

NEMES LÁSZLÓ

a kémiai tudományok kandidátusa

REZGÉSI-FORGÁSI KÖLCSÖNHATÁSOK ANALÍZISE
ASZIMMETRIKUS PÖRGETTYŰK SPEKTRUMAIBAN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

1981

Családomnak ajánlom

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	oldal
1. BEVEZETÉS	1
2. A REZGÉSI-FORGÁSI KÖLCSÖNHATÁSOK ELMÉLETE . .	3
2.1 Történeti bevezetés	3
2.2 Az egzakt rezgési-forgási Hamilton-függvény	5
2.3 A rezgési-forgási Hamilton-függvény sorfejtése	20
2.4 A merev pörgettyű energianívói, a forgási átmenetek kiválasztási szabályai	30
2.5 Aszimmetrikus pörgettyűk rezgési-forgási spektrumai	41
2.6 Coriolis-perturbációk aszimmetrikus pörgettyűkben	51
2.7 A Coriolis-perturbációk kvantummechanikai leírása	60
3. A REZGÉSI IMPULZUSMOMENTUM	75
3.1 Összegszabályok aszimmetrikus pörgettyűk Coriolis együtthatóira	75

3.2	Rezgési impulzusmomentum aszimmetrikus pörgettyükben	87
4.	PERTURBÁLT SPEKTRUMOK ELŐÁLLÍTÁSA SZÁMITÓGÉPPÉL	99
4.1	Perturbációs Jacobi mátrixelemek számítása	100
4.2	Infravörös gázspektrumok forgási szerkezetének számítása	107
5.	KÖZEL SZIMMETRIKUS PÖRGETTYÜK SPEKTRUMAINAK VIZSGÁLATA	126
5.1	A D_2CCCH_2 molekula merőleges infravörös sávjainak analízise	127
5.2	Az etilénmolekula ν_6 és ν_8 rezgési- -forgási Raman-szórási sávjainak forgási analízise	133
5.3	Izotóphelyettesített keténmolekulák infravörös és mikrohullámu spektroszkópiái vizsgálata	136
6.	KVALITATIV REZGÉSI, ILLETŐLEG REZGÉSI-FORGÁSI SPEKTROSKÓPIAI KORRELÁCIÓK	146

	oldal
7. KISÉRLETI MÓDSZEREK ISMERTETÉSE	152
8. FÜGGELEK	154
8-1 A lineáris harmonikus oszcillátor . . .	154
8-2 Forgási impulzusmomentum operátorok a molekulához kötött tengelyrendszerben .	156
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	159
IRODALOMJEGYZÉK	I

1. BEVEZETÉS

A kémiai folyamatok dinamikai részleteinek megismerése szükségessé teszi a kémiai rendszert felépítő molekulák szerkezetének ismeretét. Ezt a fogalmat a sztatikus, geometriai felépítésen túlmenően is értelmezhetjük, amennyiben úgy tekintjük, hogy az felöleli a molekulák atomjainak és elektronjainak belső mozgására, és a molekula egészének forgására jellemző dinamikai képet is. Ilyen ismeretek beszerzésére a spektroszkópiai módszerek klasszikusan alkalmasak, és a legelterjedtebbek is. A megfigyelések elméleti értelmezésére a kvantummechanika megfelelő keretet biztosít.

Dolgozatomban egyszerű, néhány atomos aszimmetrikus pörgettyű molekulák rezgési-forgási spektroszkópiai elméletével és analízisével foglalkozom. Annak ellenére, hogy a molekulaszpektroszkópia elmélete lényegében kiforrottnak tekinthető, ilyen irányú kutatások ma is aktuálisak. Ennek több oka is van. Az egyik ok technikai természetű. Az elektronikus számítógépek általános elterjedése, és a korszerű, nagy felbontású spektroszkópiai eszközök megjelenése lehetővé teszi olyan problémák vizsgálatát, amelyek eddig kísérletileg hozzáférhetetlenek, numerikus-analitikai szempontból pedig tulságosan bonyolultak voltak.

További hajtóerő a rezgési-forgási, és tiszta forgási spektroszkópia területén a molekulák rezgési potenciálfügg-

vényének megismerésére irányuló törekvés. Egyszerű, néhány atomos molekulákra a rezgési potenciálfüggvény meghatározása kísérletileg is hozzáférhető probléma, amelynek megoldásában a Coriolis-kölcsönhatások analízisének fontos szerep jut. Az adott rezgési-forgási problémát gyakran tanulmányozhatjuk mind optikai rezgési-forgási spektroszkópiái, mind mikrohullámu forgási spektroszkópiái módszerrel.

A több atomos molekulák modern rezgési-forgási spektroszkópiái elmélete az utóbbi harminc év alatt teljesebben ki. Ebből a periódusból a dolgozat második felében tizenöt év saját kutatási anyagát tekintem át. Saját eredményeim ismertetése előtt ezért szükségesnek tartottam a rezgési-forgási spektrumok, és a bennük észlelhető kölcsönhatások elméletéről részletesen beszámolni. Így az értekezés 2. alfejezete nyújtja azt a ma - elsősorban az angolszász szakirodalomban - széleskörűen elfogadott elméleti és nomenklaturális keretet, amelyben eredményeimet elhelyezni igyekeztem.

A disszertáció helyenként kiegészíti a Mellékletben csatolt közleményeimet, felfogásmódja néhány esetben azokétól kissé eltérő, és olyan eredményeket is tartalmaz, amelyeket folyóiratban eddig még nem közöltem. Ezzel szemben a közleményeimben megtalálható részeredményeket csak a legszükségesebbnek tartott terjedelemben ismételttem meg, és azokból a Coriolis-kölcsönhatásokra vonatkozó részleteket emeltem ki.

A Mellékletben csatolt munkáim közül néhány a rezgési-forgási problémákhoz kapcsolódó kérdésekről is szól. Így a centrifugális torzulási effektusokról és együtthatókról, a harmonikus potenciálfüggvény meghatározásáról, illetőleg molekulageometriai problémákról is szó esik. Érdemesnek tartottam mellékelni egy közlés alatt levő könyvfejezetemet is, amely a disszertáció tárgyát képező összesség-szabályok egységes áttekintését nyújtja.

Az irodalomjegyzékben különválasztottam az egyedi folyóiratcikkeket a terjedelmesebb monográfiáktól és a könyvektől, továbbá csatoltam a témával összefüggő nemzetközi konferenciákon elhangzott előadásaim jegyzékét. Ezekről az előadásokról további tájékoztatást nyújt az 1.sz. melléklet.

2. A REZGÉSI-FORGÁSI KÖLCSÖNHATÁSOK ELMÉLETE

2.1 Történeti bevezetés

A rezgési-forgási Coriolis-kölcsönhatások első elméleti vizsgálata TELLER, TISZA és PLACZEK [9, 10] nevéhez fűződik. TELLER később összefoglalóan tárgyalta az infravörös és Raman-szórás spektrumok elméleti alapjait [1].

A több atomos molekulák spektroszkópiai elméletének kialakulását természetesen megelőzte az atomspektroszkó-

piai apparátus, és a kétatomos molekulák elméletének (HERZBERG [2], KOVÁCS [5]) kifejlődése. A több atomos molekulák rezgési-forgási spektrumainak tárgyalása azonban szintén visszanyulik a kvantummechanika kialakulásának korszakáig.

Aszimmetrikus pörgettyű molekulák forgását a kvantummechanika módszereivel először KLEIN [3], WANG [4], KRAMERS és ITTMAN [5], CASIMIR [6], DENNISON [7] és RAY [8] tanulmányozta. A modernebb formalizmus KING, HAINER és CROSS [20, 21] nevével kapcsolatos. A rezgési-forgási energianívók első részletes elméleti analizise WILSON és HOWARD [13], továbbá DARLING és DENNISON [18] cikkeiben található. A korszerű elmélet részleteit NIELSEN munkálta ki [22, 8], míg a nagy felbontású spektroszkópia perturbációszámítási módszereit AMAT, NIELSEN és GOLDSMITH [23, 24], továbbá AMAT és NIELSEN [25] alkotta meg. Eredményeik összesítése AMAT, NIELSEN és TARRAGO könyve [9]. MILLS [10] összefoglalta a Rayleigh-Schrödinger perturbációszámítási elmélet legfontosabb eredményeit a szimmetrikus és aszimmetrikus pörgettyűk spektrumaira vonatkozólag.

HOUGEN [27] és OKA [32] további lényeges haladást értek el a több atomos molekulák rezgési-forgási elméletében, míg WATSON több dolgozatában helyesbitette és továbbfejlesztette a korábbi elméleti megállapításokat. Itt most csak a rezgési-forgási Hamilton-függvényre vonatkozó eredményeire szeretnék utalni [33, 34].

