

IX. ASZIMMETRIKUS PÖRGETTYŰK ENERGIASZINTJEI

Általános aszimmetrikus pörgettyű esetén ($I_c > I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B > C$) a $\Psi_{J\tau M}$ sajátfüggvények a jól ismert szimmetrikus pörgettyű hullámfüggvények, a $|JKM\rangle$ bázisfüggvények, lineárkombinációiként írhatók fel:

$$\Psi_{J\tau M}(\phi, \theta, \chi) = \sum_{K=-J}^{+J} C_K^{J\tau M} |JKM\rangle \quad (1)$$

Az (1) egyenletben τ csupán egy index (nem kvantumszám), mely $-J$ -től $+J$ -ig fut, az energiaszintek matematikai kifejezésében nem szerepel, csupán a megoldásokat számozza, mégpedig úgy, hogy $\tau = -J$ a legalacsonyabb energiájú, míg $\tau = +J$ a legmagasabb energiájú megoldásfüggvény. A $C_K^{J\tau M}$ keverési koeficienssek adott $J\tau M$ mellett tulajdonképpen az aszimmetrikus pörgettyű forgási Hamilton-mátrixának sajátvektor komponensei a szimmetrikus pörgettyű sajátvektorainak bázisán.

Az (1) egyenletet a merev rotátor energiaszintjeire vonatkozó Schrödinger-egyenletbe beírva kapjuk, hogy

$$\sum_K C_K^{J\tau M} H_R |JKM\rangle = E \sum_K C_K^{J\tau M} |JKM\rangle, \quad (2)$$

ahol a H_R forgási Hamilton operátor alakja nyilvánvalóan

$$H_R = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_c^2}{2I_{cc}} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2. \quad (3)$$

A (1)-(2) egyenletekben a J és M szerinti összegzés felesleges, hiszen azok az aszimmetrikus pörgettyűkre is jó kvantumszámok (a K nem az). Szorozzuk meg a kifejezést balról $\langle JK'M|$ -mel és integráljunk. Azt találjuk, hogy az energiák a következő $(2J+1) \times (2J+1)$ -szeres szekuláris determinánsból származtathatók:

$$\left| H_{K'K}^{JM} - E \delta_{K'K} \right| = 0, \quad (4)$$

ahol

$$H_{K'K}^{JM} = \langle JK'M | H_R | JKM \rangle , \quad (5a)$$

és nyilván

$$H_{K'K}^{JM} = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\chi \Psi_{JK'M}^* \hat{H}_R \Psi_{JKM} . \quad (5b)$$

A mátrixelemek megadása (az integrálok analitikusan számíthatók!) és a megfelelő sajátérték-problémák megoldása előtt tegyünk egy kis kitérőt a szimmetria és a csoportelmélet területére.

A H_R forgási Hamilton-operátor azzal a fontos szimmetriatulajdonsággal rendelkezik, hogy az a , b és c tengelyek körüli 180° -os forgatás (összesen három szimmetriaművelet) a Hamilton-operátort változatlanul hagyja (az operátor, $\hat{H}_R = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2$, kvadratikus alakja miatt; másképpen: ellipszoid szimmetriája van). Azaz bármelyik aszimmetrikus pörgettyű a D_2 csoportba tartozik, amit szokás német szóval *Vierergruppe*-nek (V) is nevezni. A csoportműveleteket és a karaktereket az alábbi táblázat tartalmazza:

A $D_2(V)$ csoport csoportkarakterei

Szimmetria	jelölés	Csoportműveletek			
		E	$C_2(c)$	$C_2(b)$	$C_2(a)$
A	A	1	1	1	1
B_1	B_c	1	1	-1	-1
B_2	B_b	1	-1	1	-1
B_3	B_a	1	-1	-1	1

Az első oszlop tartalmazza a hagyományos csoportelméleti jelöléseket. A második oszlop a B indexeként azt a tengelyt tünteti fel, amely körül a forgatás történik.

A következőkben meg kívánjuk vizsgálni, hogyan transzformálódik a $|JKM\rangle$ hullámfüggvény a $D_2(V)$ csoport szimmetriaműveletei hatására. Előtte azonban vegyük észre, hogy $|JKM\rangle$ a testcentrált, álló xyz koordináta-rendszer által meghatározott, míg a csoportműveletek az a , b és c forgó tehetetlenségi főtengelyek által meghatározottak. Három lehetséges módja van az xyz és abc tengelyek egymással történő kölcsönös megfeleltetésének. Nyújtott (közel-prolát, *near-prolate*) típusú aszimmetrikus pörgettyűk esetén az I, míg lapított (közel-oblát, *near-oblate*) típusú aszimmetrikus pörgettyűk esetén a III reprezentációt szokás alkalmazni, annak megfelelően, hogy a γ/β hányados a lehető legkisebb legyen. A II-es reprezentációt nagyon aszimmetrikus ($\kappa \approx 0$) molekulákra alkalmazzuk.

Az abc tehetetlenségi főtengelyek és a testcentrált xyz koordináták lehetséges megfeleltetései

Testcentrált koordináták	Reprezentáció		
	I (prolát)	II (köztes)	III (oblát)
x	b	c	a
y	c	a	b
z	a	b	c

Ezt a jelölésmódot King, Hainer és Cross vezette be: *J. Chem. Phys.* **11**, 27 (1943).

Ha a reprezentáció kérdése eldöntetett, akkor a szimmetriaműveleteknek az Euler-szögekre való hatását kell megvizsgálni. A műveletek hatását a következő táblázat foglalja össze:

Csoport- művelet	Descartes koordináta transzformáció	Euler-szög transzformáció
E	$x \rightarrow x$ $y \rightarrow y$ $z \rightarrow z$	$\phi \rightarrow \phi$ $\theta \rightarrow \theta$ $\chi \rightarrow \chi$
$C_2(z)$	$x \rightarrow -x$ $y \rightarrow -y$ $z \rightarrow z$	$\phi \rightarrow \phi$ $\theta \rightarrow \theta$ $\chi \rightarrow \pi + \chi$
$C_2(y)$	$x \rightarrow -x$ $y \rightarrow y$ $z \rightarrow -z$	$\phi \rightarrow \pi + \phi$ $\theta \rightarrow \pi - \theta$ $\chi \rightarrow \pi - \chi$
$C_2(x)$	$x \rightarrow x$ $y \rightarrow -y$ $z \rightarrow -z$	$\phi \rightarrow \pi + \phi$ $\theta \rightarrow \pi - \theta$ $\chi \rightarrow -\chi$

