

## VII. FORGÁSI SPEKTROSKÓPIA (MIKROHULLÁMÚ SPEKTROSKÓPIA)

1934-ben Cleeton és Williams abszorpciót figyelt meg mikrohullámú frekvenciáknál az  $\text{NH}_3$  esetén, ez jelentette a mikrohullámú spektroszkópia kezdetét. Egy évtized elteltével a II. világháború különösen sokat tett a mikrohullámú spektroszkópiai technológia magas szintre fejlesztéséért, minthogy a katonaságnak szüksége volt a radar lehetőségek bővítésére. A víz mikrohullámú spektrumának felfedezése úgy történt, hogy az USA haditengerészete (US Navy) megfigyelte, hogy a radar jelek különösen nagy része veszett el bizonyos frekvenciáknál, s ezt –helyesen– a levegőben lévő vízgőznek tulajdonították.

Az elektromágneses (EM) spektrum mikrohullámú régiója:

hullámhossz:	$\lambda \in (25, 0.04) \text{ cm}$
hullámszám:	$\tilde{\nu} \in (0.04, 25) \text{ cm}^{-1}$
frekvencia:	$\nu = c / \lambda = c \tilde{\nu} \in (1.2, 750) \text{ GHz}$

Az EM spektrum ezen tartományában a *tiszta forgási átmenetek* dominálnak. Azonban abszorpciót okoznak ebben a tartományban az alábbi fizikai folyamatoknak megfelelő átmenetek is:

- (a) Nagy amplitúdójú belső mozgások (pl. gyűrűvetődés, konformációs izoméria), mint lényegileg rezgési típusú mozgások nyomán fellépő átmenetek, pl. az  $\text{NH}_3$  molekula szimmetrikus inverziós rezgési módjához tartozó energiaszintek felhasadása (az átmenet frekvenciája 24 GHz (=  $0.79 \text{ cm}^{-1}$ ) az alapállapotra, az inverziós 1-D gátmagasság amúgy  $5,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

- (b) A H atom  $^2S$  állapotának nukleáris hiperfinom felhasadása ( $0.0475 \text{ cm}^{-1}$ ), mely a külső térből jövő MW emisszió egyik oka.
- (c) Degenerált elektronállapotok “felhasadása” az elektron pálya impulzusmomentum és a molekuláris forgás kölcsönhatása miatt. Például, az OH gyök  $^2\Pi_{1/2}$  állapotának  $\Lambda$ -kettőződése  $J = 1/2$ -re ( $0.056 \text{ cm}^{-1}$ ).
- (d) A mag elektromos kvadrupólus momentuma (minden  $I \geq 1$  mag rendelkezik ezzel) csatolja az **I** magspint a **J** forgási impulzusnyomatékkal, a csatolás következtében a forgási szintek felhasadnak  $2I + 1$  (vagy  $2J + 1$ , amennyiben  $I > J$ ) komponensre, a felhasadás néhány tized MHz-től néhány száz MHz-ig terjed.

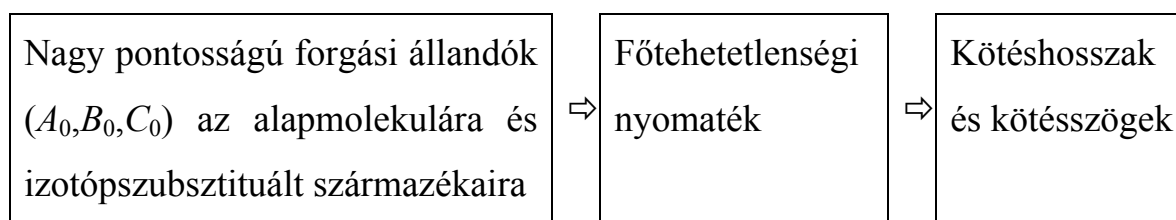
## A forgási spektroszkópia legfőbb jellemzői

### A) Nagy pontosságú adatok

A CO kétatomos molekula rezgési átmeneteinek frekvenciája illetve hullámszáma:

$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$J''$	$J'$	$\nu$ (GHz)	$\Delta\nu_{J''+1}^{J''}$ (GHz)
3.845 033 19	0	1	115.271 195	115.271 195
7.689 919 07	1	2	230.537 974	115.266 779
11.534 509 6	2	3	345.795 900	115.257 926

### B) Geometriai szerkezetek meghatározása



Kiegészítő olvasmány: Nemes László: A molekulageometria meghatározása forgási spektroszkópiával (Kémia Újabb Eredményei, 51. kötet, 1981)

### C) Permanens dipólus momentumok meghatározása

A *Stark effektus* során, melyet Hughes és Wilson fedezett fel 1947-ben, külső elektromos teret kapcsolunk az abszorpciós cellára. Ez az effektus egyrészt növeli a mérés érzékenységét, valamint –és ez sokkal fontosabb– a forgási energiaszintek felhasadását okozza. A felhasadás mértéke függ a molekula állandó dipólus momentumának nagyságától, amelyet így meg tudunk mérni.

## D) Rádiófrekvenciás asztronómia

Molekulák detektálása és azonosítása a külső (csillagközi, intersztelláris) térből (világűrben) emissziós spektroszkópia segítségével. A világűrben karakterisztikus kozmikus háttérsugárzás éri a Földet, ami egy 2.7 K-es fekete test sugárzásának felel meg. Valószínűsítik, hogy ez a sugárzás a Ősrobbanásból (Big Bang) maradt vissza. Az emissziós spektrumban megjelenő átmeneti frekvenciák egyediségének nagy pontosságú meghatározását nehezíti a Doppler effektus. Még mindig sok forgási vonalat nem sikerült azonosítani. Izgalmas kérdés: van-e életre utaló molekula (pl. aminosav) a világűrben?

A világűrben már eddig több mint száz molekulát azonosítottak emissziós mikrohullámú és milliméterhullámú szinképük alapján, ezek közül néhány ( $\mu \neq 0$  követelmény, így pl. a bolygóközi és csillagközi tér kémia-jáért (alacsony hőmérsékletek kémiaja) felelős egyik legfontosabb molekulát, a  $\text{H}_3^+$ -t is csak nemrégiben sikerült a világűrben azonosítani, tulajdonságait addig csak földi laboratóriumokban vizsgálták):

2-atomos: OH, CO, CN, CS, SiO, SiS, NO, NS, CH,  $\text{CH}^+$

3-atomos:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCN, HNC, OCS,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_2$ , HNO,  $\text{C}_2\text{H}$ , stb.

10-atomos:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH(?)}$

13-atomos:  $\text{N}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-H}$

Table 1.1 Gas Phase Interstellar/Circumstellar Molecules - High Resolution (10/00)

H <sub>2</sub>	CH	CH <sup>+</sup>	NH	OH
HF	C <sub>2</sub>	CN	CO	CSi
CP	CS	NO	NS	SO
HCl	NaCl	KCl	AlCl	AlF
PN	SiN	SiO	SiS	CO <sup>+</sup>
SO <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H	HCN	HNC	HCO
HCO <sup>+</sup>	HOC <sup>+</sup>	HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HNO	HCS <sup>+</sup>
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> S	SiC <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	OCS	MgNC	MgCN	N <sub>2</sub> O
NaCN	CH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> CS
HCCCH	HCNH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CN	C <sub>3</sub> H (lin)	c-C <sub>3</sub> H
HCCN	HNCO	HOCO <sup>+</sup>	HNCS	C <sub>2</sub> CN
C <sub>3</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> S	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>
CH <sub>2</sub> NH	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (lin)	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CN	NH <sub>2</sub> CN
CH <sub>2</sub> CO	HCOOH	C <sub>4</sub> H	HC <sub>2</sub> CN	HCCNC
HNCCC	C <sub>4</sub> Si	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> OH
CH <sub>3</sub> SiH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NC	HC <sub>2</sub> CHO
NH <sub>2</sub> CHO	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (lin)	C <sub>5</sub> H	C <sub>5</sub> N
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CCH	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	c-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H	HC <sub>4</sub> CN	C <sub>7</sub> H	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
CH <sub>2</sub> OHCHO	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> CN	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (lin)	C <sub>8</sub> H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	HC <sub>6</sub> CN	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> CN?	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH?	HC <sub>8</sub> CN	HC <sub>10</sub> CN	isotopomers