2.2 Az egzakt rezgési-forgási Hamilton-függvény

Ha a molekula olyan térrészben van, amelyben sem elektromos, sem mágneses külső hatások nem érik, akkor translációs energiája nem kvantált. Az ilyen molekulák belső dinamikájának leírására $3(N + n - 1)$ koordináta szükséges, N a magok száma, n pedig az elektronoké.

A fent megadott számú belső szabadsági fok felbontása elektron, rezgési és forgási szabadsági fokokra a Born-Oppenheimer (továbbiakban: BO) közelítésen át válik lehetővé [1]. Ennek értelmében beszélhetünk az elektronok $3n$ szabadsági fokáról (mozgásáról) rögzített megkonfiguráció mellett, és a magok egymáshoz képesti rezgési, és együttes forgási szabadsági fokairól ($3N-3$). A BO közelítésben tehát az elektron-rezgési-forgási hullámfüggvény; Ψ_{evr} (e: elektron; v: vibrációs, rezgési; r: rotációs, forgási) tényezőkre bontható:

$$\Psi_{evr} = \Psi_e(q_e, q_n) \Psi_{vr}(q_n) \quad , \quad (1)$$

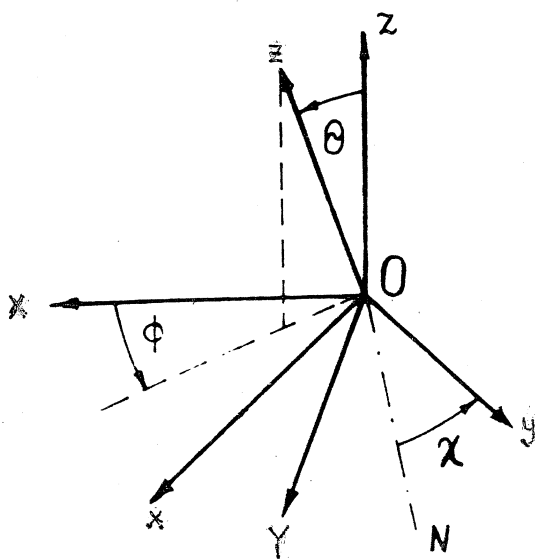
ahol q_e és q_n az elektronok, ill. a magok (n : nukleusz) koordinátáit jelölik egy, a molekulához kötött és azzal együttmozgó koordinátarendszerben. A Ψ_e hullámfüggvényben a q_n magkoordináták paraméterek, azaz csupán a q_e elektronkoordináták tekintendők dinamikai változóknak.

A molekulához kötött, forgó koordinátarendszer és egy, a térben határozottan orientált, de a molekulával

együttes translációs mozgást végző koordinátarendszer kölcsönös viszonyának meghatározása központi fontosságú a molekulaszpektroszkópiában. Ez ugyanis lehetővé teszi az (1) egyenletben szereplő Ψ_{vr} hullámfüggvény további felbontását:

$$\Psi_{vr}(q_n) = \Psi_v(q_n) \Psi_r(\theta, \phi, \chi) \quad , \quad (2)$$

ahol $\Psi_v(q_n)$ a $(3N-6)$ rezgési magkoordinátától függő tag, míg Ψ_r argumentumában a három Euler-szög: θ , ϕ és χ szerepel. Az Euler-szögre többféle megállapodás is van, a következőkben a WILSON-féle konvenciót fogadjuk el (lásd [6]: I. Függelék), ezt az 1. ábra mutatja be.



1. ábra

Az 1. ábrán XYZ a térben fixen orientált, míg xyz a molekulával együtt forgó koordinátarendszereket jelöli. A kétféle rendszer közös eredőpontja O, a magok tömegközéppontjában helyezkedik el. Az Euler-szögek tartományai: $0 \leq \theta \leq \pi$ radián, $0 \leq \phi, \chi \leq 2\pi$ radián, és az \overline{ON} csomóvonal pozitív irányítása a jobbkéz szabálynak megfelelő, ha a Z tengelyt θ szöggel a z tengelybe forgatjuk.

Az xyz és XYZ koordinátarendszerekben felvett maghelykoordináták egymásba való transzformálását az alábbi vektoregyenlettel adhatjuk meg (HOUGEN [27]):

$$\underline{\rho}_n = \underline{R} + \underline{S}^{-1}(\theta, \phi, \chi) (\underline{a}_n^e + \underline{d}_n) \quad , \quad (3)$$

ahol $\underline{\rho}_n$ az n mag XYZ rendszerbeli koordinátáit, \underline{R} a magok tömegközéppontjának XYZ-beli koordinátáit, \underline{a}_n^e az egyensúlyi magkonfigurációban az n mag xyz rendszerbeli koordinátáit, míg \underline{d}_n a három, xyz-beli rezgési amplitudót tartalmazza. Az \underline{S} mátrixot az alábbi háromdimenziós forgatási transzformáció határozza meg az n magra:

$$\begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{xX} & \lambda_{xY} & \lambda_{xZ} \\ \lambda_{yX} & \lambda_{yY} & \lambda_{yZ} \\ \lambda_{zX} & \lambda_{zY} & \lambda_{zZ} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \\ Z_n \end{pmatrix} \quad , \quad (4)$$

ahol, pl. $\lambda_{xX} = \cos(xOX)$ iránykoszinusz mátrixelem. Ezeket az Euler-szögek függvényében, és az 1. ábra konvencióinak megfelelően WILSON és szerzőtársai adták meg ([6]: I-1. táblázat).

Tekintettel arra, hogy a magok szabadsági fokai az XYZ rendszerben $3N$ összegűek, míg az xyz mozgó koordináta-rendszerben - amelyben csak belső dinamikai szabadsági fokok vannak - $(3N-6)$ (ill. $(3N-5)$, ha a molekula lineáris), a (3) egyenlet önmagában nem definiálhatja az xyz vonatkoztatási rendszert. Azt, hogy az xyz rendszer a magok együttes haladó és forgó mozgását kövesse, a tömegközépponti egyenlet és az ECKART feltételek [11] alkalmazásával érhetjük el:

$$\sum_n m_n (\rho_n - R) = 0 \quad , \quad (5)$$

$$\sum_n m_n a_n^e \times S(\rho_n - R) = \sum_n m_n a_n^e \times (a_n^e + d_n) = 0 \quad . \quad (6)$$

A (6) ECKART-egyenlet azt célozza, hogy a magok rezgőmozgásából eredő impulzusmomentum az xyz tengelyrendszerben minimálissá váljék.

A (3), (4), (5) és (6) egyenletek módot adnak a klasszikus rezgési-forgási energia felírására. A magok kinetikus energiája a sebességvektorok skalárszorzatával kifejezve az XYZ rendszerben:

$$2T_n = \sum_n m_n \left(\frac{d\rho_n}{dt} \right) \cdot \left(\frac{d\rho_n}{dt} \right) \quad (7)$$

A (3) egyenlet alapján a kinetikus energia felírható az xyz rendszerbeli mennyiségekkel is, a translációs tag elhanyagolásával:

$$\begin{aligned}
 2T_n &= \sum_n m_n \left[\underline{s}^{-1} \frac{d(\underline{d}_n)}{dt} \right] \cdot \left[\underline{s}^{-1} \frac{d(\underline{d}_n)}{dt} \right] + \\
 &+ \sum_n m_n \left[\frac{d(\underline{s}^{-1})}{dt} (a_n^e + \underline{d}_n) \right] \cdot \left[\frac{d(\underline{s}^{-1})}{dt} (a_n^e + \underline{d}_n) \right] + \quad (8) \\
 &+ 2 \sum_n m_n \left[\frac{d(\underline{s}^{-1})}{dt} (a_n^e + \underline{d}_n) \right] \cdot \left[\underline{s}^{-1} \frac{d(\underline{d}_n)}{dt} \right] .
 \end{aligned}$$

A (8) egyenlet első tagja a molekularezgések kinetikus energiájának a kétszerese, amely egyszerűsítve:

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_n m_n \left[\frac{d(\underline{d}_n)}{dt} \right] \cdot \left[\frac{d(\underline{d}_n)}{dt} \right] , \quad (9)$$

a második tag a forgási kinetikus energia kétszerese, amely a szögsebesség-vektor $\underline{\omega}$ felhasználásával szintén egyszerűbb alakban írható fel:

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \underline{\omega}^T \underline{I} \underline{\omega} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta , \quad (10)$$

ahol $\underline{\omega}^T$ sorvektor ($\underline{\omega}$ transzponáltja, amelynek komponensei ω_x , ω_y és ω_z), és \underline{I} a tehetetlenségi tenzor mátrixa, amelynek elemei az egyensúlyi magkonfigurációban:

$$I_{\alpha\alpha}^e = \sum_n^m [(a_{n\beta}^e)^2 + (a_{n\gamma}^e)^2] \quad , \quad (11)$$

illetőleg:

$$I_{\alpha\beta}^e = -\sum_n^m a_{n\alpha}^e a_{n\beta}^e \quad , \quad (12)$$

ahol α , β és γ az x , y és z valamilyen ciklikus permutációját jelenti.

