is}^{-1}$, соотношение типа (11) не имеет места, так как в этом случае всегда матрица $A_{iRs}\tilde{A}_{iRs}$ не имеет обратной из-за равенства ее определителя нулю.

Формулы (8)—(11) устанавливают не зависящую от силового поля связь между t- (или τ-) постоянными пар изотопозамещенных молекул и аналогичны правилу произведений для гармонических частот колебаний молекул.

Применим соотношение (10) к молекулам типа $AB_2\,(C_{2v})$, $AB_3\,(C_{3v},\,D_{3h})$, $AB_4\,(T_d)$ и $AB_6\,(O_h)$. Для пары изотопозамещенных молекул типа AB_2 и $A^*B_2^*$ из (10) вытекают два соотношения для блоков t_{A_1} и t_{B_1} соответственно

$$\frac{(\tau_{xxxx}\tau_{zzzz}-\tau^2_{xxzz})}{(\tau^*_{xxxx}\tau^*_{zzzz}-\tau^{*2}_{xxzz})}=\left(\frac{m_A}{m_{A^*}}\right)^2\left(\frac{m_B}{m_{B^*}}\right)^4\left(\frac{M^*}{M}\right)^2\left(\frac{\sigma_{xx}\sigma_{zz}}{\sigma^*_{xx}\sigma^*_{zz}}\right)^4=\left(\frac{\omega_1^*\omega_2^*\sigma_{xx}\sigma_{zz}}{\omega_1\omega_2\sigma^*_{xx}\sigma^*_{zz}}\right)^4, \tag{12}$$

$$\frac{\tau_{xzxz}}{\tau^*_{xzxz}}=\left(\frac{m_A}{m_{A^*}}\right)^2\left(\frac{m_B}{m_{B^*}}\right)^4\left(\frac{M^*}{M}\right)^2\left(\frac{\sigma_{xx}\sigma_{zz}\sigma_{yy}}{\sigma^*_{xx}\sigma^*_{zz}\sigma^*_{yy}}\right)^2=\left(\frac{\omega_3^*}{\omega_3}\right)^4\left(\frac{\sigma_{xx}\sigma_{zz}}{\sigma^*_{xx}\sigma_{zz}}\right)^2. \tag{13}$$

Здесь и далее $(\sigma_{xx},\ \sigma_{yy},\ \sigma_{zz})$ — вращательные постоянные молекул. Эти соотношения проверены для ряда изотопических разновидностей молекул типа $AB_2\,(C_{2v})$. Во всех рассмотренных случаях наблюдалось хорошее выполнение соотношений (12) и (13). Конкретные вычисления не приводятся из-за отсутствия места.

Для молекул AB_3 и $A^*B_3^*\,(C_{3v})$ из (10) следуют также два соотношения, соответствующие блокам t_{A_1} и t_E соответственно [4] (ось z совпадает с осью симметрии).

$$\frac{\begin{vmatrix}\tau_{zzzz} & \tau_{xxzz}\\ \tau_{xxzz} & (\tau_{xxxx}+\tau_{xxyy})/2\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}\tau^*_{zzzz} & \tau^*_{xxzz}\\ \tau^*_{xxzz} & (\tau^*_{xxxx}+\tau^*_{xxyy})/2\end{vmatrix}}=\left(\frac{m_A}{m_{A^*}}\right)^2\left(\frac{m_B}{m_{B^*}}\right)^4\left(\frac{M^*}{M}\right)^2\left(\frac{\sigma_{xx}\sigma_{zz}}{\sigma^*_{xx}\sigma^*_{zz}}\right)^4=\left(\frac{\omega_1^*\omega_2^*}{\omega_1\omega_2}\right)^4\left(\frac{\sigma_{xx}\sigma_{zz}}{\sigma^*_{xx}\sigma^*_{zz}}\right)^4, \tag{14}$$

$$\frac{(\tau_{zyzy}\tau_{xyxy}-\tau^2_{zyxx})}{(\tau^*_{zyzy}\tau^*_{xyxy}-\tau^{*2}_{zyxx})}=\left(\frac{m_A}{m_{A^*}}\right)^2\left(\frac{m_B}{m_{B^*}}\right)^6\left(\frac{M^*}{M}\right)^2\left(\frac{\sigma_{xx}}{\sigma^*_{xx}}\right)^8\left(\frac{\sigma_{zz}}{\sigma^*_{zz}}\right)^2=$$
$$=\left(\frac{\omega_3^*\omega_4^*}{\omega_3\omega_4}\right)^4\left(\frac{\sigma_{xx}}{\sigma^*_{xx}}\right)^6\left(\frac{\sigma_{zz}}{\sigma^*_{zz}}\right)^2, \tag{15}$$