# Microwave Spectroscopy State of the Art Example:

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 103, 113-124 (1984)

## The Microwave Spectrum 1-Chlorophosphaethene, $\text{CH}_2=\text{PCl}$

H. W. KROTO, J. F. NIXON, O. OHASHI,<sup>a</sup> K. OHNO,<sup>b</sup> AND N. P. C. SIMMONS<sup>c</sup>

*School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, United Kingdom*

The chlorinated phosphoethene,  $\text{CH}_2=\text{PCl}$ , which is an unstable molecule, has been detected by microwave spectroscopy when  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  or  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{PCl}_2$  is pyrolyzed in flow systems. Six isotopic modifications, including all feasible singly substituted species, have been studied yielding sufficient data for a reliable structure determination to be carried out. Quadrupole and dipole moment data have also been obtained. For  $^{12}\text{CH}_2^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}$  the spectroscopic parameters are  $A_0 = 22\,712.5(3.3)$  MHz,  $B_0 = 4667.318(6)$  MHz,  $C_0 = 3865.535(7)$  MHz,  $\chi_{AA} = -41.04(1)$  MHz,  $\chi_{BB} = 19.32(2)$  MHz,  $\chi_{CC} = 21.72(2)$  MHz. The derived structural parameters are  $r(\text{C}=\text{P}) = 1.660 \pm 0.007$ ,  $r(\text{P}-\text{Cl}) = 2.060 \pm 0.003$ ,  $r(\text{C}-\text{H}_c) = 1.090 \pm 0.015$ ,  $r(\text{C}-\text{H}_t) = 1.078 \pm 0.005$ ;  $\angle(\text{CPCl}) = 103.0 \pm 0.7$ ,  $\angle(\text{H}_c\text{CP}) = 124.6 \pm 0.3$ ,  $\angle(\text{H}_t\text{CP}) = 116.6 \pm 0.6$ ,  $\angle(\text{HCH}) = 118.8 \pm 0.4$ .

TABLE IV

Table of Rotational Constants for  $\text{CH}_2=\text{PCl}^a$  (MHz)

Species	$A_0$	$B_0$	$C_0$	$D_J$	$D_{JK}$
$\text{H}_2^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	22 712.5(3.3)	4 667.318(6)	3 865.535(7)	0.0027(1)	0.0058(14)
$\text{H}_2^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{37}\text{Cl}$	22 657.0(3.2)	4 539.161(6)	3 775.677(5)	0.0014(1)	0.0053(12)
$\text{D}_c\text{H}^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	19 866.8(18.9)	4 602.651(65)	3 730.571(49)	0.0015(8)	0.015(1)
$\text{HD}_t^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	22 338.1(7.8)	4 379.105(21)	3 655.934(16)	0.0015(2)	0.008(4)
$\text{D}_2^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	19 644.4(10.22)	4 322.451(8)	3 537.638(9)	0.0018(1)	0.0056(3)
$\text{H}_2^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	22 706.3(35.4)	4 667.26(7)	3 865.45(7)		
$\text{H}_2^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{37}\text{Cl}$	22 650.2(42.2)	4 539.14(8)	3 775.62(6)		
$\text{D}_c\text{H}^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	19 856.0(41.1)	4 602.66(14)	3 730.53(11)		
$\text{HD}_t^{12}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	22 323.5(32.3)	4 379.09(9)	3 655.88(7)		
$\text{H}_2^{13}\text{C}-^{31}\text{P}-^{35}\text{Cl}$	(22 146.7)	4 559.18	3 773.98		

a) Second set assume rigid rotor Hamiltonian.

TABLE V

Structural Data for  $\text{CH}_2=\text{PCl}$

Structural Parameter	Substitution <sup>a</sup> + 1st moment structure	Least <sup>b</sup> squares structure (I)	Least <sup>c</sup> squares structure (II)	$\text{CH}_2\text{PH}$ structure (S)
$r(\text{C}=\text{P})$	1.660±0.007	1.653	1.658	1.673 $\bar{\chi}$
$r(\text{P}-\text{Cl})$	2.060±0.003	2.057	2.059	(1.420) <sup>d</sup> $\bar{\chi}$
$r(\text{C}-\text{H}_c)$	1.090±0.015	1.094	1.105	1.09 $\bar{\chi}$
$r(\text{C}-\text{H}_t)$	1.078±0.005	1.073	1.079	1.09 $\bar{\chi}$
$\angle(\text{C}=\text{P}-\text{Cl})$	103.0 ±0.7	103.3	103.7	97.4 °
$\angle(\text{H}_c-\text{C}=\text{P})$	124.6 ±0.3	124.3	124.3	124.4 °
$\angle(\text{H}_t-\text{C}=\text{P})$	116.6 ±0.6	116.8	117.2	118.4 °
$\angle(\text{H}-\text{C}-\text{H})$	118.8 ±0.4	118.9	118.5	117.2 °