A (8) kifejezés harmadik tagja az alábbi formára egyszerűsíthető:

$$T_{\text{vib,rot}} = \sum_n^m \omega_n^2 \left[d_n \times \frac{d(d_n)}{dt} \right] \quad . \quad (13)$$

A (13) egyenlet írja le a rezgési és forgási mozgások közötti csatolást, levezetésében felhasználtuk az xyz tengelyrendszernek a molekulához való rögzítésére szolgáló (5) és (6) feltételeket.

A magok mozgásának teljes kinetikus energiáját tehát

$$T_n = T_{\text{vib}} + T_{\text{rot}} + T_{\text{vib,rot}} \quad (14)$$

adja meg, a (9), (10) és (13) összefüggésekkel.

A klasszikus Hamilton-függvényt (14)-ből nyerjük a következő átalakításokkal. A forgási kinetikus energiát az ω vektor komponensei helyett az xyz rendszerbeli impulzusmo-

mentumokkal, a rezgési kinetikus energiát pedig a rezgési normálkoordinátákkal és konjugált momentumaikkal fejezzük ki.

A T_{rot} átalakításában felhasznált impulzusmomentum definíciója (lásd (10) összefüggést is):

$$J_{\alpha} = \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} \omega_{\beta} = \frac{dT_{\text{rot}}}{d\omega_{\alpha}} \quad (15)$$

A (15) összefüggés segítségével (10)-ből:

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} J_{\alpha} J_{\beta} = \frac{1}{2} \underline{J}^T \underline{\mu} \underline{J} \quad (16)$$

ahol $\underline{\mu} = \underline{I}^{-1}$.

A főtehetetlenségi tengelyrendszerben, amelyet az Euler-szögek megválasztásával úgy állítunk elő, hogy a tehetetlenségi nyomatéktenzor nem-diagonális elemei mind nullával legyenek egyenlők:

$$T_{\text{rot}} = B^a J_a^2 + B^b J_b^2 + B^c J_c^2 \quad (17)$$

A (17) kifejezésben reciprok tehetetlenségi nyomaték dimenzióju forgási állandók szerepelnek:

$$B^{\alpha} = \frac{1}{2I_{\alpha}} \quad (18)$$

és az a, b és c indexek arra utalnak, hogy a főtehetetlenségi tengelyrendszerben érvényes a kifejezés.

A rezgési kinetikus energia átalakításában az első lépés a Q_r rezgési normálkoordináta bevezetése:

$$m_n^{1/2} d_{n\alpha} = \sum_r^l l_{nr, \alpha} Q_r \quad (19)$$

A Q_r normálkoordinátákat (19) inverze definiálja, a tömegsúlyozott $m_n^{1/2} d_{n\alpha}$ Descartes koordináták függvényében.

A Q_r koordináták bevezetésével T_{vib} egyszerűsíthető:

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_r \left(\frac{dQ_r}{dt} \right)^2 \quad (20)$$

A rezgési-forgási kölcsönhatást kifejező tag a normálkoordinátákkal megadva:

$$T_{vib, rot} = \sum_{r, r'} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_r \left(\frac{dQ_r}{dt} \right) \quad (21)$$

ahol $\zeta_{rr'}^{\alpha}$ Coriolis rezgési-forgási kölcsönhatási állandók definíciója [22, 8]:

$$\zeta_{rr'}^{\alpha} = \sum_n (l_{nr, \beta} l_{nr', \gamma} - l_{nr, \gamma} l_{nr', \beta}) \quad (22)$$

A kinetikus energiát most az alábbi formában írhatjuk fel:

$$2T_n = \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} + \sum_r \left(\frac{dQ_r}{dt} \right)^2 + 2 \sum_{r, r'} \omega_{\alpha} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_r \left(\frac{dQ_r}{dt} \right) \quad (23)$$

↑ ∑
↓

A Hamilton-függvény megadásához szükséges lineáris momentumok definíciója:

$$\begin{aligned}
 P_r &= \frac{\partial T_n}{\partial [dQ_r/dt]} = \frac{dQ_r}{dt} + \sum_{r'} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_{r'} = \\
 &= (P_r)_{\text{vib}} + (P_r)_{\text{vib,rot}} .
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Hasonlóképpen, (15) alapján a forgási impulzusmomentum (23)-ból:

$$\begin{aligned}
 J_{\alpha} &= \frac{dT_n}{d\omega_{\alpha}} = \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} \omega_{\beta} + \sum_{r,r'} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_{r'} \left(\frac{dQ_r}{dt} \right) = \\
 &= (J_{\alpha})_{\text{rot}} + (J_{\alpha})_{\text{vib,rot}} .
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

Az un. rezgési impulzusmomentumot a J_{α} rezgési-forgási kölcsönhatási komponensének kismértékű átalakításával kapjuk:

$$\pi_{\alpha} = \sum_{r,r'} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_{r'} P_r \approx (J_{\alpha})_{\text{vib,rot}} . \tag{26}$$

(($J_{\alpha})_{\text{vib,rot}} \neq \pi_{\alpha}$, mivel $(dQ_r/dt) \neq P_r$, lásd: (24) összefüggést.)

A (25) egyenletből

$$(J_{\alpha})_{\text{rot}} = J_{\alpha} - (J_{\alpha})_{\text{vib,rot}} \approx J_{\alpha} - \pi_{\alpha} . \tag{27}$$

A forgási kinetikus energia végleges alakját a (27) összefüggés alapján kapjuk (10) és (16) felhasználásával:

$$\begin{aligned} T_{\text{rot}} &= \frac{1}{2} \underline{\omega}^T \underline{I}' \underline{\omega} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} I'_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} = \\ &= \frac{1}{2} (\underline{J} - \underline{\pi})^T \underline{\mu} (\underline{J} - \underline{\pi}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha}) (J_{\beta} - \pi_{\beta}) , \end{aligned} \quad (28)$$

ahol $\mu_{\alpha\beta}$ jelen esetben a $\underline{\mu} = (\underline{I}')^{-1}$ mátrix $(\alpha\beta)$ -eleme, míg az $I'_{\alpha\beta}$ elem kifejezése:

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_r \sum_{r'} \sum_{r''} \zeta_{rr'}^{\alpha} \zeta_{rr''}^{\beta} Q_r Q_{r''} . \quad (29)$$

Az $I_{\alpha\beta}$ a molekularezgések adott pillanatában vett tehetetlenségi nyomatékelem (pillanatnyi tehetetlenségi nyomaték).

A (24) egyenletből

$$\frac{dQ_r}{dt} = P_r - \sum_{r'} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_{r'} . \quad (30)$$

Ha Q_r időszerinti differenciálhányadosát (20)-ba helyettesítjük:

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_r \left\{ P_r - \sum_{r'} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \zeta_{rr'}^{\alpha} Q_{r'} \right\}^2 . \quad (31)$$

Tekintettel azonban arra, hogy a (31) egyenlet második tagját a T_{rot} (28) szerinti kifejezésében már figyelembe vettük, így egyszerűen:

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_r P_r^2 \quad (32)$$

A nemlineáris, több atomos molekula magmozgásainak teljes energiája hamiltoni formában tehát:

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha) (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_r^{3N-6} P_r^2 + \\ + \sum_r^{3N-6} V(Q_r) \quad (33)$$

ahol az utolsó tag a $3N-6$ számú oszcillátor potenciális energiájának összege.

A (33) összefüggésből levezethető a magmozgások kvantummechanikai Hamilton-operátora. PODOLSKY [2] mutatott rá elsőként arra, hogy a klasszikus Hamilton-függvényben szereplő lineáris momentumokat és impulzusmomentumokat csak abban az esetben lehet a Dirac-operátorral,

$$p_i \rightarrow \hat{p}_i = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \right) \quad (34)$$

helyettesíteni, ha a klasszikus kifejezést Descartes koordinátákkal adtuk meg. Tekintve, hogy a (33) Hamilton-függvényben nem ilyen koordináták szerepelnek, a (34) posztulátum alkalmazása helytelen eredményre vezet. PODOLSKY azonban bebizonyította, hogy konzervatív molekuláris rendszerekre a (34) Dirac posztulátum mégis alkalmazható, tetszés sze-

rinti koordinátarendszerben, feltéve, hogy a kinetikus energia operátorát az alábbi formában írjuk fel:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} g^{1/4} \left[\sum_{i,j} (-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \right)) g^{-1/2} g_{ij} (-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_j} \right)) \right] g^{1/4}, \quad (35)$$

ahol a \underline{g} mátrix (ij)-elemét az alábbi klasszikus kifejezés definiálja:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} p_i p_j, \quad (36)$$

és $g = |\underline{g}|$, a \underline{g} mátrix determinánsa.