[4] В формулу (15) входит постоянная τ_{zyxx}, соответствующий которой член $1/4\ \tau_{zyxx}P_zP_yP_x^2$ вращательного гамильтониана не имеет отличных от нуля диагональных элементов и не дает вклада во вращательную энергию молекулы во втором приближении теории возмущений [14], в четвертом же приближении вклад этого члена уже нельзя отделить от вклада членов более высокого порядка [15]. Поэтому формула (15) может быть использована в основном для контроля правильности теоретически вычисленных τ-постоянных. Такая ситуация имеет место и для ряда других молекул.

а для пар молекул типа AB_3 и $A^*B_3^*$ симметрии D_{3h}, AB_4 и $A^*B_4^*$ симметрии T_d, а также молекул AB_6 и $A^*B_6^*$ симметрии O_h получаем следующие соотношения для всех отличных от нуля τ-постоянных:

$$\left(\frac{\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\tau^*_{\alpha\beta\gamma\delta}}\right)=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{A_1}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4 \quad (AB_3\longrightarrow A^*B_3^*), \tag{16}$$

$$\left(\frac{\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\tau^*_{\alpha\beta\gamma\delta}}\right)=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{A_{1g}}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{E}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4 \quad (AB_4\longrightarrow A^*B_4^*) \tag{17}$$

и

$$\left(\frac{\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\tau^*_{\alpha\beta\gamma\delta}}\right)=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{A_{1g}}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{E_g}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{F_{2g}}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4=$$
$$=\left(\frac{\omega^*}{\omega}\right)^4_{F_{2u}}\left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^4 \quad (AB_6\longrightarrow A^*B_6^*), \tag{18}$$

В (16)—(18) $\sigma_{\alpha\alpha}=(\sigma_{xx},\ \sigma_{yy},\ \sigma_{zz})$.

Эти соотношения получаются также из (32) непосредственно.

Правила произведений для τ-постоянных существуют также для молекул типа $AB_4\,(C_{4v})$, $A_2B_2\,(C_{2h})$, A_2B_4 и $A_3B_4\,(D_{2d})$ и некоторых других молекул.

Правила сумм

С целью вывода соотношений между t-постоянными типа правила сумм для квадратов частот колебаний изотопозамещенных молекул [16] рассмотрим формулу (1) и явные выражения производных

$$\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q}=2\left\{\frac{\partial\tilde\beta}{\partial q}m\beta+\frac{\partial\tilde\gamma}{\partial q}m\gamma\right\},\quad \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}=-\left\{\frac{\partial\tilde\alpha}{\partial q}m\beta+\frac{\partial\tilde\beta}{\partial q}m\alpha\right\}, \tag{19}$$

где m — диагональная матрица масс атомов, $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$, $\frac{\partial\beta}{\partial q}$, $\frac{\partial\gamma}{\partial q}$ — прямоугольные матрицы перехода от внутренних координат к декартовым смещениям. В главной системе декартовых координат, определяемой условиями

$$\sum_{a=1}^{N} m_a\alpha_a^0=0,\quad I_{\alpha\beta}=-\sum_{a=1}^{N} m_a\alpha_a^0\beta_a^0=0 \tag{20}$$

(α_a^0, β_a^0, $\gamma_a^0=x_a^0$, y_a^0, z_a^0 — проекции вектора равновесного положения a-го атома $\mathbf{r}_a$), элементы матриц $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$, $\frac{\partial\beta}{\partial q}$, $\frac{\partial\gamma}{\partial q}$ представляют собой проекции ρ^0_{ia}-векторов Поло, которые выражаются через векторы ρ_{ia}, не зависящие от масс атомов и координаты поступательных ($\mathbf{T}_i$) и вращательных ($\theta_i\times\mathbf{r}_a$) движений молекулы по формуле [17]

$$\rho^0_{ia}=\rho_{ia}-\mathbf{T}_i-(\theta_i\times\mathbf{r}_a),\quad T_i^\alpha=a_i^\alpha/M,\quad \theta_i^\alpha=b_i^\alpha/I^0_{\alpha\alpha} \tag{21}$$

$$\mathbf{a}_i=\sum_a m_a\rho_{ia},\quad \mathbf{b}_i=\sum_a m_a(\mathbf{r}_a\times\rho_{ia}). \tag{22}$$