## MICROWAVE SPECTRUM OF 1-CHLOROPHOSPHAETHENE

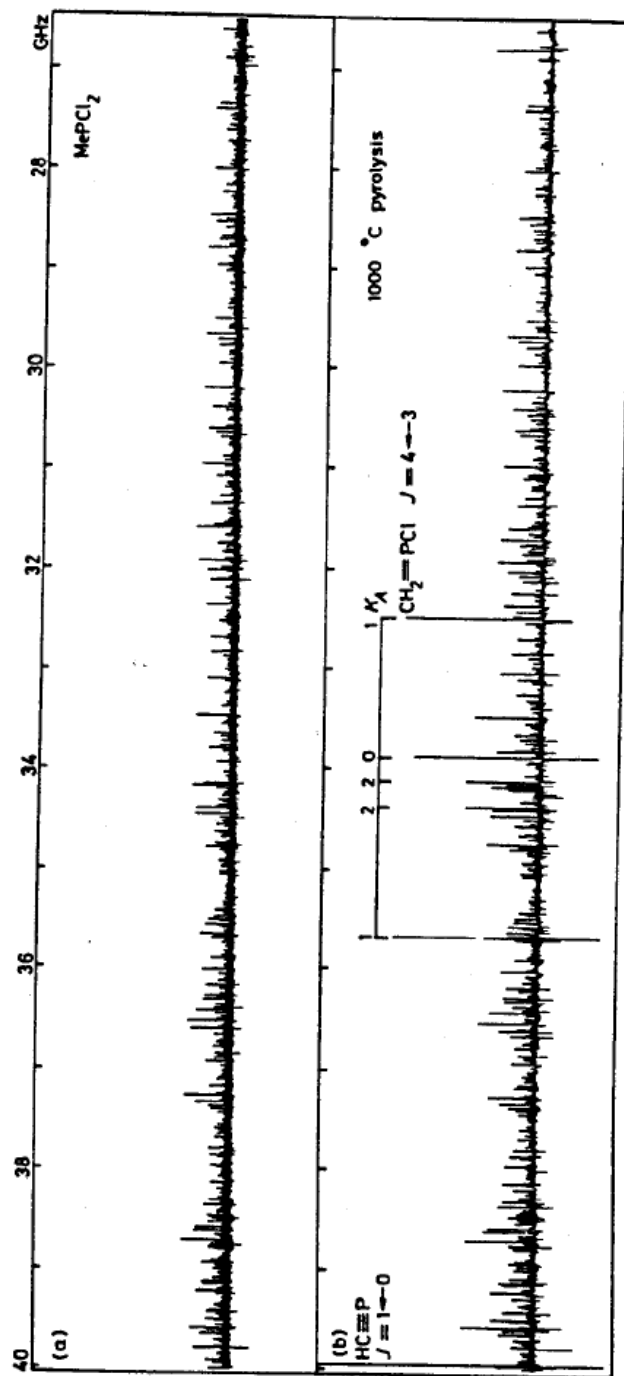


FIG. 1. (a) The wide band scan of the microwave spectrum between 26.5 and 40 GHz belonging to  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ . (b) The change which occurs on pyrolysis of  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ . A new group of lines appears which is readily assigned to the  $J = 4 \rightarrow 3$  transition of  $\text{CH}_2=\text{PCl}$ . In addition the strong  $J = 1 \rightarrow 0$  line of  $\text{HC}\equiv\text{P}$  appears at 39.952 GHz indicating that two HCl fragments have been eliminated.

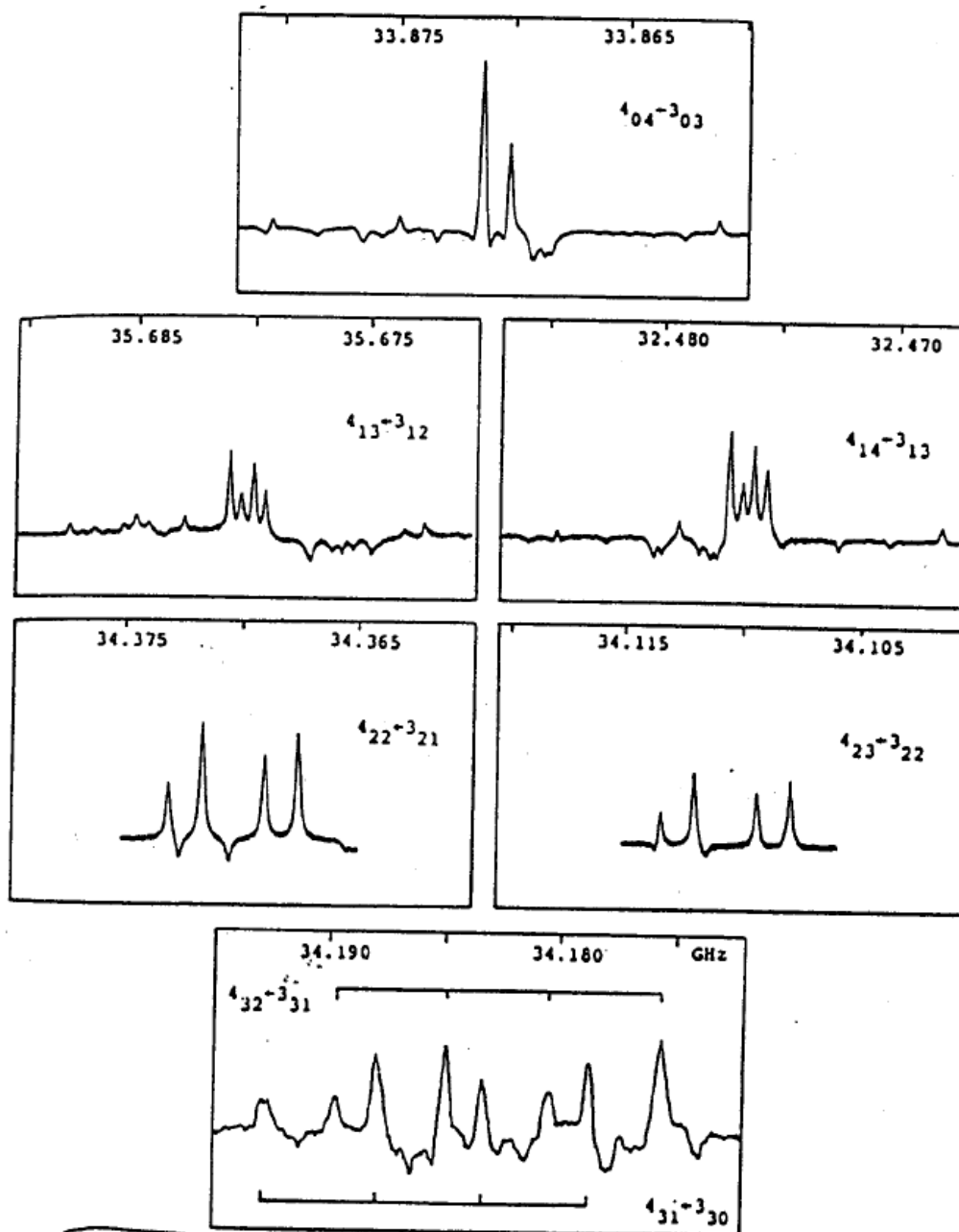


FIG. 3. High resolution scans of the individual  $J = 4 - 3$  quadrupole multiplets for a given  $K_a$  to be compared with the computer simulated pattern in Fig. 4. See also Fig. 5.



KROTO ET AL.

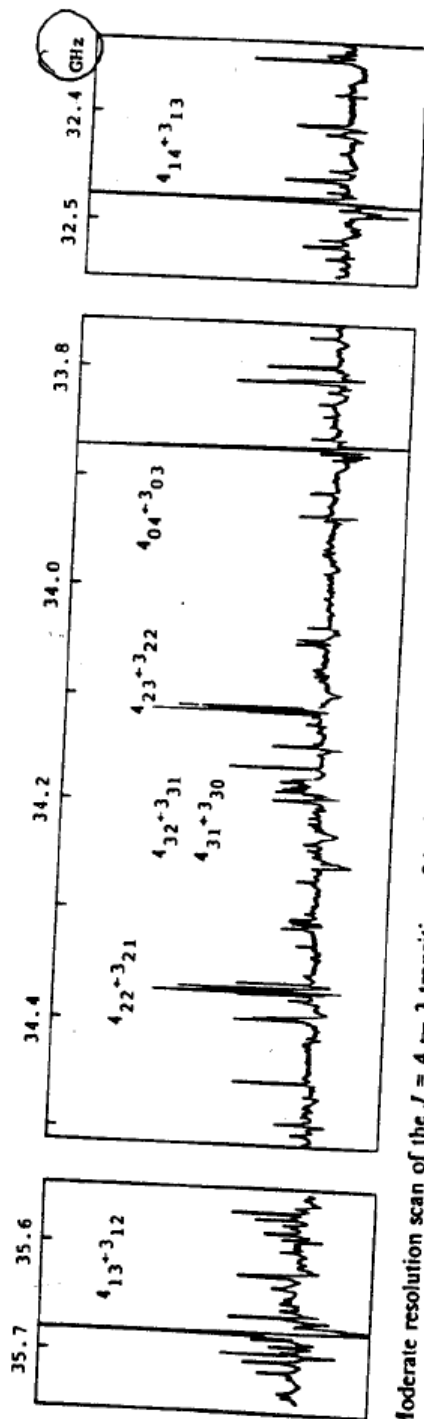


FIG. 2. Moderate resolution scan of the  $J = 4 - 3$  transition of (mainly)  $\text{CH}_2 = \text{P}^{35}\text{Cl}$  obtained on pyrolysis of  $\text{CH}_3\text{P}^{35}\text{Cl}$ . Some of the less intense lines belong to the parent species.

asymmetric top => rotation (1, 1, 1)

**Merev test forgása klasszikus mechanikájának  
klasszikusan szép matematikája**

Merev testek forgási mozgásának tanulmányozása a klasszikus mechanika legszebb problémái közé tartozik. Többen is meghatározó módon járultak hozzá a tudományterület fejlődéséhez, külön meg kell említeni Leonhard Euler (1707–1783) és Louis Poincaré (1777–1859) nevét.