A PODOLSKY-féle (35) alak akkor helyes, ha a szóbanforgó hullámfüggvény normálását az

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \Psi^* \Psi dq_1 dq_2 \dots dq_n$$

integrállal végezhetjük el. Amennyiben Ψ normálásához egy másik koordinátarendszerben a $d\tau = s' dq_1 dq_2 \dots dq_n$ térfogatelem szükséges, az s' súlyfaktort a PODOLSKY-féle alakban figyelembe kell venni, tehát (35) módosul:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} s'^{-1/2} g^{1/4} \left[\sum_{i,j} \hat{p}_i g^{-1/2} g_{ij} \hat{p}_j g^{1/4} \right] s'^{1/2}.$$

Euler-szögek és rezgési normálkoordináták felhasználása esetében a térfogatelem: $d\tau = (\sin\theta)d\theta d\phi d\chi dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N-6}$, tehát $s' = \sin\theta$.

A \hat{p}_i és \hat{p}_j operátorok (35)-ben jelölt alakja világosan mutatja, hogy a PODOLSKY-képlet csak akkor helyes, ha a momentum operátorok valódi koordináták konjugáltjai. Ez volna a helyzet a rezgési-forgási Hamilton-függvény esetében, ha abban a P_r lineáris momentumokon kívül az Euler-szögekkel konjugált \hat{p}_θ , \hat{p}_ϕ ill. \hat{p}_χ momentumokat használnánk. A (33) klasszikus alakban viszont impulzusmomentumok vannak, amelyek semmilyen tényleges koordinátának sem konjugáltjai.

A PODOLSKY-féle (37) függvényalak ebben az esetben is használható, a következő formában:

$$T = \frac{1}{2} G^{1/4} \left[\sum_{m,n} \hat{P}_m G_{mn} G^{-1/2} \hat{P}_n \right] G^{1/4}, \quad (38)$$

feltéve, hogy bizonyos feltételek teljesülnek, amint azt WILSON és HOWARD [13] kimutatta. A (38) PODOLSKY formában a \underline{G} mátrix (mn)-elemét az alábbi lineáris kombináció adja:

$$G_{mn} = \sum_{i,j} g_{ij} s_{im} s_{jn}, \quad (39)$$

ahol viszont az s_{im} és s_{jn} együtthatókat a

$$P_i = \sum_m s_{im} P_m \quad (40)$$

klasszikus kifejezés határozza meg. A (40) képletben P_m nem szükségképpen valamilyen valóságos koordinátával konjugált momentum, így impulzuszómomentum is lehet. A (38) képletben G a G_{mn} elemekből felépülő mátrix determinánsa.

A (40) kifejezés inverze:

$$P_m = \sum_i t_{mi} p_i \quad (41)$$

Ha (41)-et, G_{mn} definícióegyenletét, a

$$g = t^2 G \quad (42)$$

determináns egyenletet, és azt a tényt, hogy az s_{mi} , ill. t_{mi} elemekből felépülő mátrixok egymás inverzei, figyelembe vesszük, akkor (38)-ból levezethető:

$$T = \frac{1}{2} s^{-1/2} g^{1/4} \left[\sum_{j,k} \left(\sum_{i,m} s^{1/2} s_{mi} \hat{p}_i s_{km} \right) g_{kj} g^{-1/2} s^{-1} \hat{p}_j \right] \cdot g^{1/4} s^{1/2} \quad (43)$$

Az első WILSON-HOWARD feltétel, amelynek érvényesülésekor (43) átvihető a (37) formába, a következő:

$$\sum_{i,m} s^{1/2} s_{mi} \hat{p}_i s_{km} = s^{-1/2} \hat{p}_k s \quad (44)$$

Ha (44)-et behelyettesítjük (43)-ba, és figyelembe vesszük, hogy g_{kj} , s , s^{-1} és $g^{-1/2}$ felcserélhetők, továbbá a második WILSON-HOWARD feltételt is felhasználjuk:

$$s' = s \quad , \quad (45)$$

akkor valóban a (37) PODOLSKY-formát nyerjük. A (44) egyenletben megadott WILSON-HOWARD feltételt WATSON [34] fogalmazta újra, némiképpen általánosabb formában, mint maga WILSON és HOWARD [13]. E szerzők az előbbi összefüggések alapján levezették a magok rezgési és forgási mozgását egyzaktul leíró \hat{H}_n operátort. Ezt DARLING és DENNISON [18] kismértékben korrigálta, hermitikusá tette, így a \hat{H}_n operátor helyes formája:

$$\begin{aligned} \hat{H}_n &= \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu^{1/4} (\hat{J}_\alpha - \hat{n}_\alpha) \mu_{\alpha\beta}^{-1/2} (\hat{J}_\beta - \hat{n}_\beta) \mu^{1/4} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \mu^{1/4} \hat{p}_k \mu^{-1/2} \hat{p}_k \mu^{1/4} + V(Q_r) \quad , \quad (46) \end{aligned}$$

ahol a $\underline{\mu}$ mátrix klasszikus definícióját (28)-ban adtuk meg, \hat{J}_α és \hat{n}_α dimenziótlan (\hbar egységben kifejezett) operátorok, és $V(Q_r)$ a rezgési potenciális energia.

WILSON és szerzőtársai [6] felhívták a figyelmet arra, hogy bár (46) - kizárólag a magok mozgását tekintve - eg-

zakt, egy általánosan hasznosítható formává egyszerűsítendő, ha feltételezzük, hogy a rezgések harmonikusak. Ebben a közelítésben ugyanis $\underline{I}' \sim \underline{I}^e$, így $\underline{\mu}$ elemei gyakorlatilag konstanssá válnak, tehát az impulzus és impulzusmomentum operátorokkal felcserélhetők:

$$\hat{H}_n \approx \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + V(Q_r) \quad (47)$$

WATSON érdeme, hogy bebizonyította [33]: a (47) forma nem csupán jó, harmonikus közelítés, hanem a rezgések amplitúdójától függetlenül szigorú egyenlőség, feltéve, hogy egy tömegfüggő \hat{U} taggal kibővítsük:

$$\hat{U} = - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \quad (48)$$

Mivel \hat{U} független a \hat{P}_r momentumoktól, a rezgési potenciális energia - többnyire elhanyagolható - korrekciójának tekinthető. Az \hat{U} korrekciós tag kvantummechanikai felcserélési szabályokból származik, így a (33) klasszikus T_n függvényben nem találunk annak megfelelő tagot.

2.3 A rezgési-forgási Hamilton-függvény sorfejtése

Több atomos molekulákban, akár csak az atomokban, a megfigyelt spektrumvonalak empirikus leírására a Ritz-féle kom-

binációs elv szolgál, amelynek értelmében a vonalak hullámszámát két spektroszkópiai term különbsége adja. Az L^{-1} hullámszám dimenzióju rezgési-forgási energiát az alábbi módon felbontva:

$$T_{vr} = G_v + F_r \quad , \quad (49)$$

ahol T_{vr} , G_v és F_r rendre a rezgési-forgási, rezgési, ill. forgási term, megállapítható, hogy G_v független a forgási kvantumszámoktól, míg F_r csak kisfoku függést mutat a rezgési kvantumszámokkal szemben. Ez a függés azonban egyáltalában nem elhanyagolható, így a különböző rezgési kvantumállapotokban levő molekula azonos forgási kvantumszámokkal jellemzett - effektív - forgási termjei különbözők. E különbségek elméleti számítására az egzakt (47) Hamilton-operátor nem alkalmas, mivel nem adja meg a forgási kinetikus energia függését a rezgési normálkoordinátáktól. Az egzakt \hat{H}_n operátorforma azt sem jelzi továbbá, hogy az effektív forgási energia nem csupán kvadratikusán függ a \hat{J}_α , \hat{J}_β operátoroktól, hanem magasabb, páros hatványok szerint is.

Mindezeket a hiányosságokat kiküszöbölhetjük, ha bevezetjük a harmonikus oszcillátor és a merev pörgettyű alapmodelljeit, továbbá az egzakt \hat{H}_n függvényt oly módon alakítjuk át, hogy első közelítésben a két előbbi modell összegét szolgáltatassa, de képes legyen az ezektől való, megfigyelt eltérések tetszés szerinti mérvű korrekciójára is.

Az egzakt \hat{H}_n operátor fenti átalakítását többféle módon is elvégezhetjük. Saját munkámban azt a módszert követtem, amely \hat{H}_n sorfejtésén alapul, és amelyet OKA [32] és WATSON [33] dolgozott ki. Ez a sorfejtés a (47) kifejezésben szereplő inverz tehetetlenségi nyomatéktenzor mátrix $\underline{\underline{\mu}}$ és a $V(Q_r)$ potenciális energiateg sorfejtése a Q_r normálkoordináták szerint.