Tehát a következőt írhatjuk fel az ismert

$$d_{MM}^J(\theta) = d_{-M, -M'}^J(\theta), \exp(iK\pi) = (-1)^K \text{ és}$$

$$|JKM\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{MK}^{J*}(\phi, \theta, \chi) = (-1)^{M-K} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{-M-K}^J(\phi, \theta, \chi)$$

azonosságok segítségével:

$$C_2(z)|JKM\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \exp(iM\phi) d_{MK}^J(\theta) \exp[iK(\pi + \chi)] = (-1)^K |JKM\rangle$$

$$\begin{aligned} C_2(y)|JKM\rangle &= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \exp[iM(\phi + \pi)] d_{MK}^J(\pi - \theta) \exp[iK(\pi - \chi)] = \\ &= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} (-1)^M \exp(iM\phi) (-1)^{-J-M} d_{M, -K}^J(\theta) (-1)^K \exp(-iK\chi) = \\ &= (-1)^{J-K} |J-KM\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_2(x)|JKM\rangle &= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \exp[iM(\phi+\pi)] d_{MK}^J(\pi-\theta) \exp[iK(-\chi)] = \\
&= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} (-1)^M \exp(iM\phi) (-1)^{-J-M} d_{M,-K}^J(\theta) \exp(-iK\chi) = \\
&= (-1)^{-J} |J-KM\rangle
\end{aligned}$$

A fenti három egyenlet azt sugallja, hogy a $|JKM\rangle$ függvények helyett használjunk egy szimmetria-adaptált $|J \pm KM\rangle$ bázist. $K \neq 0$ esetén tehát az új bázis

$$|JKMs\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|JKM\rangle + (-1)^s |J-KM\rangle], \quad (6)$$

ahol s értéke 0 és 1 lehet, míg $K = 0$ -ra az új bázis

$$|J0Ms\rangle = (-1)^s |J0M\rangle = |J0M\rangle, \quad (7)$$

ahol csak az $s = 0$ választás elképzelhető.

Ekkor tehát a $D_2(V)$ csoport négy szimmetriaműveletére

$$E|JKMs\rangle = |JKMs\rangle, \quad (8a)$$

$$C_2(z)|JKMs\rangle = (-1)^K |JKMs\rangle, \quad (8b)$$

$$C_2(y)|JKMs\rangle = (-1)^{J-K+s} |JKMs\rangle, \quad (8c)$$

$$C_2(x)|JKMs\rangle = (-1)^{-J+s} |JKMs\rangle. \quad (8d)$$

Azaz a $(2J+1) \times (2J+1)$ szekuláris determináns négy blokkra esik szét. A sajátértékek és a sajátvektorok a $D_2(V)$ csoport egy-egy irreducibilis reprezentációjához tartoznak:

Szekuláris determináns	K	s	Szimmetria jelölés	
			$J_{\text{páros}}$	$J_{\text{páratlan}}$
E^+	páros	0	A	B_z
E^-	páros	1	B_z	A
O^+	páratlan	0	B_x	B_y
O^-	páratlan	1	B_y	B_x

Ennyi kitérő után most már elkezdhetjük az egyes blokkok mátrixelemeinek számítását. Emlékezzünk arra, hogy a molekulacentrált forgó koordináta-rendszerben a $\mathbf{J}$ -re vonatkozó kommutációs összefüggések anomálisak. A korábban tanultak alapján azt írhatjuk, hogy

$$\langle JKM | J_x | JK \pm 1M \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}, \quad (9a)$$

$$\langle JKM | J_y | JK \pm 1M \rangle = \mp \frac{i}{2} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}, \quad (9b)$$

$$\langle JKM | J_z | JKM \rangle = K. \quad (9c)$$

Mátrixszorzási szabályok, mint pl.

$$\langle JKM | J_x^2 | JK'M \rangle = \sum_{K''} \langle JKM | J_x | JK''M \rangle \langle JK''M | J_x | JK'M \rangle \quad (10)$$

segítségével lehet a szükséges mátrixelemeket kiszámítani. A diagonális mátrixelemekre a következőt kapjuk:

$$\langle JKM | J_x^2 | JKM \rangle = \langle JKM | J_y^2 | JKM \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - K^2], \quad (11a)$$

$$\langle JKM | J_z^2 | JKM \rangle = K^2, \quad (11b)$$

míg a nem-diagonális elemekre:

$$\begin{aligned} \langle JKM | J_x^2 | JK \pm 2M \rangle &= -\langle JKM | J_y^2 | JK \pm 2M \rangle = \\ &= \frac{1}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \end{aligned} \quad (11c)$$

Vizsgáljuk a kapott eredményt a közel prolát szimmetrikus pörgettyű esetre, melybe a molekulák többsége tartozik. Eredményeink:

$$\boxed{H_{KK}^{JM} = \frac{1}{2}(B+C)[J(J+1) - K^2] + AK^2} \quad (12a)M$$

$$\boxed{H_{K,K \pm 2}^{JM} = \frac{1}{4}(B-C)[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2}} \quad (12b)M$$

Tehát csak a páros illetve páratlan K szintek hatnak kölcsön egymással.

Az így megadott mátrixot kell diagonalizálni ahhoz, hogy megkapjuk az aszimmetrikus pörgettyű energiaszintjeit (sajátértékek) és a keverési koefficienseket (sajátvektorok). Természetesen az egész feladatot el lehetett volna végezni a lapított szimmetrikus pörgettyű sajátfüggvényeit mint bázisfüggvényeket felhasználva is.

TABLE 4-2. SYMMETRY PROPERTIES OF ASYMMETRIC-TOP WAVE FUNCTIONS

Designation		Behavior with 180° rotation about principal axes		
Cross, Hainer, and King K_{-1} K_1	Dennison c a	a (least moment)	b (intermediate moment)	c greatest moment)
e e	$+$ $+$	$+$	$+$	$+$
e o	$-$ $+$	$+$	$-$	$-$
o o	$-$ $-$	$-$	$+$	$-$
o e	$+$ $-$	$-$	$-$	$+$

TABLE 4-3. SELECTION RULES FOR ASYMMETRIC TOPS
In all cases $\Delta J = 0, \pm 1$.