Alapvető referenciák:

H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2<sup>nd</sup> ed., Addison-Wesley: Reading, Massachusetts, 1980

K. Symon, *Mechanics*, Addison-Wesley: Reading, Massachusetts, 1971.

Tegyük fel, hogy egy merev testet vizsgálunk, mely szabadon, minden külső erőhatástól (forgatónyomatéktól) mentesen foroghat a térben. Ez a többatomos molekulák forgási mozgásának legegyszerűbb modellje. Az  $\mathbf{r}_j$  helyeken  $m_j$  tömegpontokból álló merev testre vonatkozó szögsebesség legyen  $\boldsymbol{\omega}$ , míg a teljes impulzusmomentum vektor legyen  $\mathbf{L}$ . Amennyiben egy pont a véges vagy infinitezimális forgás során helyben marad, úgy erre a pontra vonatkoztatva felírható a következő összefüggés:

$$\mathbf{L} = \sum_j \mathbf{r}_j \times (m_j \dot{\mathbf{r}}_j) . \quad (1)$$

## Véges forgás

Végezzük a forgási transzformáció analízisét az aktív értelemben, azaz a vektort forgassuk el álló koordináta rendszereket feltételezve. Ekkor a koordináta rendszer óramutató járásával ellentétes irányban történő elforgatása a vektor óramutató járásával megegyező irányban történő elforgatásának felel meg.

Tekintsük a következő ábrát, ahol a vektor kezdeti illetve végső pozíciója legyen  $\mathbf{r} = O\vec{P}$  illetve  $\mathbf{r}' = O\vec{Q}$ , míg a forgástengely irányába mutató egységvektor legyen  $\mathbf{n}$ . Nyilvánvaló módon  $O$  és  $N$  távolsága  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}$ , azaz az  $ON$  vektor  $\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})$ . Továbbá  $|N\vec{P}| = |N\vec{Q}| = \mathbf{r} \times \mathbf{n}$ , azaz

$$\begin{aligned}\mathbf{r}' &= O\vec{N} + N\vec{V} + V\vec{Q} = O\vec{N} + \cos\Phi N\vec{P} + V\vec{Q} \\ \mathbf{r}' &= \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) + [\mathbf{r} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})]\cos\Phi + (\mathbf{r} \times \mathbf{n})\sin\Phi \\ \mathbf{r}' &= \mathbf{r}\cos\Phi + \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})(1 - \cos\Phi) + (\mathbf{r} \times \mathbf{n})\sin\Phi\end{aligned}\quad (2)$$

A (2) összefüggést szokás forgási formulának nevezni. A (2) forgási formula tetszőleges nagyságú forgásra fennáll.

Nézzük a testcentráltnál és a tércentráltnál koordináta rendszerekre, valamint bennük a vektorok megváltozására vonatkozó állításokat. Egy általános  $\mathbf{G}$  vektor  $dt$  idő alatti megváltozása a tércentráltnál illetve testcentráltnál megfigyelő számára különbözik, intuitív (fizikai) alapon a következőt írhatjuk fel:

$$(d\mathbf{G})_{\text{tér}} = (d\mathbf{G})_{\text{test}} + (d\mathbf{G})_{\text{rot}}$$

Legyen a  $\mathbf{G}$  vektor egy merev testhez rögzítve. Ekkor nyilvánvaló, hogy a testhez rögzített koordinátarendszerrel együtt mozgó megfigyelő számára a vektorkomponensek nem változnak, azaz ebben az esetben  $(d\mathbf{G})_{\text{tér}}$  megváltozása csak a forgástól függ. Minthogy a  $\mathbf{G}$  vektor a testhez rögzített, így a térbeli megfigyelő számára az óramutató járásával ellentétes irányban mozog, azaz (az előjel változásra tekintettel)

$$(d\mathbf{G})_{\text{rot}} = d\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{G},$$

ahol a  $d\boldsymbol{\Omega}$  vektor három komponense,  $d\Omega_1$ ,  $d\Omega_2$  és  $d\Omega_3$  az infinitezimális forgást definiáló három parameter, és ha  $\boldsymbol{\varepsilon}$  az infinitezimális forgás (antiszimmetrikus) mátrixa, úgy

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & d\Omega_3 & -d\Omega_2 \\ -d\Omega_3 & 0 & d\Omega_1 \\ d\Omega_2 & -d\Omega_1 & 0 \end{pmatrix}.$$

---

$\mathbf{R} = \mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \mathbf{R}^{-1} = \mathbf{1} - \boldsymbol{\varepsilon}$ , és minthogy  $\mathbf{R}$  ortogonális, így

$$\mathbf{R}^T = \mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon}^T = \mathbf{R}^{-1} = \mathbf{1} - \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \boldsymbol{\varepsilon}^T = -\boldsymbol{\varepsilon}$$


---

Az

$$\mathbf{x}' = (1 + \boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{x}$$

összefüggés alapján

$$\mathbf{x}' - \mathbf{x} \equiv d\mathbf{x} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{x},$$

amiből

$$dx_1 = x_2 d\Omega_3 - x_3 d\Omega_2$$

$$dx_2 = x_3 d\Omega_1 - x_1 d\Omega_3$$

$$dx_3 = x_1 d\Omega_2 - x_2 d\Omega_1$$

azaz egyszerűbb alakban

$$d\mathbf{r} = \mathbf{r} \times d\boldsymbol{\Omega} .$$

Infinitezimális forgásra  $\cos \Phi \rightarrow 1$  és  $\sin \Phi \rightarrow \Phi$ , azaz a véges forgásra kapott forgási formula végtelen kicsi forgásra a

$$\mathbf{r}' - \mathbf{r} \equiv d\mathbf{r} = \mathbf{r} \times \mathbf{n} d\Phi$$

alakot ölti. Azaz  $d\boldsymbol{\Omega}$  valóban egy vektor és azt írhatjuk, hogy

$$d\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{n} d\Phi .$$

Egy tetszőleges vektor megváltozására tehát azt írhatjuk, hogy

$$(d\mathbf{G})_{\text{tér}} = (d\mathbf{G})_{\text{test}} + d\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{G} .$$

Az  $\mathbf{G}$  vektor időbeli változására a következőt írhatjuk:

$$(d\mathbf{G}/dt)_{\text{tér}} = (d\mathbf{G}/dt)_{\text{test}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G} ,$$

ahol  $\boldsymbol{\omega}$  a test pillanatnyi szögsebessége:

$$\boldsymbol{\omega} dt = d\boldsymbol{\Omega} .$$

A test pillanatnyi szögsebessége,  $\boldsymbol{\omega}$ , semmilyen vektornak nem a deriváltja, valamint definíciójából következően az  $\boldsymbol{\omega}$  vektor a pillanatnyi ( $t$  és  $t + dt$  közötti) forgástengely irányába mutat, nagysága pedig a test forgási sebességének pillanatnyi nagysága.