A $\underline{\underline{\mu}}$ mátrix sorfejtése lényegében két lépésben történik. Az első lépésben elvégezzük a (29) összefüggésben definiált $\underline{\underline{I}}'$ mátrix felbontását az alábbiak szerint:

$$\underline{\underline{I}}' = \underline{\underline{I}}'' (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} \underline{\underline{I}}'' \quad , \quad (50)$$

majd az $\underline{\underline{I}}''$ mátrixot fejezzük ki úgy, hogy sorfejtése egyszerű legyen. Ezek után, tekintve, hogy

$$\underline{\underline{\mu}} = (\underline{\underline{I}}'')^{-1} \underline{\underline{I}}^e (\underline{\underline{I}}'')^{-1} \quad , \quad (51)$$

$\underline{\underline{\mu}}$ sorfejtése is elvégezhető.

Az (50) és (51) kifejezésekben található $\underline{\underline{I}}''$ nyomatéktenzor definíciója [33]:

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^e + \frac{1}{2} \sum_r a_r^{\alpha\beta} Q_r \quad , \quad (52)$$

ahol

$$a_r^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_r} \right)_e = a_r^{\beta\alpha} \quad (53)$$

a tehetetlenségi nyomatóktenzor $(\alpha\beta)$ -elemének első deriváltja, az egyensúlyi - vagy ahhoz közelálló - magkonfigurációban, a Q_r koordináta szerint.

Az (52) definícióegyenletet mátrixformában is felírhatjuk:

$$\underline{\underline{I}}'' = \underline{\underline{I}}^e + \frac{1}{2} \sum_r \underline{\underline{a}}_r Q_r, \quad (54)$$

ahol $\underline{\underline{a}}_r$ az (53)-tipusu deriváltakból felépülő mátrix. Ha most definiáljuk az $\underline{\underline{a}}$ mátrixot:

$$\underline{\underline{a}} = \sum_r \underline{\underline{a}}_r Q_r, \quad (55)$$

akkor (54)-et egyszerűbb formában is megadhatjuk, és egy további $\underline{\underline{b}}$ mátrixot is definiálhatunk:

$$\underline{\underline{b}} = (\underline{\underline{I}}^e)^{-1/2} \underline{\underline{a}} (\underline{\underline{I}}^e)^{-1/2}. \quad (56)$$

A fenti összefüggések kombinációjából kiadódik, hogy

$$(\underline{\underline{I}}^e)^{1/2} \underline{\underline{\mu}} (\underline{\underline{I}}^e)^{1/2} = [\underline{\underline{E}} + \frac{1}{2} \underline{\underline{b}}]^{-2}, \quad (57)$$

ahol $\underline{\underline{E}}$ a (3×3) méretű egységmátrix.

A $\underline{\underline{\mu}}$ sorfejtése az (57) jobboldalának binomiális kifejtésével hajtható végre:

$$[\underline{\underline{E}} + \frac{1}{2}\underline{\underline{b}}]^{-2} = \underline{\underline{E}} - \underline{\underline{b}} + \frac{3}{4}\underline{\underline{b}}^2 - \frac{1}{2}\underline{\underline{b}}^3 + \frac{1}{16}\underline{\underline{b}}^4 - \dots \quad (58)$$

Az (56), (57) és (58) kifejezésekből:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{u}} &= (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} - (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} \underline{\underline{a}} (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} + \\ &+ \frac{3}{4} (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} \underline{\underline{a}} (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} \underline{\underline{a}} (\underline{\underline{I}}^e)^{-1} - \dots \end{aligned} \quad (59)$$

Ha most definiálunk egy $\hat{\Phi}$ vektort,

$$\hat{\Phi} = (\underline{\underline{I}}^e)^{-1/2} (\hat{\underline{\underline{J}} - \hat{\underline{\underline{\pi}}}) \quad , \quad (60)$$

ahol $(\hat{\underline{\underline{J}} - \hat{\underline{\underline{\pi}}})$ a $(\hat{\underline{\underline{J}}}_x - \hat{\underline{\underline{\pi}}}_x)$, $(\hat{\underline{\underline{J}}}_y - \hat{\underline{\underline{\pi}}}_y)$ és $(\hat{\underline{\underline{J}}}_z - \hat{\underline{\underline{\pi}}}_z)$ elemekből felépülő oszlopvektor, akkor a (47) Hamilton-operátor forgási tagjának sora az alábbi formát ölti:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot}} &= \frac{1}{2}\hat{\Phi}^T \hat{\Phi} - \frac{1}{2}\hat{\Phi}^T \underline{\underline{b}} \hat{\Phi} + \frac{3}{8}\hat{\Phi}^T \underline{\underline{b}}^2 \hat{\Phi} - \\ &- \frac{1}{4}\hat{\Phi}^T \underline{\underline{b}}^3 \hat{\Phi} + \dots \end{aligned} \quad (61)$$

A \hat{H}_n operátorban található $V(Q_r)$ potenciális energia hasonlóképpen Taylor-sorba fejthető a normálkoordináták szerint. A modern szokáshoz hiven ezt a sorfejtést a dimenziótlan q_r normálkoordináták szerint végezzük el. A Q_r koordináták dimenziója, amint azt (19)-ből levezethetjük,

ha figyelembe vesszük, hogy $l_{nr,\alpha}$ dimenziótlan szám: $M^{-1/2}L$,
 így a szorzótényező $M^{1/2}L^{-1}$ dimenzióju kell legyen:

$$q_r = \left(\frac{hc\omega_r}{\hbar^2} \right)^{1/2} Q_r, \quad (62)$$

ahol ω_r a Q_r normálkoordinátával megadott oszcillátor harmonikus hullámszáma.

A dimenziótlanított \hat{p}_r konjugált momentum operátor definíciója:

$$\hat{p}_r = -i\frac{\partial}{\partial q_r} = (hc\omega_r)^{-1/2}\hat{p}_r. \quad (63)$$

A rezgési potenciális energia hullámszámban megadott sorfejtése:

$$\begin{aligned} \frac{V(q_r)}{hc} &= \frac{1}{2}\sum_r \omega_r q_r^2 + \frac{1}{3!}\sum_{r,s,t} \phi_{rst} q_r q_s q_t + \\ &+ \frac{1}{4!}\sum_{r,s,t,u} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots, \end{aligned} \quad (64)$$

ahol ω_r , ϕ_{rst} , ϕ_{rstu} stb. a rezgési potenciális energiafüggvény második, harmadik, negyedik, ill. magasabb deriváltjai a normálkoordináták szerint, az egyensúlyi magkonfigurációban. A (64) sorfejtés első tagjánál megállva a harmonikus oszcillátor közelítést kapjuk (lásd: 8-1. Függelék).

Numerikus számítások céljára a (61) kifejezést is célszerű átalakítani a normálkoordinátákat tartalmazó Taylor-sorrá, a $\underline{\mu}$ tenzor mátrixelemeinek deriváltjai segítségével:

$$\mu_{\alpha\beta}^{(r)} = \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_r} \right)_e , \quad (65)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(r,s)} = \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_r \partial q_s} \right)_e , \quad (66)$$

stb.

A fenti elemekből felépíthető mátrixok megadhatók (59) deriváltjaival, és (61) egyes tagjait az alábbi formában írhatjuk fel:

$$\frac{1}{2} \Phi^T \Phi = \sum_{\alpha} B_e \hat{\pi}_{\alpha}^2 - 2 \sum_{\alpha} B_e \hat{\pi}_{\alpha} \hat{J}_{\alpha} + \sum_{\alpha} B_e \hat{J}_{\alpha}^2 , \quad (67)$$

$$\begin{aligned} - \frac{1}{2} \Phi^T b \Phi &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_r \left(\frac{\hbar^2}{hc} \right) \mu_{\alpha\beta}^{(r)} q_r \hat{\pi}_{\alpha} \hat{\pi}_{\beta} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_r \left(\frac{\hbar^2}{hc} \right) \mu_{\alpha\beta}^{(r)} q_r (\hat{\pi}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} + \hat{\pi}_{\beta} \hat{J}_{\alpha}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_r \left(\frac{\hbar^2}{hc} \right) \mu_{\alpha\beta}^{(r)} q_r \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} , \end{aligned} \quad (68)$$

$$\frac{3}{8} \Phi^T b^2 \Phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{r,s} \left(\frac{\hbar^2}{hc} \right) \mu_{\alpha\beta}^{(r,s)} q_r q_s \hat{\pi}_{\alpha} \hat{\pi}_{\beta} -$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{r, s} \left(\frac{\hbar^2}{hc} \right) \mu_{\alpha\beta}^{(r, s)} q_r q_s (\hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{\pi}_\beta \hat{J}_\alpha) \quad (69) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{r, s} \left(\frac{\hbar^2}{hc} \right) \mu_{\alpha\beta}^{(r, s)} q_r q_s \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta
 \end{aligned}$$

stb.