Axes parallel to dipole moment	Allowed transitions	
	Cross, Hainer, and King	Dennison
a (least)	$ee \longleftrightarrow eo$ $oo \longleftrightarrow oe$	$++ \longleftrightarrow -+$ $-- \longleftrightarrow +-$
b (intermediate)	$ee \longleftrightarrow oo$ $eo \longleftrightarrow oe$	$++ \longleftrightarrow --$ $-+ \longleftrightarrow +-$
c (greatest)	$ee \longleftrightarrow oe$ $oo \longleftrightarrow eo$	$++ \longleftrightarrow +-$ $-- \longleftrightarrow -+$

$E(A,B,C)$ számítása kis J értékekre

Jelölje aszimmetrikus pörgettyű esetén az energiaszinteket J_{K_{-1},K_1} , ahol $K_{-1} |K|$ értéke, melyet az aszimmetrikus pörgettyű a nyújtott (prolát, $A > B = C$) határesetben venne fel, míg K_1 a $|K|$ értéke a lapított (oblát, $A = B > C$) határesetben. K_{-1} értéke J és 0 között változik, míg K_1 értéke 0 és J között. Azaz a lehetséges energiaszintek: $J_{J,0}, J_{J,1}, J_{J-1,1}, J_{J-1,2}, \dots$ stb. Az energiaszinteket egy τ indexszel is jelölhetjük (J_τ), ahol $\tau = K_{-1} - K_1$, és $\tau + J$ -től $-J$ -ig egységenként változik, ahogy az energia csökken. Megjegyzendő, hogy K_{-1} az a tengely körüli forgatáshoz, míg K_1 a c tengely körüli forgatáshoz kapcsolódik. Ekkor a $D_2(V)$ csoport szerinti jelölések megfeleltethetők a $K_{-1}K_1$ pár szerinti (páros, páratlan) paritásnak:

$$\begin{aligned} A &\leftrightarrow ee \\ B_c &\leftrightarrow oe \\ B_b &\leftrightarrow oo \\ B_a &\leftrightarrow eo \end{aligned}$$

Prolát szimmetrikus pörgettyű esetén $\exp(\pm iK_{-1}\chi)$ az a körüli forgatás, tehát szimmetrikus a hullámfüggvény, ha K_{-1} páros, és antiszimmetrikus a hullámfüggvény, ha K_{-1} páratlan.

Aszimmetrikus pörgettyű hullámfüggvényének szimmetria tulajdonságai (a szimmetria viselkedés a főtengely körüli 180° -os forgatásra):

K_{-1}	K_1	a (legkisebb mom.)	b (közepes mom.)	c (legnagyobb mom.)
e	e	+	+	+
e	o	+	–	–
o	o	–	+	–
o	e	–	–	+

(A b tengely körüli szimmetria a $K_{-1} + K_1$ összeg paritásából határozható meg.)

$$\boxed{J=0}$$

Csupán egyetlen szint lehetséges, 0_{00} (tehát $ee \leftrightarrow A$ a szimmetria), melynek energiája a (12a) képlet alapján természetesen nulla.

$$\boxed{J=1}$$

Három szint ($2J + 1 = 3$) lehetséges, 1_{10} , 1_{11} és 1_{01} . A hipotetikus 1_{00} szint ($ee \leftrightarrow A$) A szimmetriájú, az E^- szekuláris determináns blokkból jön, mely nem elképzelhető $K=0$ és $s=1$ -re.

Az $\boxed{1_{10} \text{ szint}}$ szimmetriája ($oe \leftrightarrow B_c$) B_c , ennek megfelelően a 1×1 -es O^+ blokkból számítható az alábbi módon ($|JKMs\rangle$ a hullámfüggvény):

$$|\langle 11M0 | H_R | 11M0 \rangle - E = 0| ,$$

amiből a (12a) és (12b) egyenletek felhasználásával közvetlenül adódik, hogy

$$\begin{aligned} E(A, B, C) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 11M | + \langle 1-1M |] H_R \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 11M | + \langle 1-1M |] = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{1}{2}(B+C) + A \right] + \left[\frac{1}{2}(B+C) + A \right] + 2 \frac{1}{2}(B-C) \right\} = A + B \end{aligned}$$

Az $\boxed{1_{11} \text{ szint}}$ szimmetriája ($oo \leftrightarrow B_b$) B_b , ennek megfelelően a 1×1 -es O^- blokkból számítható az alábbi módon:

$$|\langle 11M1 | H_R | 11M1 \rangle - E = 0| ,$$

melynek megoldása

$$\begin{aligned} E(A, B, C) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 11M | - \langle 1-1M |] H_R \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 11M | - \langle 1-1M |] = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{1}{2}(B+C) + A \right] + \left[\frac{1}{2}(B+C) + A \right] - 2 \frac{1}{2}(B-C) \right\} = A + C \end{aligned}$$

Az $\boxed{1_{01} \text{ szint}}$ szimmetriája ($eo \leftrightarrow B_a$) B_a , ennek megfelelően a 1×1 -es E^+ blokkból számítható az alábbi módon:

$$|\langle 10M0 | H_R | 10M0 \rangle - E = 0| ,$$

melynek megoldása

$$E(A, B, C) = B + C .$$

A sajátértékeket az un. Wang-transzformáció segítségével is ki lehet számítani, most ez következzen.

A 3×3 -as Hamilton-mátrix (az oblát szimmetrikus pörgettyű bázisán):

K	$ -1\rangle$	$ 0\rangle$	$ +1\rangle$
$\langle -1 $	$2\alpha + \beta$	0	2γ
$\langle 0 $	0	2α	0
$\langle +1 $	2γ	0	$2\alpha + \beta$

A megadott mátrix felépítése és tulajdonságai:

- (a) A korábban megismert definícióknak megfelelően $\alpha = \frac{1}{2}(A+B)$, $\beta = C - \frac{1}{2}(A+B)$ és $\gamma = \frac{1}{4}(A-B)$.
- (b) A diagonálison kívüli elemek olyan bázisállapotokat kötnek össze, melyek K -ban 2-vel különböznek.
- (c) A mátrix szimmetrikus *mindkét* diagonálisra, hiszen a bázisvektorok degeneráltak $\pm K$ -ra. Ebből az következik, hogy transzformációval áttérhetünk egy új reprezentációra, melyben az új bázisfüggvények $\frac{1}{\sqrt{2}}\{|J+K\rangle \pm |J-K\rangle\}$ alakúak. Ezt a transzformációt az un. U_J Wang-mátrix segítségével végezhetjük el:

$$U_J = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \ddots & & & & & \ddots \\ & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & \ddots & & & & \ddots \end{bmatrix}$$

- U_J -re fennáll, hogy (a) $(2J+1) \times (2J+1)$ dimenziós; (b) $U_J = U_J^{-1}$; és (c) a faktorizált $\tilde{\mathbf{H}} = U_J \mathbf{H} U_J$ mátrix négy blokkra bomlik, melyek rendje nagyjából $\approx \frac{1}{2}J$.

$J = 1$ -re a Wang-transzformált $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{U}_J \mathbf{H} \mathbf{U}_J$ mátrix:

$$\begin{bmatrix} 2\alpha + \beta - 2\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha + \beta + 2\gamma \end{bmatrix}$$

Azaz $J = 1$ -re három megoldást kaptunk:

$$A + B, \quad A + C, \quad B + C.$$

Másképpen,

$$E(1_{10}) = A + B,$$

$$E(1_{11}) = A + C,$$

$$E(1_{01}) = B + C,$$

ahol a jelölés $J_{K_a K_c}$, és $K_a - J$ -től 0-ig, míg K_c 0-tól $+J$ -ig fut.