Általánosságban

$$(d/dt)_{\text{tér}} = (d/dt)_{\text{test}} + \boldsymbol{\omega} \times .$$

Egy alkalmazási példa:

A gyorsulásokra  $\mathbf{v}_{\text{ter}} = \mathbf{v}_{\text{test}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$  alapján fennáll, hogy

$$\left( \frac{d\mathbf{v}_{\text{ter}}}{dt} \right)_{\text{ter}} \equiv \mathbf{a}_{\text{ter}} = \left( \frac{d\mathbf{v}_{\text{test}}}{dt} \right)_{\text{test}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_{\text{ter}} = \mathbf{a}_{\text{test}} + 2(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_{\text{test}}) + \boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) .$$

Azaz  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  helyett

$$\mathbf{F} - 2m(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_{\text{test}}) - m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m\mathbf{a}_{\text{test}} ,$$

ami alapján tehát egy a forgo koordináta rendszerrel együtt mozgó megfigyelő számára úgy tűnik, mintha a részecske a

$$\mathbf{F}_{\text{eff}} = \mathbf{F} - 2m(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_{\text{test}}) - m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m\mathbf{a}_{\text{test}}$$

effektív erő hatása alatt mozogna. Az utolsó tag egy  $\boldsymbol{\omega}$ -ra merőleges, kifelé mutató vektor, melynek nagysága  $m\omega^2 r \sin \Theta$ . Ez tehát a centrifugális erő. Ha a részecske stacionárius a mozgó koordináta rendszerben, a centrifugális erő az egyetlen additív tag az effektív erő kifejezésében.

---

Nézzük a Föld esetére a centrifugális erő közelítő nagyságát:

$$\omega = \frac{2\pi}{24 \times 360} \approx 7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\omega^2 r \cong 3.4 \text{ cms}^{-2},$$

ami körülbelül 0,3%-a a nehézségi gyorsulásnak. A centrifugális gyorsulás és a Föld forgás miatti alakváltozása következtében az Egyenlítőnél mintegy 0,53%-kal kisebb a **g**, mint a sarkoknál.

---

Azonban ha a részecske mozog, úgy a középső, ún. Coriolis erő sem hanyagolható el. A mozgó részecskére ható Coriolis erő merőleges mind  $\omega$ -ra, mind  $v$ -re. A Coriolis erőnek nagy jelentősége lehet a molekülspektroszkópiában: rezgések és forgások csatolódása (a rezgések miatt az atomok állandó mozgásban vannak a molekulacentrált forgó koordináta rendszerhez képest).

A testhez centrált és azzal együtt forgó koordinátarendszerben az  $\mathbf{r}_j$  helyvektorok fixek

$$\mathbf{L} = \sum_j \mathbf{r}_j \times (m_j \dot{\mathbf{r}}_j) = \sum_j \mathbf{r}_j \times (m_j \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) . \quad (3)$$

Az (3) kifejezésben fellépő vektoriális hármasszorzatokra jól ismert, hogy

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$$

és

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{c} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})\mathbf{a} .$$

Ennek alapján  $\mathbf{L}$  kifejezése tovább írható (jelen esetben a zárójelezés sorrendje sem számít) az alábbi alakba:

$$\mathbf{L} = \sum_j m_j [(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\omega} - \mathbf{r}_j(\mathbf{r}_j \cdot \boldsymbol{\omega})] .$$

Ez a kifejezés legegyszerűbben az alábbi alakban írható fel:

$$\mathbf{L} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}$$

ahol

$$\mathbf{I} = \sum_j m_j [(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_j)\mathbf{1} - r_j r_j]$$

a tehetetlenségi nyomaték tenzora (mátrixa).



Bizonyítás:

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega}) &= (x_i \omega_x + y_i \omega_y + z_i \omega_z) \\
 \mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega}) &= \begin{pmatrix} x_i^2 \omega_x + x_i y_i \omega_y + x_i z_i \omega_z \\ x_i y_i \omega_x + y_i^2 \omega_y + y_i z_i \omega_z \\ x_i z_i \omega_x + y_i z_i \omega_y + z_i^2 \omega_z \end{pmatrix} \\
 (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i) &= (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \\
 (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i) \boldsymbol{\omega} &= \begin{pmatrix} x_i^2 \omega_x + y_i^2 \omega_x + z_i^2 \omega_x \\ x_i^2 \omega_y + y_i^2 \omega_y + z_i^2 \omega_y \\ x_i^2 \omega_z + y_i^2 \omega_z + z_i^2 \omega_z \end{pmatrix} \\
 (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i) \boldsymbol{\omega} - \mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega}) &= \begin{pmatrix} y_i^2 \omega_x + z_i^2 \omega_x - x_i y_i \omega_y - x_i z_i \omega_z \\ x_i^2 \omega_y + z_i^2 \omega_y - x_i y_i \omega_x - y_i z_i \omega_z \\ x_i^2 \omega_z + y_i^2 \omega_z - x_i z_i \omega_x - y_i z_i \omega_y \end{pmatrix} = \\
 &= \begin{pmatrix} y_i^2 + z_i^2 & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -x_i y_i & x_i^2 + z_i^2 & -y_i z_i \\ -x_i z_i & -y_i z_i & x_i^2 + z_i^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Az impulzusmomentumhoz hasonlóan a merev test  $T$  kinetikus energiája is kifejezhető a tehetetlenségi nyomaték tenzor és a szögsebesség vektor segítségével:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} \sum_j m_j \dot{\mathbf{r}}_j \cdot \dot{\mathbf{r}}_j = \frac{1}{2} \sum_j m_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_j m_j \left\{ \boldsymbol{\omega} \cdot [\mathbf{r}_j \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j)] \right\} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}
 \end{aligned}$$

Összefoglalva, a következő mozgásegyenleteket írhatjuk fel a merev rendszer forgására:

$$\mathbf{L} = \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \text{állandó} \quad (\text{impulzus momentum megmaradása})$$

$$2T = \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega} \mathbf{L} = \mathbf{L}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} = \text{áll.} \quad (\text{energia megmaradása})$$

ahol

$\mathbf{L}$  a forgási impulzus momentum (állandó nagyságú –időtől független– vektor a laboratóriumi koordináta rendszerben)

$\boldsymbol{\omega}$  a forgási szögsebesség, iránya a pillanatnyi forgási tengelyeknek felel meg (időtől függő vektor a laboratóriumi koordináta rendszerben)

$\mathbf{I}$  a tehetetlenségi nyomaték tenzora (a laboratóriumi koordináta rendszerben időtől függő  $3 \times 3$  mátrix)

$T$  a forgó mozgás kinetikus energiája (konstans, minthogy az energiamegmaradás tétele potenciális energia hiányában (forgó mozgásnak nincs potenciális energiája) reá vonatkozik)

Minden időpillanatban találhatunk egy olyan  $\mathbf{U}(t)$  unitér mátrixot, mely a testcentrált  $(x, y, z)$  koordináta rendszert a tércentrált  $(X, Y, Z)$  koordináta rendszerhez rendeli. A testcentrált koordináta rendszerben a mozgásegyenletek a következő alakot öltik:

$$\mathbf{L}'(t) = \mathbf{I}' \boldsymbol{\omega}'(t) \quad \text{és} \quad T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}'(t)^T \mathbf{I}' \boldsymbol{\omega}'(t) = \text{állandó} ,$$

ahol  $\mathbf{L}'(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{L}$  ( $\mathbf{L}$  állandó),  $\boldsymbol{\omega}'(t) = \mathbf{U}(t) \boldsymbol{\omega}(t)$ , és  $\mathbf{I}' = \mathbf{U}(t) \mathbf{I}(t) \mathbf{U}(t)^T$ .

A testcentrált koordináta rendszer legfőbb előnye, hogy benne az  $\mathbf{I}'$  tehetetlenségi nyomaték tenzor nem függ az időtől.