Az egzakt \hat{H}_n operátor fentiekben megadott sorfejtése arra is módot nyújt, hogy az egyes sorfejtési operátor-tagok viszonylagos fontosságát a bennük található együtt-hatók nagyságrendje szerint osztályozzuk. Az osztályozó tényező a Born-Oppenheimer-féle állandó [1]:

$$\kappa_{BO} = \left(\frac{E_v}{E_e} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{m_e}{m_n} \right)^{1/4}, \quad (70)$$

ahol a (70)-ben lévő rezgési és elektron energiát egy tipikus rezgési, ill. elektron átmenet kvantuma adja meg nagyságrendileg, m_e és m_n az elektron, ill. egy átlagos mag tömege. OKA [32] elsőként mutatott rá, hogy a $\underline{\mu}$ tenzor sorfejtése is a BO állandó hatványai szerint halad, ugyanis

$$\kappa_{BO} \approx \frac{\delta r}{r_e} \approx \left(\frac{I^e}{I_n} \right)^{-1/2} \approx \left(\frac{m_e}{m_n} \right)^{-1/2} = \frac{1}{2}, \quad (71)$$

ahol r_e és δr , mondjuk egy kétatomos molekula egyensúlyi magtávolságának és rezgési amplitudójának jelölése. A κ_{BO} állandó nagyságrendi becslésekre kényelmesen 0,1-nek vehető, ezt az értéket nagyjából akkor kapjuk, ha (70)-ben m_n a ${}^4\text{He}$ izotóp magtömege.

A (67) kifejezésben szereplő egyensúlyi B_e^α forgási állandók hullámszám dimenziójuak:

$$B_e^\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{hc}\right) \frac{1}{2I_\alpha^e} = \left(\frac{\hbar^2}{hc}\right) \frac{\mu_{\alpha\alpha}^e}{2} . \quad (72)$$

Az operátor-sorfejtés tagjait csoportosíthatjuk a bennük levő rezgési és forgási operátorok kollektív hatványai szerint, az előbbit k -val, az utóbbit ℓ -lel jelölve. (Pl. a $\hat{\pi}_\alpha, \hat{\pi}_\beta$ operátorok kollektív rezgési hatványa: 2.) Ennek megfelelően a sorfejtés tagjait általánosságban $\hat{H}_{k,\ell}$ szimbólummal jelölhetjük, és a \hat{H}_n sorát jelképesen az alábbi módon írhatjuk fel:

$$\begin{aligned} \hat{H}_n = & [\hat{H}_{0,2} + \hat{H}_{2,0}] + \hat{H}_{3,0} + [\hat{H}_{4,0} + \hat{H}_{2,1}] + \\ & + [\hat{H}_{5,0} + \hat{H}_{3,1} + \hat{H}_{1,2}] + [\hat{H}_{6,0} + \\ & + \hat{H}_{4,1} + \hat{H}_{2,2}] + \dots , \end{aligned} \quad (73)$$

ahol az első zárójel tartalmazza a két alapmodellt: a merev pörgettyüt, $\hat{H}_{0,2}$ és a harmonikus oszcillátort, $\hat{H}_{2,0}$. A további tagok zárójeles csoportosítása azonos nagyságrendjükre utal, ugyanis a sorfejtés általános tagjának nagyságrendje 0 (= order) jelölést használva [32]:

$$O(\hat{H}_{k,\ell}) = \kappa_{BO}^{k+2\ell-2} O(\omega_r) , \quad (74)$$

azaz a relativ nagyságrend:

$$O'(\hat{H}_{k,\ell}) = O(\hat{H}_{k,\ell}) / O(\omega_r) = \kappa_{BO}^{k+2\ell-2} \quad (75)$$

Az 1. táblázatban összefoglaltam \hat{H}_n sorának legfontosabb tagjait a viszonylagos nagyságrend feltüntetésével.

1. táblázat

A \hat{H}_n operátor sorfejtési tagjainak
viszonylagos nagyságrendje

$O'(\hat{H}_{k,\ell})$	\hat{J}^0	\hat{J}^1	\hat{J}^2
κ_{BO}^0	$\hat{H}_{2,0}$		
κ_{BO}^1	$\hat{H}_{3,0}$		
κ_{BO}^2	$\hat{H}_{4,0}$	$\hat{H}_{2,1}$	$\hat{H}_{0,2}$
κ_{BO}^3	$\hat{H}_{5,0}$	$\hat{H}_{3,1}$	$\hat{H}_{1,2}$
κ_{BO}^4	$\hat{H}_{6,0}$	$\hat{H}_{4,1}$	$\hat{H}_{2,2}$

Az 1. táblázatból látható, hogy a (73) szimbolikus sorfejtésben az első zárójel kivétel, két tagjának nagyságrendje κ_{BO}^2 -tel különbözik, ez az OKA-féle osztályozás [32] jellem-

zője. Másféle osztályozás is elképzelhető, így nagy forgási és rezgési kvantumszámokra előnyösebb AMAT, NIELSEN és TARRAGO [9] rendszere.

2.4 A merev pörgettyű energianívói, a forgási átmenetek kiválasztási szabályai

A (67) kifejezésben levő $\hat{H}_{0,2}$ merev pörgettyű Hamilton-operátor,

$$\hat{H}_{0,2} = \left(\frac{h^2}{2hc}\right) \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{J}_{\alpha}^2, \quad (76)$$

ahol $\alpha = x, y, z$ - a molekulával együttforgó koordinátarendszer indexei. A forgási F_r termeket megadó Schrödinger-egyenlet,

$$\left\{ \left(\frac{h^2}{2hc}\right) \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{J}_{\alpha}^2 - F_r \right\} \psi(\theta, \phi, \chi) = 0, \quad (77)$$

ahol $\psi(\theta, \phi, \chi)$ a (2) egyenletben említett forgási hullámfüggvény:

$$\psi(\theta, \phi, \chi) = \Theta_{Jkm}(\theta) \exp(im\phi) \exp(ik\chi) \quad . \quad (78)$$

A J és k forgási kvantumszámokat megadó mátrixelemeket a 8-2. Függelék tartalmazza, az m kvantumszámnak külső elektromos, ill. mágneses tér hiányában nincs jelentősége, az

összes soronkövetkező összefüggésben $m = 0$. A forgási hullámfüggvény (78) szoros kapcsolatban van az $Y_{\ell m}$ gömbharmonikusokkal, amelyek egy részecske impulzusmomentum operátorainak megfelelően normált sajátfüggvényei [11, 28§]. A forgási hullámfüggvény Dirac-zárójeles jelölése $|Jkm\rangle$, de az előbbi megfontolások miatt csak $|Jk\rangle$ -t használunk.

A molekulákat több pörgettyű típusba sorolhatjuk, attól függően, hogy a főtehetetlenségi tengelyrendszerben diagonális $\underline{\mu}$ tenzor elemei, illetőleg a forgási állandók között milyen viszonyok állnak fent. Ha két forgási állandó azonos, szimmetrikus pörgettyűről beszélünk, ha mindhárom azonos, akkor gömbi pörgettyűről van szó. Az aszimmetrikus pörgettyűkben mindhárom forgási állandó más és más. A szimmetrikus pörgettyűket tovább osztályozhatjuk annak megfelelően, hogy melyik két forgási állandó egyeznek meg.

Mielőtt ezt megtennénk, tisztázni kell bizonyos konvenciókat. A molekulaszpektroszkópiában általánosan elfogadott megállapodás szerint, a tehetetlenségi főtehetetlenségi tengelyrendszerben a három forgási állandó között az alábbi viszonyok lehetségesek:

$$A^e \geq B^e \geq C^e \quad (79)$$

A forgási állandók (79)-ben alkalmazott jelölése szándékosan tér el az eddigi, pl. (72)-ben használt jelöléstől.

Ugyanis a három, molekulához kötött x, y és z koordináta-tengely hat különböző módon azonosítható a tehetetlenségi főtengelyekkel, amelyekre nézve a (79) konvenció érvényes. E hatféle azonosítást, leképezést két csoportba oszthatjuk aszerint, hogy jobb- vagy balsodrású xyz rendszert alkalmazunk: r ill. l leképezés. Mind az r, mind pedig az l csoporton belül három további lehetőség van arra, hogy a z tengelyt valamelyik főtehetetlenségi a, b ill. c tengelyre képezzük le. A 2. táblázat ezt a hat lehetőséget mutatja be.