Подставив (21) и (22) в (19) и учитывая (20), получим

$$\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q}=2\{\tilde\rho_\beta m\beta^0+\tilde\rho_\gamma m\gamma^0\}, \tag{23}$$

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}=-\{\tilde\rho_\alpha m\beta^0+\tilde\rho_\beta m\alpha^0\}-\frac{I^0_{\alpha\alpha}-I^0_{\beta\beta}}{I^0_{\gamma\gamma}}\{\tilde\rho_\beta m\alpha^0+\tilde\rho_\alpha m\beta^0\}=$$
$$=-2\,(I^0_{\gamma\gamma})^{-1}\{J_\alpha(\tilde\rho_\alpha m\beta^0)+J_\beta(\tilde\rho_\beta m\alpha^0)\}, \tag{24}$$

где $J_\alpha=\tilde\alpha^0 m\alpha^0$. Матрица ρ_α состоит из проекций ρ^α_{ia}. Для всех производных $\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}$ молекул типа сферического волчка и для одной производной

$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}$ молекул типа симметричного волчка с $I^0_{\alpha\alpha} = I^0_{\beta\beta} \neq I^0_{\gamma\gamma}$ вращательный член в (24) равен нулю, поэтому для этих молекул имеем

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q} = -\{\bar{\rho}_\alpha m^{\beta 0} + \bar{\rho}_\beta m^{\alpha 0}\}. \tag{25}$$

Формулы (23)—(25) можно записать в удобной для вычислений декартовой системе координат при условии сохранения направления осей этой системы параллельными системе главных осей тензора инерции молекулы. Для этого требуется выразить координаты α^0_a через координаты R^α_a относительно новой системы

$$\alpha^0_a = \sum_b m_b \left(R^\alpha_a - R^\alpha_b\right)/M. \tag{26}$$

Тогда из (23)—(25) получим

$$\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q_i} = \frac{2}{M}\left\{\sum_{a,\,b} m_a m_b \left[\rho^\beta_{ia}\left(R^\beta_a - R^\beta_b\right) + \rho^\gamma_{ia}\left(R^\gamma_a - R^\gamma_b\right)\right]\right\}, \tag{27}$$

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q_i} = -\frac{1}{I^0_{\gamma\gamma} M^3}\left\{\sum_{a,\,b} m_a m_b \left[\mu_\alpha \rho^\alpha_{ia}\left(R^\beta_a - R^\beta_b\right) + \mu_\beta \rho^\beta_{ia}\left(R^\alpha_a - R^\alpha_b\right)\right]\right\} \tag{28}$$

и в случае отсутствия вращений с учетом сноски[2] можно записать

$$\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q_i} = -\frac{2}{M}\left\{\sum_{a,\,b} m_a m_b \rho^\alpha_{ia}\left(R^\beta_a - R^\beta_b\right)\right\}, \tag{29}$$

$$\text{В (28)} \quad \mu_\alpha = \sum_{a=1}^{N} m_a \left[\sum_{b=1}^{N} m_b \left(R^\alpha_a - R^\alpha_b\right)\right]^2.$$

Перейдем к выводу соотношений между t-постоянными. В целях простоты ограничимся случаем изотопического замещения одного атома или эквивалентной совокупности атомов одного элемента при условии сохранения направления главных осей тензора инерции. В наиболее простом случае отсутствия вращений и трансляций $\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q}$ и $\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}$, как видно из (23) и (25), являются линейными функциями, а $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — квадратичными функциями масс атомов.

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = c_1 m_1^2 + c_2 m_1 + c_3, \tag{30}$$

где m_1 — масса замещаемого атома, c_1, c_2 и c_3 — не зависящие от m_1 коэффициенты. Записав (30) для четырех изотопозамещенных молекул, удовлетворяющих поставленным условиям, мы получим систему четырех уравнений относительно c_1, c_2, c_3. Исключение из этой системы коэффициентов c_1, c_2, c_3 приводит к следующему соотношению между t-постоянными четырех изотопозамещенных молекул:

$$\sum_{ijkl}^{4} \alpha_{ijkl} \left(m^0_1\right)_i \left(m^1_1\right)_j \left(m^2_1\right)_k \left(t_{\alpha\beta\gamma\delta}\right)_l = 0. \tag{31}$$

Здесь α_{ijkl} равно $+1$ для четных и -1 для нечетных перестановок. Если снять ограничения, поставленные при выводе (31), то мы получим более сложные соотношения между t-постоянными большего числа изотопических молекул. В наименее выгодном случае соотношение типа правила сумм существует между t-постоянными 12 изотопических молекул. Все эти соотношения получены в явном виде, однако из-за отсутствия места мы их не приводим.