**A haladó (transzlációs) és a forgó mozgás közötti analógiák**

Transzláció  $x$  tengely mentén

Koordináta:  $x$

Sebesség:  $v_x = \frac{dx}{dt}$

Gyorsulás:  $a_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2}$

Tömeg:  $m$

Mozgásegyenlet:  $F_x = m \frac{d^2x}{dt^2}$

Impulzus:  $p_x = mv_x$

Kinetikus energia:  $T = \frac{1}{2}mv_x^2$

Forgó mozgás  $z$  forgástengely körül

Szög (szögelfordulás):  $\phi$

Forgás szögsebessége:  $\omega_z = \frac{d\phi}{dt}$

Szöggyorsulás:  $\alpha_z = \frac{d\omega_z}{dt} = \frac{d^2\phi}{dt^2}$

Tehetlenségi nyomaték:  $I = \sum_i m_i \ell_i^2$

Mozgásegyenlet:  $M_z = I \frac{d^2\phi}{dt^2}$

Impulzus momentum:  $L_z = I\omega_z$

Kinetikus energia:  $T = \frac{1}{2}I\omega_z^2$

Az  $\mathbf{L}$  impulzusnyomatéokra illetve az  $\boldsymbol{\omega}$  szögsebességre vonatkozó egyenletek egy lehetséges (és gyakorta alkalmazott) geometriai megjelenítését eredetileg Poinsot adta meg. A tehetetlenségi főtengely transzformációt (jelölje 1, 2 és 3 a tengelyeket) végrehajtva  $\mathbf{I}$  diagonális alakot ölt, s ekkor a szögsebességek segítségével felírhatjuk, hogy

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2),$$

azaz az  $a_j = (2E/I_j)^{1/2}$  helyettesítést végrehajtva

$$1 = \frac{\omega_1^2}{a_1^2} + \frac{\omega_2^2}{a_2^2} + \frac{\omega_3^2}{a_3^2},$$

ami egy ellipszoid egyenlete. Minthogy  $T$  állandó, ez az egyenlet azt jelenti, hogy a forgó mozgás során az  $\boldsymbol{\omega}$  szögsebesség vektor végpontja egy ellipszoidon kell hogy végighaladjon.

Minthogy az  $\mathbf{L}$  impulzusnyomaték illetve az  $\boldsymbol{\omega}$  szögsebesség között szoros kapcsolat áll fenn ( $\mathbf{L} = \mathbf{I} \boldsymbol{\omega}$ ), így az  $\mathbf{L}$  vektorra is le lehet vezetni egy ellipszoidot:

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & I_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & I_3^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (L_1^2 / I_1 + L_2^2 / I_2 + L_3^2 / I_3)$$

azaz az  $A_j = (2EI_j)^{1/2}$  helyettesítést végrehajtva

$$1 = \frac{L_1^2}{A_1^2} + \frac{L_2^2}{A_2^2} + \frac{L_3^2}{A_3^2}.$$

A *tércentrál*t koordináta rendszerben az  $\mathbf{L}$  vektor állandó nagyságú és irányú, míg a *testcentrál*t koordináta rendszerben (beleértve az 1, 2 és 3 tehetetlenségi főtengelyeket) csupán a vektor hossza állandó. Ez a

megszorítás azt jelenti, hogy az  $\mathbf{L}$  vektor a forgó mozgás során nem csupán az  $\mathbf{L}$ -re vonatkozó ellipszoidon kell hogy mozogjon, hanem ennél szigorúbb állítás is igaz, mégpedig az, hogy az ellipszoidon csak olyan pontokon mozoghat, melyeket az ellipszoid illetve az  $|\mathbf{L}|$  sugarú gömb metszése határoz meg. Ez egyben természetesen azt is jelenti, hogy az  $\omega$ -ra vonatkozó ellipszoidon is kell lennie hasonló görbéknek. Ezeket a görbéket *polhode*-oknak nevezzük. Az  $\omega$ -ra vonatkozó ellipszoidon azonos  $T$  mellett  $|\mathbf{L}|$  változtatásával lehet különböző *polhode*-okat előállítani.

### A tehetetlenségi nyomaték tenzorára vonatkozó egyenletek

Bármely szabadon forgó objektumra a testcentrált koordináta rendszer origója a tömegközéppont.  $N$  db  $m_k$  tömegű részecskéből álló merev testre a tehetetlenségi nyomaték **I** tenzorát a következőképpen írhatjuk fel:

*tehetetlenségi nyomatékok*

$$I'_{11} = I'_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (y_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{22} = I'_{yy} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{33} = I'_{zz} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2)$$

$$I'_{23} = I'_{32} = I'_{yz} = -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k$$

$$I'_{21} = I'_{12} = I'_{xy} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k$$

$$I'_{31} = I'_{13} = I'_{xz} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k$$

A tehetetlenségi nyomaték tenzorának ábrázolása érdekében a következőt tehetjük. Bármely, a tömegközépponton (TKP) áthaladó  $\alpha$  tengelyre számítsuk ki a  $I'_\alpha = \sum_{k=1}^N m_k r_k^2$  tehetetlenségi nyomatékot ( $r_k$  az  $m_k$  tömegű részecskének az  $\alpha$  tengelytől mért távolsága). Vegyünk fel a tömegközéppont mindkét oldalán egy  $1/\sqrt{I'_\alpha}$ -val megegyező távolságot. Az így képezhető három dimenziós felület az un. tehetetlenségi ellipszoid.

A testcentrálta koordináta rendszer megfelelő megválasztásával (ennek része a TKP origóként történő megválasztása) elérhetjük, hogy az  $\mathbf{I}$  tenzor diagonális mátrix legyen:

$$\mathbf{I}' = \begin{pmatrix} I'_{xx} & I'_{xy} & I'_{xz} \\ I'_{yx} & I'_{yy} & I'_{yz} \\ I'_{zx} & I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

Ebben az esetben a kinetikus energia kifejezése jelentősen egyszerűsödik, hiszen az eredeti alak,

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}'(t)^T \mathbf{I}' \boldsymbol{\omega}'(t) = \frac{1}{2} (I'_{xx} \omega_x'^2 + I'_{yy} \omega_y'^2 + I'_{zz} \omega_z'^2) + \\ + (I'_{xy} \omega_x' \omega_y' + I'_{xz} \omega_x' \omega_z' + I'_{yz} \omega_y' \omega_z')$$

helyett a lényegesen egyszerűbb

$$T = \frac{1}{2} I_a \omega_a'^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b'^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c'^2$$

alak szerint lehet a kinetikus energiát számítani.

Azokat a tengelyeket, melyek a tehetetlenségi nyomatékot ilyen értelemben diagonalizálják, *forgási főtengelyeknek* nevezzük. Az így kapott  $I_a$ ,  $I_b$  és  $I_c$  értékeket fő tehetetlenségi nyomatékoknak nevezzük.

A fő tehetetlenségi tengelyek és a fő tehetetlenségi  
nyomatékok meghatározását segítő algoritmus

- (1) Rögzítsünk egy tetszőleges koordináta rendszert a vizsgált testhez és számítsuk ki a tömegközéppont koordinátáit:

$$\mathbf{R}_{\text{tkp}} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k$$

- (2) Csúsztassuk el úgy a rögzített koordináta rendszert, hogy origója egybeessen a tömegközépponttal. Számítsuk ki a részecskék összes koordinátáját az új referencia koordináta rendszerben.
- (3) Határozzuk meg az  $\mathbf{I}'$  tehetetlenségi nyomaték tenzort (mátrixot) az új testcentrált, tömegközéppontú referencia koordináta rendszerben.
- (4) Számítsuk ki az  $\mathbf{I}'$  tehetetlenségi nyomaték tenzor valamennyi sajátértékét és sajátvektorát:

$$\mathbf{I}' \mathbf{v}_\alpha = I_\alpha \mathbf{v}_\alpha, \quad \alpha = a, b, c$$

A  $\mathbf{v}_\alpha$ -k adják a fő tehetetlenségi tengelyeket, míg az  $I_\alpha$  értékek a fő tehetetlenségi nyomatékokat.