2. táblázat

Az xyz tengelyek leképezési lehetőségei

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Nyujtott szimmetrikus pörgettyűkre az I^r , lapított szimmetrikus pörgettyűkre pedig a III^r leképezés használatos. A nyujtott pörgettyűkre

$$A^e > B^e = C^e, \text{ azaz } B_e^z > B_e^x = B_e^y, \quad (80)$$

míg lapított szimmetrikus pörgettyűkre:

$$A^e = B^e > C^e, \text{ azaz } B_e^x = B_e^y > B_e^z. \quad (81)$$

A szimmetrikus pörgettyűkre $\hat{H}_{0,2}$ az alábbi formát ölti:

$$\hat{H}_{0,2} = A^e \hat{J}_z^2 + B^e (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2), \quad (82)$$

illetőleg

$$\hat{H}_{0,2} = C^e \hat{J}_z^2 + B^e (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2). \quad (83)$$

A 8-2. Függelékben megadott mátrixelemek felhasználásával így a nyújtott szimmetrikus pörgettyűkre:

$$F_r(J, k) = B^e J(J+1) + (A^e - B^e) k^2, \quad (84)$$

míg a lapított szimmetrikus pörgettyűkre:

$$F_r(J, k) = B^e J(J+1) + (C^e - B^e) k^2. \quad (85)$$

Mivel nyújtott pörgettyűkre (80)-ből k^2 együtthatója pozitív, míg lapított pörgettyűkre (81)-ből k^2 együtthatója negatív, az azonos J kvantumszámhoz tartozó k szintek lefutása a két szimmetrikus pörgettyűtípusban eltérő.

Az aszimmetrikus pörgettyűk forgási termjeinek megadása a fenti zárt alakban nem lehetséges. Célszerű azonban az aszimmetrikus pörgettyűt úgy kezelni, hogy kiindulási pontként a szimmetrikus pörgettyű formalizmust használjuk:

$$\hat{H}_{0,2} = \alpha \hat{J}^2 + \beta \hat{J}_z^2 + \gamma [(\hat{J}^+)^2 + (\hat{J}^-)^2], \quad (86)$$

ahol a \hat{J}^+ és \hat{J}^- léptető operátorok definícióját a 8-2. Függelékben adom meg.

Az aszimmetrikus pörgettyű (86) forgási Hamilton-operátorában található együtthatók definíciója:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2}(B_e^x + B_e^y) \\ \beta &= B_e^z - \frac{1}{2}(B_e^x + B_e^y) \\ \gamma &= \frac{1}{4}(B_e^x - B_e^y) \end{aligned} \quad (87)$$

A pörgettyű aszimmetricitását (86) harmadik tagja képviseli, a $(\hat{J}^+)^2$ és $(\hat{J}^-)^2$ operátoroknak a $|J, k\rangle$ bázisban csak nem-diagonális mátrixelemei vannak (lásd a (8-2.15) egyenletet a 8-2. Függelékben). Ezek jelenléte miatt nem adhatók meg az aszimmetrikus pörgettyű forgási termék zárt, analitikus alakban, azokat általános esetben csak a $\hat{H}_{0,2}$ mátrixának sajátértékeiként kaphatjuk meg.

Adott aszimmetrikus pörgettyűre a 2. táblázat leképezései közül azt érdemes kiválasztani, amelyben a (86) harmadik tagjának hozzájárulása a legkisebb, azaz azt a leképezést, amelyben a molekula a legközelebb áll valamelyik szimmetrikus pörgettyű határesethez.

A pörgettyű tehetetlenségi aszimmetriájának jellemzésére a RAY-, illetőleg a WANG-féle aszimmetria paramétert szokás használni. A RAY-féle paraméter definíciója:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} , \quad (88)$$

míg a WANG-féle paraméter a nyújtott szimmetrikus pörgettyű határeset közelében:

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C} , \quad (89)$$

illetőleg a lapított szimmetrikus pörgettyű határesethez közeli molekulára:

$$b_o = \frac{A - B}{2C - B - A} . \quad (90)$$

A (87) összefüggésekben definiált együtthatók és a fenti aszimmetria-paraméterek között az alábbi összefüggések vannak: az I^r leképezésben $(\gamma/\beta) = -b_p/2$, míg a III^r leképezésben $(\gamma/\beta) = b_o/2$, továbbá

$$(\gamma/\beta) = -\left(\frac{\kappa+1}{2\kappa-6}\right) . \quad (91)$$

Mivel $(\hat{J}^+)^2$ és $(\hat{J}^-)^2$ mátrixelemei k -ban két egységgel térnek el a diagonálistól (lásd: 8-2. Függelék) így ezek az operátorok azonos paritású k -val (tehát vagy páros vagy páratlan k -val) jellemzett forgási állapotokat kapcsolnak össze. Emiatt a (86) egyenletben megadott forgási Hamilton-operátor mátrixa a k paritása szerint két almátrixra bomlik fel, az $\underline{\underline{E}}$ (even = páros), és az $\underline{\underline{O}}$ (odd = páratlan) jelzésű blokkokra. Mindkettő tridiagonális felépítésű a $|Jk\rangle$ bázisban. Az $\underline{\underline{E}}$ és $\underline{\underline{O}}$ almátrixok szimmetriáját kiaknázva azok méreteit tovább csökkenthetjük WANG nyomán [4], ha először is áttérünk a k kvantumszám abszolút értékére: $K = |k|$, és az alábbi szimmetrizált hullámfüggvényeket alkalmazzuk,

$K = 0$ esetén:

$$|J,0^+\rangle = |J,0\rangle \quad , \quad (92)$$

$K \neq 0$ esetén:

$$|J,K^+\rangle = \sqrt{2}(|J,K\rangle + |J,-K\rangle) \quad (93)$$

$$|J,K^-\rangle = \sqrt{2}(|J,K\rangle - |J,-K\rangle) \quad . \quad (94)$$

A WANG bázisban megszerkesztett $\hat{H}_{0,2}$ operátornak nincs olyan mátrixeleme, amely a $|J,K^+\rangle$ és $|J,K^-\rangle$ hullámfüggvényeket összekötné, ezért mind az $\underline{\underline{E}}$, mind az $\underline{\underline{O}}$ blokkok két almátrixra bomlanak fel, amelyek jelölése $\underline{\underline{E}}^+$, $\underline{\underline{E}}^-$, $\underline{\underline{O}}^+$ és $\underline{\underline{O}}^-$. E mátrixok

szerkezetét a 4.2 alfejezetben tárgyalom. Az eredmény a numerikus számítások szempontjából jelentős, ugyanis míg a teljes $\hat{H}_{0,2}$ mátrixa $(2J+1)(2J+1)$ méretű, ha J páros szám, \underline{E}^+ mérete $[(J+2)/2][(J+2)/2]$, míg a többi almátrixé $(J/2)(J/2)$, ha viszont J páratlan szám, akkor \underline{E}^- mérete $[(J-1)/2][(J-1)/2]$, míg a többi almátrixé $[(J+1)/2][(J+1)/2]$.

Az aszimmetrikus pörgettyű hullámfüggvényét a WANG függvényekből lineáris kombinációval kapjuk:

$$|J, K_a, K_c, \pm\rangle = \sum_K a^{JK} |J, K^\pm\rangle, \quad (95)$$

ahol K_a és K_c a nyújtott, ill. lapított szimmetrikus pörgettyű határeset K kvantumszámát jelöli, és az összegzésben $K = K_a$, ha $\kappa < 0$, ill. $K = K_c$, ha $\kappa > 0$. Az összegzést vagy páros, vagy páratlan értékek szerint kell elvégezni, így a (92), (93) és (94) egyenletekben definiált függvények WANG szimmetrizáltak. Szimmetrikus pörgettyűhöz közeli esetben csak egy a^{JK} együttható jelentős.

Az aszimmetrikus pörgettyű hullámfüggvényében szereplő J , K_a és K_c kvantumszámok a forgási hullámfüggvény csomófelületeinek és csomópontjainak számával és elhelyezkedésével vannak összefüggésben [5].

A forgási Hamilton függvény szimmetria sajátosságainak megállapítására lényegében kétféle eljárás ismeretes. Az aszimmetrikus pörgettyű forgási hullámfüggvényét minden eset-

ben osztályozhatjuk a D_2 csoportnak megfelelően, még akkor is, ha a molekula geometriai szimmetriája ennél kisebb. Modernebb, de konceptuálisan bonyolultabb ezt a szimmetriabesorolást a molekuláris szimmetriacsoport [28, 12] forgásekvivalens műveletei szerint elvégezni. Noha ez utóbbi eljárásnak több előnye is van, ebben a fejezetben megmaradunk a D_2 csoport szerinti osztályozásnál, amely az elektron és rezgési alapállapotú molekula forgási kiválasztási szabályainak megállapítására kielégítő.