Некоторые частные соотношения

Анализ формул (1) и (23)—(25), (27)—(29) позволяет сделать следующие заключения.

1. Изотопическое замещение атома в центре тяжести молекулы оставляет неизменными величины всех производных $\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q}$, $\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q}$ и соответствующих τ-постоянных.

2. Частные производные $\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q}$ и постоянные $\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ молекул, принадлежащих к точечным группам C_n, C_{nv}, C_{nh}, S_n, D_n, D_{nd}, D_{nh} с $n \geqslant 2$ остаются постоянными при замещениях атомов на выделенной оси симметрии молекулы α, совпадающей с главной осью α тензора инерции.

3. Частные производные $\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial q}$ и постоянные $t_{\beta\gamma\beta\gamma}$ молекул, принадлежащих к точечным группам C_n, C_{nv}, C_{nh}, S_n, D_n, D_{nd}, D_{nh} с $n \geqslant 3$ и V_d остаются постоянными при замещениях атомов на выделенной оси симметрии α, совпадающей с главной осью α тензора инерции.

Нетрудно показать также, что для молекул AB_n (атом A находится в центре тяжести молекулы) при замещениях $AB_n \to A^*B_n^*$ все произведения типа $m^2{}_B\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ остаются неизменными

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(\frac{m_{B^*}}{m_B}\right)^2 \tau^*_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(\frac{\sigma\alpha\alpha}{\sigma^*\alpha\alpha}\right)^2 \tau^*{}_{\alpha\beta\gamma\delta}. \qquad (32)$$

Для молекул $A\ldots CB_n$ (C_n, C_{nv}, C_{nh}, S_n, D_n, D_{nd}, D_{nh} с $n \geqslant 2$) с выделенной осью симметрии α, совпадающей с главной осью тензора инерции, вне которой имеется всего одна изотопически эквивалентная совокупность атомов B, при изотопическом замещении $A\ldots CB_n \to A^*\ldots C^*B_n^*$ не меняется произведение $m^2{}_B\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$

$$\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \left(\frac{m_{B^*}}{m_B}\right)^2 t^*_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma^*_{\alpha\alpha}}\right)^2 \tau^*_{\alpha\alpha\alpha\alpha}, \qquad (33)$$

а для молекул $A\ldots CB_n$, принадлежащих к точечным группам C_n, C_{nv}, C_{nh}, S_n, D_n, D_{nd}, D_{nh} с $n \geqslant 3$ и V_d с выделенной осью симметрии α имеем

$$t_{\beta\gamma\beta\gamma} = \left(\frac{m_B}{m_{B^*}}\right)^2 t^*_{\beta\gamma\beta\gamma} = \left(\frac{\sigma^*_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\alpha}}\right)^2 t^*_{\beta\gamma\beta\gamma}. \qquad (34)$$

Литература

[1] D. Kivelson, E. B. Wilson, Jr. J. Chem. Phys., *21*, 1229, 1953.
[2] М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян. ДАН СССР, *169*, 1329, 1966.
[3] W. E. Smyth. Austr. J. Phys., *12*, 109, 1959.
[4] В. Т. Алексанян, А. П. Александров, М. Р. Алиев. Опт. и спектр., *26*, 526, 1969.
[5] S. J. Cyvin, G. Hagen. Chem. Phys. Letters, *1*, 645, 1968.
[6] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, G. Hagen. Zs. Naturforsch., *23a*, 1649, 1968.
[7] B. N. Cyvin, I. Elvebredd, S. J. Cyvin. Zs. Naturforsch., *24a*, 139, 1969.
[8] P. Pulay, W. Sawodny. J. Molec. Spectr., *26*, 150, 1968.
[9] K. Klauss, G. Strey. Zs. Naturforsch., *23a*, 1308, 1968.
[10] R. J. Malhiot, S. M. Ferigle. J. Chem. Phys., *22*, 717, 1954.
[11] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. АН СССР, М., 1960.
[12] R. Gold, J. M. Dowling, A. G. Meister. J. Molec. Spectr., *2*, 9, 1958.
[13] Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М. 1960.
[14] Z. I. Slawsky, D. M. Dennison. J. Chem. Phys., *7*, 509, 1939.
[15] М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян. Опт. и спектр., *24*, 388, 1968.
[16] J. Heicklen. J. Chem. Phys., *36*, 721, 1962.
[17] S. R. Polo. J. Chem. Phys., *24*, 1133, 1956.

Поступило в Редакцию 8 января 1970 г.