Más hasznos jelölés: J_τ , ahol $\tau = K_A - K_C$, így a fenti állapotok jele 1_1 , 1_0 és 1_{-1} (ebben az esetben az állapotok energiája monoton csökken, ha τ $+J$ -től $-J$ -ig fut).

$$\boxed{J=2}$$

Öt szint ($2J + 1 = 5$) lehetséges, 2_{20} , 2_{21} , 2_{11} , 2_{12} és 2_{02} . A 2_{21} , 2_{11} és 2_{12} szintek a B_a , B_b és B_c egy-dimenziós reprezentációkhoz tartoznak, így könnyen számíthatók. Azonban a 2_{20} és 2_{02} szintek mindketten A szimmetriájúak ($ee \leftrightarrow A$), azaz a következő 2×2 -es E^+ szekuláris determináns megoldásai:

$$\begin{vmatrix} \langle 20M0 | H_R | 20M0 \rangle - E & \langle 20M0 | H_R | 22M0 \rangle \\ \langle 22M0 | H_R | 20M0 \rangle & \langle 22M0 | H_R | 22M0 \rangle - E \end{vmatrix} = 0$$

A gyököket például számítógépes algebrai programmal lehet viszonylag könnyedén előállítani.

Magasabb J -kre is el lehet a számítást végezni (analitikusan természetesen maximum a 4×4 -es blokkok kezelhetők). A szintek besorolásánál megjegyzendő, hogy két szint bizonyíthatóan soha nem keresztezheti egymást.

TABLE 6.5 Asymmetric Top Energy Levels for $J \leq 3$

Level ^a	Energy $E(A, B, C)$	Symmetry
0 ₀₀	0	A
1 ₁₀	$A + B$	B_c
1 ₁₁	$A + C$	B_b
1 ₀₁	$B + C$	B_a
2 ₂₀	$2A + 2B + 2C + 2[(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{\frac{1}{2}}$	A
2 ₂₁	$4A + B + C$	B_a
2 ₁₁	$A + 4B + C$	B_b
2 ₁₂	$A + B + 4C$	B_c
2 ₀₂	$2A + 2B + 2C - 2[(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{\frac{1}{2}}$	A
3 ₃₀	$5A + 5B + 2C + 2[4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)]^{\frac{1}{2}}$	B_c
3 ₃₁	$5A + 2B + 5C + 2[4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)]^{\frac{1}{2}}$	B_b
3 ₂₁	$2A + 5B + 5C + 2[4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)]^{\frac{1}{2}}$	B_a
3 ₂₂	$4A + 4B + 4C$	A
3 ₁₂	$5A + 5B + 2C - 2[4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)]^{\frac{1}{2}}$	B_c
3 ₁₃	$5A + 2B + 5C - 2[4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)]^{\frac{1}{2}}$	B_b
3 ₀₃	$2A + 5B + 5C - 2[4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)]^{\frac{1}{2}}$	B_a

^a $J_K(\text{prolate})K(\text{oblate})$

Ray mutatta meg elsőként (1932-ben), hogy előnyös az ún. Ray-féle aszimmetria paraméter, κ , bevezetése:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}.$$

Könnyen belátható, hogy nyújtott szimmetrikus pörgettyűre ($B = C$) illetve lapított szimmetrikus pörgettyűre ($A = B$) -1 és $+1$ között változik κ , míg $B = \frac{1}{2}(A + C)$ esetén $\kappa = 0$, azaz az energiaszintek szimmetrikusan helyezkednek el átlagértékük (a középső szint) körül.

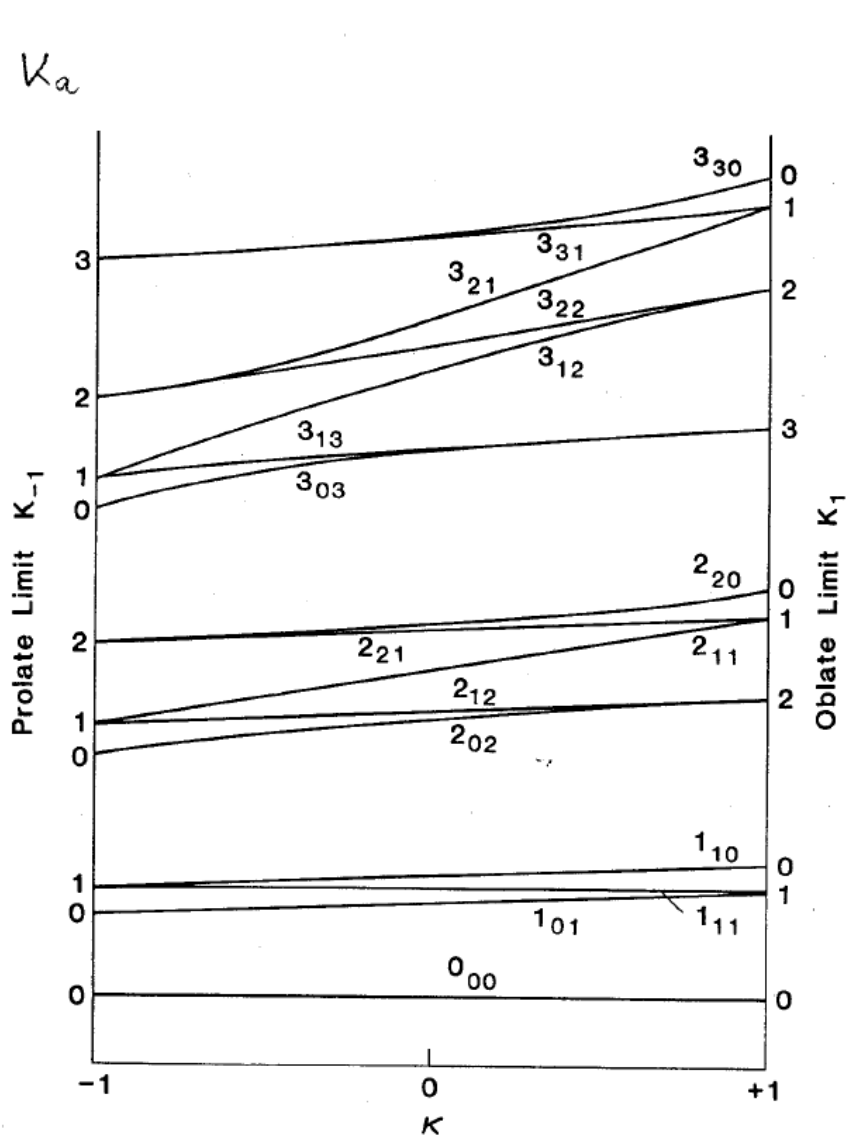


FIGURE 6.9 Energy levels of an asymmetric top as a function of the asymmetry parameter κ , calculated for $A = 5$ and $C = 3$.