A fő tehetetlenségi tengelyek gyors meghatározását segítő tények:

- (1) A fő tehetetlenségi tengelyek egymásra kölcsönösen merőlegesek. (A tehetetlenségi nyomaték tenzora szimmetrikus.)
- (2) Minden szimmetriasík két fő tehetetlenségi tengelyt foglal magában, és a sík egyben merőleges a harmadik fő tengelyre.
- (3) Minden forgatási tengely fő tengely. Ha a  $C_n$  fő tengelyre  $n > 2$ , a tengelyre merőleges sík fősík, és degenerált tehetetlenségi nyomatékoknak felel meg.



*Példák:*

1. Víz a  $zy$  síkban elhelyezve

$\sigma_{yz}$  tükörsík  $\Rightarrow x$  ezek szerint főtengety (2. tény alapján)

$\sigma_{xz}$  tükörsík  $\Rightarrow y$  ezek szerint főtengety (2. tény alapján)

$(x,y)$  főtengetyek  $\Rightarrow z$  is főtengety (az 1. tény alapján)

2. Ammónia

$C_n(z) \Rightarrow z$  főtengety (3. tény alapján)

$n = 3 \Rightarrow (x,y)$  fő sík. Ekkor az  $(x,y)$  sík bármely két merőleges vektora főtengetynek választható. Az  $x$  és  $y$  tengelyek képezhetik az egyik lehetséges választást.

### Spektroszkópiai forgási állandók és a fő tehetetlenségi nyomatékok

Általánosan elfogadott konvenció, hogy az előzőekben elmondottak alapján definiált fő tehetetlenségi nyomatékokat (a,b,c)-vel jelöljük oly módon, hogy a nyomatékok kielégítsék a következő összefüggést:

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

A forgási állandókat, melyek segítségével a forgási szinképeket jellemezni fogjuk, ezen konvenciónak megfelelően a következőképpen definiáljuk:

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= \frac{1}{hc} \left( \frac{\hbar^2}{2I_a} \right) = \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{I_a} \\ \tilde{B} &= \frac{1}{hc} \left( \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) = \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{I_b} & \tilde{A} \geq \tilde{B} \geq \tilde{C} \\ \tilde{C} &= \frac{1}{hc} \left( \frac{\hbar^2}{2I_c} \right) = \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{I_c} \end{aligned}$$

Átváltási tényező:  $\frac{h}{8\pi^2} = 505\,379 \text{ MHz u } \text{Å}^2$

*Példa:* A víz ( $C_{2v}$ ,  $yz$  síkban elhelyezve) forgási állandói

$$O_1: \mathbf{r}_1 = \{0, 0, 0\} \text{ (természetes választás)}$$

$$H_2: \mathbf{r}_2 = \{0, r \sin(\alpha/2), r \cos(\alpha/2)\} \text{ ( } r = r_{OH} \text{ és } \alpha = \angle HOH \text{)}$$

$$H_3: \mathbf{r}_3 = \{0, -r \sin(\alpha/2), r \cos(\alpha/2)\}$$

1. lépés: Az  $\mathbf{R}_{\text{tkp}} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k$  képlet alapján a tkp meghatározása:

$$M, \text{ a teljes tömeg: } M = m_O + 2 m_H$$

$$\mathbf{R}_{\text{tkp}} = \frac{1}{m_O + 2m_H} [(0, 0, 2m_H r \cos(\alpha/2))]$$

2. lépés: Az új koordináták bevezetése:

$$O_1: \mathbf{r}_1 = r \{0, 0, -2(m_H / M) \cos(\alpha / 2)\}$$

$$H_2: \mathbf{r}_2 = r \{0, \sin(\alpha/2), (m_O/M) \cos(\alpha/2)\}$$

$$H_3: \mathbf{r}_3 = r \{0, -\sin(\alpha/2), (m_O/M) \cos(\alpha/2)\}$$

3. lépés: Tehetetlenségi nyomaték tenzor elemek kiszámítása:

$$\begin{aligned} I'_{yy} &= \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) = \sum_i m_i z_i^2 = \\ &= r^2 \cos^2(\alpha/2) \frac{4m_H^2 m_O}{M^2} + 2r^2 \cos^2(\alpha/2) m_H \frac{m_O^2}{M^2} = \\ &= \frac{r^2 \cos^2(\alpha/2)}{M^2} (4m_H^2 m_O + 2m_H m_O^2) = 2 \frac{m_H m_O}{M} r^2 \cos^2(\alpha/2) \end{aligned}$$

$$I'_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) = \sum_i m_i y_i^2 = 2m_H r^2 \sin^2(\alpha/2)$$

$$I'_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \Leftrightarrow I'_{xx} = I'_{yy} + I'_{zz}, \text{ ami minden más planáris molekula-} \\ \text{lára is fennáll.}$$

$$I'_{xy} = -\sum_i m_i x_i y_i = 0 \text{ és } I'_{xz} = -\sum_i m_i x_i z_i = 0,$$

$$I'_{yz} = -\sum_i m_i y_i z_i = 0 + \\ r \sin(\alpha/2)(m_O / M) \cos(\alpha/2) - r \sin(\alpha/2)(m_O / M) \cos(\alpha/2) = 0$$

4. lépés: A tehetetlenségi nyomaték tenzor tehát diagonális alakú, azaz a sajátértékei a meghatározott diagonális elemek, a sajátvektorok pedig egyszerűen a (1, 0, 0), (0, 1, 0) és a (0, 0, 1) vektorok. Tehát a fő tehetetlenségi tengelyek az (x, y, z) tengelyek, mint ahogy a fentiekben egyszer már a bevezetett szabályok alapján meg is határoztuk.

Javaslat: Rendkívül előnyös, ha a fő tehetetlenségi nyomatékokra vonatkozó, fentebb említett (1)–(3) tényeket használjuk ki a kezdeti koordináta rendszer felvétele során. Ha a vizsgált molekulának van szimmetriája, úgy kezdeti koordináta rendszer megfelelő felvétele egyszerűsítheti a tehetetlenségi tenzor diagonalizálásának problémáját.

A víz molekulára a következő adatokkal rendelkezünk [ $1 \text{ u} = m(^{12}\text{C})/12$ ]:

$$m_{\text{O}} = 15,99491 \text{ u}, m_{\text{H}} = 1,007825 \text{ u},$$

$$r_{\text{e}}(\text{O-H}) = 0,9572 \text{ \AA}, \angle_{\text{e}}\text{HOH} = 104,52^{\circ}$$

(a legújabb becslések  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ -ra:  $r_{\text{e}}^{\text{ad}}(\text{O-H}) = 0,95785 \text{ \AA}, \angle_{\text{e}}^{\text{ad}}\text{HOH} = 104,49^{\circ}$ )

Az előbbieken származtatott összefüggések alapján

$$I'_{yy} = 0,61446 \text{ u \AA}^2 = 1,0203 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I'_{zz} = 1,15492 \text{ u \AA}^2 = 1,9178 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I'_{xx} = I'_{yy} + I'_{zz} = 1,76938 \text{ u \AA}^2 = 2,9382 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

A tengelyjelölés a tárgyalt konvenció alapján:  $y \Leftrightarrow a, z \Leftrightarrow b, x \Leftrightarrow c$ .