További megjegyzések:

1.) A $H_{K',K}^{JM}$ mátrixelemek számításához használjuk fel κ -t:

$$2A - B - C = \left(\frac{A - C}{2} \right) (3 - \kappa)$$

$$B - C = \left(\frac{A - C}{2} \right) (1 + \kappa)$$

Ekkor

$$\frac{H_{K',K}^{JM}}{hc} = \left(\frac{A - C}{4} \right) H_{K',K}^{JM}(\kappa) + \delta_{K',K} \frac{B + C}{2} J(J + 1)$$

A végeredmény:

$$\frac{E^{J\tau M}}{hc} = F^{J\tau M} = \frac{A - C}{4} \varepsilon_\tau(\kappa) + \frac{B + C}{2} J(J + 1),$$

ahol $\varepsilon_\tau(\kappa)$ a τ -adik sajátértéke a

$$H_{K',K}^{JM}(\kappa) = (3 - \kappa) \delta_{K',K} (K')^2 + \\ \frac{1 + \kappa}{2} \delta_{K,K'+2} \sqrt{[J(J + 1) - K'(K' + 1)][J(J + 1) - (K' + 1)(K' + 2)]} + \\ \frac{1 + \kappa}{2} \delta_{K,K'-2} \sqrt{[J(J + 1) - K'(K' - 1)][J(J + 1) - (K' - 1)(K' - 2)]}$$

mátrixnak.

2.) Az energiaszintek κ -függése (6.9 ábra):

$$\kappa(A - C) = 2B - A - C \Rightarrow B = \frac{\kappa(A - C) + A + C}{2}, \text{ és így}$$

$$1_{10}: A + B = A + \frac{A + C + \kappa(A - C)}{2} = \frac{(A - C)}{2} \kappa + \frac{1}{2} (3A + C) \text{ lineáris függés,}$$

$A = 5$ és $C = 3$ esetén $\kappa + 9$, azaz 8 és 10 között változik.

$$1_{11}: A + C = 8, \text{ konstans.}$$

$$1_{01}: B + C = C + \frac{A + C + \kappa(A - C)}{2} = \frac{(A - C)}{2} \kappa + \frac{1}{2} (3C + A) \text{ lineáris függés.}$$

**Kiválasztási szabályok többatomos
molekulák forgási átmeneteire**

Az átmeneti dipólusmomentum mátrix elemeinek általános definíciója:

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \psi_n^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_m d\tau, \quad (1)$$

ahol $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i = \sum_i (-e) \mathbf{r}_i + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \mathbf{r}_{\alpha}$ a dipólusmomentum operátor (az összegzés mind a magokra (α), mind az elektronokra (i) vonatkozik).

Tisztán forgási átmenetekre

$$\psi_m = \psi_{\text{rot},m}(\phi, \theta, \chi) \psi_{\text{vib}}(\mathbf{Q}; \phi, \theta, \chi) \psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{Q}, \phi, \theta, \chi), \quad (2a)$$

$$\psi_n = \psi_{\text{rot},n}(\phi, \theta, \chi) \psi_{\text{vib}}(\mathbf{Q}; \phi, \theta, \chi) \psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{Q}, \phi, \theta, \chi). \quad (2b)$$

Így az átmeneti dipólusmomentum mátrix elemei

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \psi_{\text{rot},n}^* \int \psi_{\text{vib}}^* \int \psi_e^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_e d\tau_e \psi_{\text{vib}} d\mathbf{Q} \psi_{\text{rot},m} d\tau_{\text{rot}}, \quad (3)$$

ahol a középen lévő integrál a ψ_e elektronállapotra jellemző állandó dipólusmomentum vektor (a dipólusmomentum operátor várható értéke). Minthogy ψ_e és $\boldsymbol{\mu}$ is függ a magkoordinátáktól, így a $\boldsymbol{\mu}$ dipólusmomentum vektor függ a magkonfigurációtól. Egyenletünket továbbírva

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \psi_{\text{rot},n}^* \left[\int \psi_{\text{vib}}^* (\mathbf{Q}) \boldsymbol{\mu}(\mathbf{Q}) \psi_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \right] \psi_{\text{rot},m} d\tau_{\text{rot}}, \quad (4)$$

ahol a szögletes zárójelen belül lévő integrál a rezgésekre átlagolt állandó dipólusmomentum az adott elektronállapotban:

$$\boldsymbol{\mu}(\phi, \theta, \chi) = \mu_0 \mathbf{n}(\phi, \theta, \chi) \quad (5)$$

ahol μ_0 a molekuláris dipólusmomentum nagysága és $\mathbf{n}(\phi, \theta, \chi)$ a $\boldsymbol{\mu}$ irányába mutató, az Euler-szögektől függő egységvektor. Tehát az eredmény:

$$\mathbf{R}^{nm} = \mu_0 \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\chi \psi_{\text{rot},n}^* (\phi, \theta, \chi) \mathbf{n}(\phi, \theta, \chi) \psi_{\text{rot},m} (\phi, \theta, \chi). \quad (6)$$

A (6) kifejezés azt jelenti, hogy $\mathbf{R}^{nm} = 0$, amennyiben a molekula nem rendelkezik állandó dipólusmomentummal. Azaz ebben az esetben a (merev) molekulának nincs tiszta mikrohullámú (forgási) spektruma!

A különböző forgási típusokra vonatkozó kiválasztási szabályokat a (6) kifejezésben $\mathbf{n}$ -re vonatkozó integrál vizsgálatával kaphatjuk meg.

Kiválasztási szabályok összefoglalása

Típus	μ	J	K	M
Lineáris ^a	$\mu_0 \neq 0$	$\Delta J = \pm 1$	(a)	$\Delta M = 0, \pm 1$
Gömbi	$\mu_0 \neq 0$ ^b	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta K = 0$	$\Delta M = 0, \pm 1$
Szimmetrikus	$\mu_0 \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta K = 0$ ^c	$\Delta M = 0, \pm 1$
Aszimmetrikus	$\mu_0 \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	(d)	$\Delta M = 0, \pm 1$

^a Lineáris pörgettyűkre sem $\mathbf{n}(\phi, \theta, \chi)$, sem ψ_{rot} nem függ χ -től.

^b Merev gömbi pörgettyűk nem rendelkeznek állandó dipólusmomentummal.

^c Szimmetrikus pörgettyűkre a $\Delta K = 0$ megszorítás abból adódik, hogy a dipólusmomentum iránya egybeesik a főtengely irányával, azaz belátható, hogy $\mathbf{n}(\phi, \theta, \chi) = (\sin \theta \sin \phi, \sin \theta \cos \phi, \cos \theta)$.

^d Minthogy aszimmetrikus pörgettyűkre K nem megfelelő kvantumszám, így K értékére nem is adható meg megszorítás.

Bizonyítás kétatomos molekulákra:

Kétatomos rezgő-forgó molekulákra a μ molekulacentrált dipólus-momentum vektor iránya szimmetria okokból a molekulatengellyel esik egybe:

$$\mu = \mathbf{i}\mu_x + \mathbf{j}\mu_y + \mathbf{z}\mu_z ,$$

azaz

$$\mu = \mathbf{i}\mu(R)\sin\theta\cos\phi + \mathbf{j}\mu(R)\sin\theta\sin\phi + \mathbf{z}\mu(R)\cos\theta .$$

Ekkor az $\mathbf{R}^{nm}$ integrál alakja

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi_n^* \psi_m \mu R^2 \sin\theta dR d\theta d\phi .$$

A magmozgásokat leíró hullámfüggvényre használjuk a következő összefüggést:

$$\psi_N = \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{rot}} = \frac{S_v(q)}{R} Y_J^M(\theta, \phi)$$

Kissé más alakba írva az integrált:

$$\int_0^\infty S_v(q) S_{v'}(q) \mu(R) dR \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{J'}^{M'} [Y_J^M]^* (\mathbf{i}\sin\theta\cos\phi + \mathbf{j}\sin\theta\sin\phi + \mathbf{k}\cos\theta) \sin\theta d\theta d\phi$$

Három szög szerinti integrálunk van ($\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ és $\mathbf{k}$ komponensek), ezek közül az utolsó

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_J^M]^* Y_{J'}^{M'} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi .$$

A ϕ szerinti integrál (ld. a H-atom szokásos tárgyalását)

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iM'\phi) \exp(iM\phi) d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[i(M - M')\phi] d\phi = \delta_{M, M'} ,$$

azaz eltűnik, kivéve ha $M = M'$ (azaz $\Delta M = 0$).

A θ szerinti integrál kiszámítása asszociált Legendre-polinomok igénybe vételét igényli:

$$\cos\theta P_J^{|m|}(\cos\theta) = \frac{(J + |m|)}{(2J + 1)} P_{J-1}^{|m|}(\cos\theta) + \frac{(J - |m| + 1)}{(2J + 1)} P_{J+1}^{|m|}(\cos\theta) .$$

Az asszociált Legendre-polinomok ortogonalitása,

$$\int_0^\pi \left[P_{J'}^{(m)}(\cos \theta) \right]^* P_J^{(m)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2J+1} \delta_{J,J'} = 0, \text{ kivéve ha } J = J',$$

azt jelenti, hogy a levezetett kiválasztási szabály $\Delta J = \pm 1$. Az **i**-t és **j**-t magában foglaló integrálok kiszámításánál a kiválasztási szabályok a $\Delta M = \pm 1$ esettel bővülnek.

Tekintsük a dipólusmomentumot a molekulacentrált koordinátarendszerben: $\boldsymbol{\mu} = (\mu_a, \mu_b, \mu_c)$. Az aszimmetrikus pörgettyű $J_{K_a K_c}$ forgási állapotából kiinduló átmenetek észlelhetők, ha

$\boldsymbol{\mu}$			$\Delta K_a = \Delta K_{\text{pr}}$	$\Delta K_c = \Delta K_{\text{ob}}$
	$\mu_a \neq 0$	<i>a</i> típusú átmenet	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$	$\Delta K_c = 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
vagy	$\mu_b \neq 0$	<i>b</i> típusú átmenet	$\Delta K_a = 1, \pm 3, \pm 5, \dots$	$\Delta K_c = 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
vagy	$\mu_c \neq 0$	<i>c</i> típusú átmenet	$\Delta K_a = 1, \pm 3, \pm 5, \dots$	$\Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

Ha a molekula közel-nyújtott (*near-prolate*) pörgettyű ($B \approx C$), úgy a $\Delta K_a = 0, \pm 1$ átmeneteknek lesz a legnagyobb az intenzitása, melyeket a $\Delta K_a = \pm 2, \pm 3, \dots$ átmenetek követnek. Ha a molekula közel-lapított (*near-oblate*) pörgettyű ($B \approx A$), úgy a $\Delta K_c = 0, \pm 1$ átmeneteknek lesz a legnagyobb az intenzitása, melyeket a $\Delta K_c = \pm 2, \pm 3, \dots$ átmenetek követnek.

A $\Delta J = -1, 0$ és $+1$ átmeneteket P-, Q- és R-sávoknak szokás nevezni, bár ezek a vonalak átfednek, összekeverednek az alacsony és magas J értékekre, és tiszta forgási színeként nem adnak sáv szerkezetet, mint az infravörös színeként.

Centrifugális torzulás

Az egyszerűség kedvéért először tekintsünk egy egyszerű egy-dimenziós esetet a centrifugális torzulás kvalitatív megértésére, azaz a molekula forogjon egy tengely körül. Klasszikusan a molekula forgási energiája

$$W_f = \frac{1}{2I} \mathbf{J}^2 ,$$

ahol I az (aszimmetrikus) pörgettyű tehetetlenségi nyomatéka és $\mathbf{J}$ a forgási impulzusmomentum. Tételezzük fel, hogy a tehetetlenségi nyomaték az egyetlen R (nyújtási) koordinátától függ ($I = \mu R^2$). A centrifugális erő, mely R növekedését eredményezi,

$$F_f = -\frac{dW_f}{dR} = -\frac{1}{2} \mathbf{J}^2 \frac{d(1/I)}{dR} .$$

Míthogy a centrifugális erő R -t kis ΔR -rel megváltoztatja ($\Delta R = R - R_e$), így visszatérítő erő lép fel. Harmonikus közelítésben

$$W_p = \frac{1}{2} k \Delta R^2 ,$$

ahol k erőállandó jellegű mennyiség. Az egyensúlyi mag-mag távolságnál

$$F_f + F_p = 0 , \text{ vagy másképpen } -\frac{dW_f}{d(\Delta R)} - \frac{dW_p}{d(\Delta R)} = 0 .$$

Tehát

$$\Delta R = -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{J}^2}{k} \frac{d(1/I)}{dR} .$$

Így a forgási energia változása

$$\Delta W_f = -F_f \Delta R = -\frac{1}{4} \frac{\mathbf{J}^4}{k} \left[\frac{d(1/I)}{dR} \right]^2 .$$

Továbbá azt is figyelembe kell vennünk, hogy a ΔR kitérés hatására a potenciális energia is változik, továbbra is harmonikus potenciált feltételezve

$$\Delta W_p = \frac{1}{2} k (\Delta R)^2 = \frac{1}{8} \frac{\mathbf{J}^4}{k} \left[\frac{d(1/I)}{dR} \right]^2.$$

Tehát a teljes energia változás, $\Delta W_f + \Delta W_p$, a következő egyszerű alakot ölti:

$$\Delta W = -\frac{1}{8} \frac{\mathbf{J}^4}{k} \left[\frac{d(1/I)}{dR} \right]^2.$$

Azaz azt látjuk, hogy a centrifugális torzulás mindig csökkenti az energiát, mégpedig az impulzusmomentum negyedik hatványával és az inverz molekuláris erőállandóval arányosan.