A forgási állandókra a következő értékeket határoztuk meg ( $1 \text{ cm}^{-1} = 2,997925 \times 10^4 \text{ MHz}$  és  $1 \text{ MHz} = 3,33564 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ):

$$A_{\text{e}} = 822\,476 \text{ MHz} \text{ illetve } \tilde{A}_{\text{e}} = 27,4348 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{\text{e}} = 437\,588 \text{ MHz} \text{ illetve } \tilde{B}_{\text{e}} = 14,5964 \text{ cm}^{-1}$$

$$C_{\text{e}} = 285\,625 \text{ MHz} \text{ illetve } \tilde{C}_{\text{e}} = 9,5274 \text{ cm}^{-1}$$

Az  $\tilde{A}_{\text{e}}, \tilde{B}_{\text{e}}, \tilde{C}_{\text{e}}$  egyensúlyi forgási állandókat élesen meg kell különböztetni az  $\tilde{A}_0, \tilde{B}_0, \tilde{C}_0$  forgási állandóktól, melyek tartalmazzák a zéruspont rezgési hatást is és így az egyensúlyi állandóktól, ha kis mértékben is, de eltérnek.

## A molekuláris forgási típusok

### (A) Lineáris molekulák

$$I_c = I_b > I_a = 0$$

Csak egy egyedi forgási állandó létezik, melyet  $B$ -vel jelölünk, értéke megegyezik  $C$ -vel.

### (B) Gömbi pörgettyű (spherical top)

$$I_c = I_b = I_a = I \Leftrightarrow A = B = C$$

Csak egy egyedi forgási állandó létezik, melyet  $B$ -vel jelölünk. Példák:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ , kosárlabda.

### (C) Szimmetrikus pörgettyű (symmetric top)

1. eset: Nyújtott (prolate) szimmetrikus pörgettyű

$$I_c = I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B = C$$

Két egyedi forgási állandó létezik,  $A$  és  $B$ , és a jelölési konvenció szerint  $A > B$ . Példák:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , allén, amerikai futball labda.

2. eset: Lapított (oblate) szimmetrikus pörgettyű

$$I_c > I_b = I_a \neq 0 \Leftrightarrow A = B > C$$

Két egyedi forgási állandó létezik,  $B$  és  $C$ , ahol a jelölési konvenció szerint  $B > C$ . Példák:  $\text{NH}_3$ , kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), benzol, frisbee. A planáris lapított pörgettyűnek, amennyiben valóban szimmetrikus (tehát legalább háromfogatú szimmetriatengelye van) azonban nincs permanens dipólus momentuma, így forgási spektruma sem észlelhető.

### (D) Aszimmetrikus pörgettyű (asymmetric top)

$$I_c > I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B > C$$

Három egyedi forgási állandó létezik,  $A$ ,  $B$  és  $C$ , ahol a jelölési konvenció szerint  $A > B > C$ . A legtöbb molekula természetesen ebbe a pörgettyű típusba tartozik. Példák:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Ha  $I_c \approx I_b > I_a$ , akkor a molekula nyújtott (prolát) közel-szimmetrikus pörgettyű (pl.  $\text{HNCO}$ ), míg ha  $I_c > I_b \approx I_a$ , akkor a molekula lapított (oblát) közel-szimmetrikus pörgettyű (pl. furán,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ).

## Csoportelmélet és a forgási típusok

A molekula szimmetriájának megfelelő pontcsoport karaktertáblája megmutatja, hogy a molekula aszimmetrikus pörgettyű, szimmetrikus pörgettyű, avagy gömbi pörgettyű, amennyiben megadja, hogy az  $(a, b, c)$  tengelyek (amelyek az  $(x, y, z)$  tengelyek valamilyen választásának felelnek meg) miképpen transzformálódnak.

Aszimmetrikus pörgettyű:  $a, b$  és  $c$  egyedi tengelyek, és egy-dimenziós irreducibilis reprezentációk szerint transzformálódnak (pl.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ).

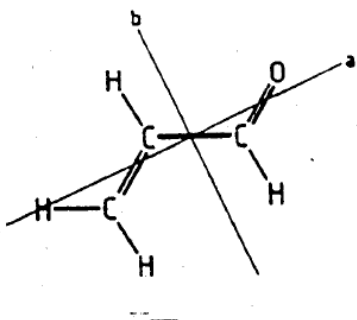
Szimmetrikus pörgettyű: az  $(a, b)$  vagy  $(b, c)$  párok (oblát ill. Prolát pörgettyűk) két-dimenziós irreducibilis reprezentációk szerint transzformálódnak. A harmadik főtengely egyedi, és egy-dimenziós irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódik (pl.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ).

Gömbi pörgettyű: az  $(a, b, c)$  triplet egy három-dimenziós irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódnak (pl.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ).

A molekulának megfelelő szimmetriaelemek segítenek a fő tehetetlenségi tengelyek megtalálásában, hiszen azok a tehetetlenségi ellipszoidot önmagára kell hogy leképezzék. Pl.: a  $\hat{C}_n$  ( $n \neq 1$ ) szimmetriatengely egybe kell hogy essen az egyik főtengellyel.

A tanultakat legegyszerűbb megfelelő példákon illusztrálni.

## Example 1



s-trans-acrolein  
 $C_s$  symmetry

$C_s$	$E$	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

a and b transform separately as  $A'$ .  
 (x and y)

c transforms as  $A''$ .  
 (z)

All principal axes are unique.

The point group contains no degenerate symmetry species, i.e. no irreps with dimensionality greater than one.

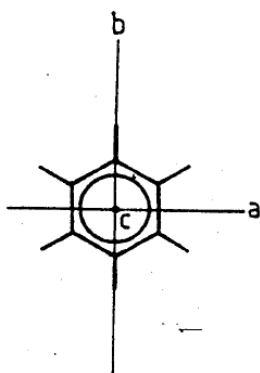
s-trans-acrolein is an asymmetric top.

All  $C_s$  symmetry molecules are asymmetric tops.



## Example 2

## Benzene ( $D_{6h}$ symmetry)



(a, b) transforms as an  $E_{1u}$  pair.

(x, y)

c transforms separately as  $A_{2u}$ .

(z)

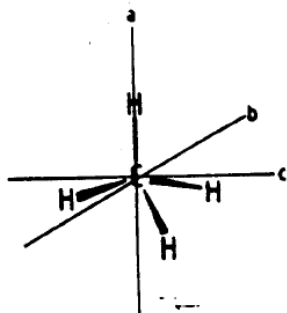
a and b lie in a principal plane and correspond to degenerate moments of inertia.  $E_{1u}$  is a 2-dimensional irrep. Any linear combination of a and b among themselves is also a principal axis, i.e. a and b are not unique.

c is unique, however, because  $A_{2u}$  is a one-dimensional irrep.

$D_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R <sub>z</sub>	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(xz, yz) (x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xy)
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0		
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	z	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	(x, y)	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0		
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	-1	-2	0	0		

Benzene is a symmetric top.

All  $D_{6h}$  molecules are symmetric tops.

Example 3Methane ( $T_d$  symmetry)

$(a, b, c)$  transform as a  $T_2$  set,  
 $[x, y, z]$

$T_2$  is a 3-dimensional irrep.

$a, b,$  and  $c$  are not unique.

Indeed, any axis is a principal axis of methane.

All moments of inertia are equivalent.

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2)$
$E$	2	-1	2	0	0		
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

Methane is a spherical top.

All  $T_d$  molecules are spherical tops.

TABLE 3-4. SYMMETRIC-TOP MOLECULES OF MORE THAN FIVE ATOMS  
(Continued)

Molecule	$B_0$	Structure	Reference
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}^{26}$	2,197.44		[847]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	5,273.6		[553]
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}^{25}$	1,090.90		[851]
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}^{25}$	725.9		[851]
$\text{B}_5\text{H}_5^*$	7,002.85		[939]

\* Angle between plane containing two equivalent borons and the apical boron, and that containing the same equivalent borons and the hydrogen bonded to them is  $196^\circ$ .