Általános esetben a forgás mind a három tehetetlenségi főtengely körül történik, és Wilson és Howard (1936) nyomán az energiaváltozás a következő alakban írható fel:

$$\Delta W = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta,$$

ahol a $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ molekuláris állandó (centrifugális torzulási állandó) alakja

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} \frac{\partial \mu_{\gamma\delta}}{\partial R_j} (k^{-1})_{ij},$$

ahol $\mu_{\alpha\beta}$ és $\mu_{\gamma\delta}$ az egy-dimenziós eset $1/I$ tényezőjének felelnek meg:

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} 1/I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 1/I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1/I_{zz} \end{pmatrix},$$

míg az erőállandókat a

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} R_i R_j$$

kifejezés definiálja.

A molekuláris potenciálnak ez a harmonikus közelítése meglehetősen jól működik –alacsony energiáknál– a centrifugális torzulás tárgyalására. Az R_i koordinátákat normálkoordinátáknak választva

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_i} \frac{\partial \mu_{\gamma\delta}}{\partial Q_i} \left(\frac{1}{4\pi^2 \nu_i^2} \right) .$$

Szerencsére a 81 lehetséges $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ molekulaállandó zöme zérus, sőt, a nemzérus elemek között rendkívül nagyszámú szimmetria összefüggés áll fenn. Háromatomos aszimmetrikus molekulákra (pl. H_2O) a független állandók száma mindössze öt, lineáris molekulákra pedig még ennél is kevesebb.

Nyújtott szimmetrikus pörgettyű példája:

$$\frac{E}{hc} = \tilde{B}_v J(J+1) - (\tilde{A}_v - \tilde{B}_v) K^2 - \tilde{D}_J J^2(J+1)^2 - \tilde{D}_{JK} J(J+1)K^2 - \tilde{D}_K K^4$$

$$\begin{aligned} \text{CF}_3\text{CCH} \quad \tilde{B}_0 &= 2877.95 \text{ MHz} \\ \tilde{D}_J &= 0.00024 \text{ MHz} \\ \tilde{D}_{JK} &= 0.0063 \text{ MHz} \end{aligned}$$

A $\tilde{D}_J$ tag a vonalakat alacsonyabb frekvenciák felé tolja el, az eltolás növekszik J növekedésével. A $\tilde{D}_{JK}$ tag a term értékeket felbontja, mindegyik $|K|$ más értékéhez tartozik. Nehezebb molekulákra a $\tilde{D}_{JK}$ tag oly kicsi, hogy alacsony J értékekre a felbontás kísérletileg nem észlelhető.

Submillimeter Microwave Spectrum of $\text{H}_2^{16}\text{O}^\dagger$

Frank C. De Lucia, Paul Helminger, Robert L. Cook, * and Walter Gordy
 Department of Physics, Duke University, Durham, North Carolina 27706
 (Received 7 October 1971)

The absorption spectrum of water vapor, in addition to giving information about the structure and properties of the water molecule, is of practical importance because of the effects of water vapor on the propagation of electromagnetic radiation. However, precise measurements of only 6 ground-vibrational-state transitions of H_2^{16}O have been reported in the microwave region. We report the measurement of nine new rotational transitions of H_2^{16}O and the remeasurement to higher accuracy of the four previously known submillimeter lines. The frequencies of the newly observed transitions are (in Mc/sec) $10_{2,3}-9_{1,6}$, 321 225.644; $7_{5,3}-6_{4,6}$, 437 346.667; $6_{4,3}-5_{3,6}$, 439 150.812; $7_{5,2}-6_{4,1}$, 443 018.295; $6_{4,2}-5_{3,1}$, 470 888.947; $5_{3,3}-4_{1,6}$, 474 689.127; $6_{4,4}-7_{1,7}$, 488 491.133; $5_{3,2}-4_{1,1}$, 620 700.807; and $2_{1,1}-2_{0,2}$, 752 033.227. These transitions have been measured with a submillimeter-wave spectrometer which employs a klystron-driven crystal harmonic generator and a 1.6°K InSb photoconducting detector. With this work, the lines contributing the major portion of the atmospheric absorption of water vapor in the region up to 800 Gc/sec have been precisely measured.

TABLE I. Observed microwave rotational transitions of H_2^{16}O (Mc/sec).

Transition	Observed frequency	Predicted frequency ^a	Ref. ^b
$6_{1,6}-5_{2,3}$	22 235.079 85	22 235.357	c, d
$3_{1,3}-2_{2,0}$	183 310.117	183 309.088	e, f
$10_{2,3}-9_{3,6}$	321 225.644	321 177.800	g
$5_{1,5}-4_{2,2}$	325 152.919	325 152.564	h, g
$4_{1,4}-3_{2,1}$	380 197.372	380 197.937	h, g
$7_{5,3}-6_{4,0}$	437 346.667	437 349.099	g
$6_{4,3}-5_{3,0}$	439 150.812	439 148.422	g
$7_{5,2}-6_{4,1}$	443 018.295	443 015.802	g
$4_{2,3}-3_{3,0}$	448 001.075	447 998.370	h, g
$6_{4,2}-5_{3,1}$	470 888.947	470 891.452	g
$5_{3,3}-4_{1,6}$	474 689.127	474 692.604	g
$6_{4,4}-7_{1,7}$	488 491.133	488 490.803	g
$1_{1,0}-1_{0,1}$	556 936.002	556 934.048	1, g
$5_{3,2}-4_{1,1}$	620 700.807	620 693.613	g
$2_{1,1}-2_{0,2}$	752 033.227	752 035.445	g

TABLE II. Rotational and distortion constants of H_2^{16}O (Mc/sec).^a

$A = 835\,840.29 \pm 1.00$	
$B = 435\,351.72 \pm 0.90$	
$C = 278\,138.70 \pm 0.90$	
$\Delta_J = 37.594 \pm 0.049$	$\Delta_{JK} = -172.91 \pm 0.34$
$\Delta_K = 973.29 \pm 0.19$	$\delta_J = 15.210 \pm 0.020$
$\delta_K = 41.05 \pm 0.30$	
$H_J = (1.566 \pm 0.039) \times 10^{-2}$	$H_{JK} = (-4.21 \pm 1.14) \times 10^{-2}$
$H_{KJ} = (-5.10 \pm 0.21) \times 10^{-1}$	$H_K = (3.733 \pm 0.015) \times 10^{-3}$
$h_J = (7.80 \pm 0.18) \times 10^{-3}$	$h_{JK} = (-2.52 \pm 0.22) \times 10^{-2}$
$h_K = (1.097 \pm 0.052) \times 10^{-3}$	
$L_{JK} = (-3.06 \pm 0.93) \times 10^{-3}$	$L_{KKJ} = (1.03 \pm 0.24) \times 10^{-2}$
$L_K = (-2.34 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	$I_K = (-1.35 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
$P_K = (5.20 \pm 0.15) \times 10^{-3}$	$\rho_K = (3.8 \pm 2.1) \times 10^{-3}$

observe selection rules

adiabatic expansion

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1^{(1)} + \mathcal{H}_2^{(2)} + \mathcal{H}_3^{(3)} + \mathcal{H}_4^{(4)}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2}(B+C)P^2 + [A - \frac{1}{2}(B+C)](P_z^2 - b_z P_z^2), \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_2^{(1)} = -\Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 - 2\delta_J P^2 P_z^2 - \delta_K (P_z^2 P_z^2 + P_z^2 P_z^2), \quad (3) \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_3^{(2)} = H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 + 2h_J P^4 P_z^2 + h_{JK} P^2 (P_z^2 P_z^2 + P_z^2 P_z^2) + h_K (P_z^4 P_z^2 + P_z^2 P_z^4), \quad (4) \quad (7)$$

$$\mathcal{H}_4^{(3)} = L_{JK} P^4 P_z^4 + L_{KKJ} P^2 P_z^6 + L_K P_z^8 + I_K (P_z^6 P_z^2 + P_z^2 P_z^6), \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_5^{(4)} = P_K P_z^{10} + \rho_K (P_z^8 P_z^2 + P_z^2 P_z^8), \quad (6)$$

Van Vleck transformation
 (nonrigid behavior)

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 100, 182-192 (1983)

Effective Pade Hamiltonian Operator and Its Application for Treatment of H_2^{16}O Rotational Spectrum in the Ground StateA. V. BURENIN, T. M. FEVRAL'SKIKH, E. N. KARYAKIN,
O. L. POLYANSKY, AND S. M. SHAPIN*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of the USSR, Gorky, USSR*

Both microwave and infrared data on frequencies of rotational transitions in the H_2^{16}O ground state are fitted for the first time within the limits of experimental errors. This fitting is based on a representation of the effective rotational Hamiltonian operator in the form of a Pade operator. New experimental data on frequencies of microwave transitions in the submillimeter wave region are obtained.

TABLE II

Experimental and Calculated Frequencies of Microwave Rotational Transitions for H_2^{16}O in the Ground State

Transition Upper state	Lower state	Obs. Freq. (MHz) $\nu_{\text{obs}}(\Delta)_{\text{obs}}$	Cal. Freq. (MHz) $\nu_{\text{cal}}(\Delta)_{\text{cal}}$	$\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{obs}}^a$ KHz	$\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{obs}}^b$ KHz	$\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{obs}}^c$ KHz
6 ₁₆ - 5 ₂₃		22 235.07985(5)	22 235.07985(5)	0		- 14 136
3 ₁₃ - 2 ₂₀		183 310.0906(15)	183 310.0906(15)	0		3 851
10 ₂₉ - 9 ₃₆		321 225.64(24)	321 225.64(24)	0		2 410
5 ₁₅ - 4 ₂₂		325 152.919(27)	325 152.914(27)	5		- 14 153
4 ₁₄ - 3 ₂₁		380 197.372(25)	380 197.376(25)	- 4		- 4 485
7 ₅₃ - 6 ₄₀		437 346.67(20)	437 346.30(16)	370		- 71 760
6 ₂₃ - 5 ₃₀		439 150.812(53)	439 150.875(52)	- 63		- 29 918
7 ₂₂ - 6 ₃₁		443 018.30(21)	443 018.32(17)	- 20		- 72 330
4 ₂₃ - 3 ₃₀		448 001.075(22)	448 001.079(22)	- 4		25 133
6 ₄₂ - 5 ₅₁		470 888.95(19)	470 888.67(18)	280		- 29 790
5 ₃₃ - 4 ₄₀		474 689.127(72)	474 689.034(70)	93		17 260
6 ₂₄ - 7 ₁₇		488 491.13(38)	488 491.32(36)	- 190		5 490
8 ₆₃ - 7 ₇₀		503 568.382(100)*	503 568.280(78)	102	- 158 100	
8 ₆₂ - 7 ₇₁		504 482.635(100)*	504 482.751(78)	- 116	- 158 000	
1 ₁₀ - 1 ₀₁		556 936.002(89)	556 936.004(88)	- 2		- 442
5 ₃₂ - 4 ₄₁		620 700.95(20)*	620 701.07(20)	- 120		21 080
3 ₇₃ - 8 ₈₀		645 766.010(100)*	645 765.980(87)	30		
3 ₇₂ - 8 ₈₁		645 905.620(100)*	645 905.581(87)	39		
2 ₁₁ - 2 ₀₂		752 033.23(49)	752 033.10(31)	130		3 620

* The present paper.

* Ref. (16, 11) (see text).

* Ref. (17).

TABLE V

Quadratic Spectroscopic Constants for H_2^{16}O in the Ground State

	Present work	Ref. (16, 11)	Ref. (17)
A	835 839.89(32)	835 840.29(50)	835 839.35(435)
B	435 354.49(42)	435 351.72(45)	435 346.73(210)
C	278 133.34(17)	278 138.70(45)	278 138.54(210)

Rezgési-forgási kölcsönhatás

$$\tilde{A}_v = \tilde{A}_e - \sum_i \alpha_i^A \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$\tilde{B}_v = \tilde{B}_e - \sum_i \alpha_i^B \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$\tilde{C}_v = \tilde{C}_e - \sum_i \alpha_i^C \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

A H₂O molekulára

$\tilde{A}_e = 27.4097 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{B}_e = 14.5895 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{C}_e = 9.5310 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha_1^A = 0.750 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_1^B = 0.238 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_1^C = 0.202 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha_2^A = -2.941 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_2^B = -0.160 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_2^C = 0.139 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha_3^A = 1.253 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_3^B = 0.078 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_3^C = 0.145 \text{ cm}^{-1}$