KING, HAINER és CROSS [20] a K_a és K_c kvantumszámok paritása szerint az aszimmetrikus pörgettyűnívókat ee, eo, oe és oo szimbólumokkal jelölte. Ezek szimmetriabesorolását a D_2 csoportban, MULLIKEN [19] jelölésmódjával, a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A D_2 csoport transzformációs táblázata és a K_a , K_c paritások

Γ	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c	K_a, K_c
A	+1	+1	+1	+1	ee
B_a	+1	+1	-1	-1	eo
B_b	+1	-1	+1	-1	oo
B_c	+1	-1	-1	+1	oe

Az aszimmetrikus pörgettyű forgási spektrumának kiválasztási szabályai az elektromos dipólusmomentum operátor fő tengelyrendszerbeli komponenseinek mátrixeleméből következnek:

$$\langle J' K_a' K_c' | \hat{p}_\alpha^e | J'' K_a'' K_c'' \rangle \neq 0, \quad (96)$$

ahol $\alpha = a, b$ illetőleg c . Az aszimmetrikus pörgettyűben általában mindhárom $p_\alpha^e \neq 0$. A (96) akkor elégül ki, ha a forgási átmenetben szereplő hullámfüggvények szimmetriája megfelel az alábbi követelményeknek:

$$\Gamma(\psi_{\text{rot}}'') \times \Gamma(\psi_{\text{rot}}') = \Gamma(\hat{p}_\alpha^e) = \Gamma(T_\alpha) \quad (97)$$

A (97) megkötés alapján a 4. táblázat foglalja össze a különböző szimmetriájú állapotokból kiinduló, különböző $\hat{p}_\alpha^e \neq 0$ komponensekhez tartozó átmenetek végső állapotainak szimmetriáját.

A forgási átmenetek teljesen általános kiválasztási szabálya: $\Delta J = 0, +1, -1$; Q, R és P-ágak. A K kvantumszámokra vonatkozó kiválasztási szabályok a 4. táblázat, és a K_a, K_c paritáskombinációk D_2 csoportbeli szimmetriája alapján vezethetők le, az 5. táblázat foglalja össze az eredményeket.

4. táblázat

Aszimmetrikus pörgettyük forgási spektrumainak
 D_2 csoportbeli kiválasztási szabályai

$\Gamma(\psi''_{rot})$	$p_a \neq 0$	$p_b \neq 0$	$p_c \neq 0$
A	B_a	B_b	B_c
B_a	A	B_c	B_b
B_b	B_c	A	B_a
B_c	B_b	B_a	A

5. táblázat

A $\Delta K_a, \Delta K_c$ kiválasztási szabályok

Forg. atm. mom. polar.	$K'_a K'_c \leftrightarrow K''_a K''_c$	$\Delta K_a, \Delta K_c$
$T_a (p_a \neq 0)$	$ee \leftrightarrow eo, \quad oo \leftrightarrow oe$ $A \leftrightarrow B_a \quad B_b \leftrightarrow B_c$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$ $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$
$T_b (p_b \neq 0)$	$ee \leftrightarrow oo, \quad eo \leftrightarrow oe$ $A \leftrightarrow B_b \quad B_a \leftrightarrow B_c$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$
$T_c (p_c \neq 0)$	$ee \leftrightarrow oe, \quad eo \leftrightarrow oo$ $A \leftrightarrow B_c \quad B_a \leftrightarrow B_b$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ $\Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$

2.5 Aszimmetrikus pörgettyűk rezgési-forgási spektrumai

A rezgési-forgási termék szimmetria besorolását elektron alapállapotú molekulákban a rezgési-forgási hullámfüggvény szimmetriája alapján kell elvégezni, amelyet szigorúan véve a molekuláris szimmetriacsoport [12, 28] képvisel. Mivel azonban a jelen tárgyalásban olyan molekulákról van szó, amelyek különböző magpermutációkkal előállítható egyensúlyi konfigurációit gyakorlatilag áthatolhatatlan potenciálgátak választják el egymástól, a besorolás céljára a geometriai pontcsoport szimmetria megfelelő. Ennek az az oka, hogy merev geometriájú molekulákra a molekuláris szimmetriacsoport [12] és a geometriai pontcsoport transzformációs karakterei, továbbá az irreducibilis ábrázolások szorzótáblái azonosak, azaz a kétféle csoport izomorf kapcsolatban áll egymással.

Az aszimmetrikus pörgettyűk három csoportba oszthatók, mégpedig a romboédeses (D_{2h} , D_2 , C_{2v}), monoklin (C_{2h} , C_2 , C_s) és triklin (C_i , C_1) pontcsoportokba. Amennyiben a forgási szintek szimmetriáját nem a D_2 csoportban, hanem HOUGEN módszer alapján [27] a molekula pontcsoportja szerint állapítjuk meg, akkor a rezgési-forgási termék szimmetriáját a pontcsoportok szorzótáblái alapján igen egyszerű megadni. Pl. a C_{2v} szimmetriájú pörgettyűkre, az I^r leképezésben, az elektron alapállapotú rezgési-forgási szintek szimmetriáját, és azok K_a, K_c paritásait a 6. táblázatban mutatom be.

6. táblázat

A C_{2v} pörgettyük rezgési-forgási termjeinek szimmetriája az I^r leképezésben

K_a, K_c paritása	A rezgési állapot szimmetriája			
	A_1	A_2	B_1	B_2
ee	A_1	A_2	B_1	B_2
oe	B_1	B_2	A_1	A_2
eo	A_2	A_1	B_2	B_1
oo	B_2	B_1	A_2	A_1

A rezgési-forgási elektromos dipólus átmenetek általános kiválasztási szabályát HOUGEN [27] nyomán így írhatjuk fel:

$$\Gamma(\psi''_{vr}) \times \Gamma(\psi'_{vr}) = \Gamma(T_z) \times \Gamma(R_z) = \Gamma(T_z R_z) \quad , \quad (98)$$

ahol T_z és R_z szpecieszé a megfelelő pontcsoport táblázatokból megállapítható (pl. [6]: X-5. Függelék).

A (98) szabályt követve a 7. táblázat tartalmazza az átfogó, rezgési-forgási szimmetriák alapján a megengedett elektromos dipólus átmeneteket.

7. táblázat

Aszimmetrikus pörgettyük rezgési-forgási elektromos dipólus átmenetei ψ_{vr} alapján

Pontcsoport	$\Gamma(T_Z R_Z)$	Megengedett átmenetek
D_{2h}	A_u	$A_u - A_g, B_{1u} - B_{1g}, B_{2u} - B_{2g}, B_{3u} - B_{3g}$
D_2	A	A-A, $B_1 - B_{1'}$, $B_2 - B_{2'}$, $B_3 - B_{3'}$
C_{2v}	A_2	$A_1 - A_2, B_1 - B_2$
C_{2h}	A_u	$A_u - A_g, B_u - B_g$
C_2	A	A-A, B-B
C_s	A''	A''-A'
C_i	A_u	$A_u - A_g$
C_1	A	A-A

Az aszimmetrikus pörgettyük közül azokat, amelyek a megfelelő szimmetrikus pörgettyü határesethez közel vannak, közel szimmetrikus, vagy gyengén aszimmetrikus nyújtott, illetőleg lapított pörgettyüknek nevezhetjük. Az ilyen közel szimmetrikus nyújtott pörgettyükre a RAY aszimmetria paraméter: $\kappa \approx -1$, míg a WANG aszimmetria paraméter: $b_p \approx 0$.

Hasonlóképpen a lapított szimmetrikus pörgettyűhöz igen közeliekre, $\kappa \cong +1$, míg $b_0 \cong 0$. Mindkét pörgettyűtípusra a (88) összefüggések koefficienseiből: $(\gamma/\beta) \cong 0$.

Az aszimmetrikus pörgettyűk 5. táblázatban összefoglalt kiválasztási szabályai intenzitás-megfontolások alapján egyszerűsíthetők a nyújtott, illetőleg lapított pörgettyűtípusokra:

$$\text{illetőleg, } \left. \begin{array}{l} \Delta K \cong \Delta K_a = 0, +1, -1 \\ \Delta K \cong \Delta K_c = 0, +1, -1 \end{array} \right\} \text{q-, r- és p-ágak. (99)}$$

A q-ágak átmenetei alkotják a párhuzamos rezgési sávok forgási szerkezetét, míg az r- és p-ágak átmeneteiből épül fel a merőleges rezgési sávok K-szerkezete. A „párhuzamos” ill. „merőleges” jelzők arra utalnak, hogy a rezgési átmeneti momentum milyen irányításu az aszimmetrikus pörgettyű főszimmetriatengelyére vonatkoztatva. Közel szimmetrikus pörgettyűkben ez az a szimmetriaelem, amely a megfelelő szimmetrikus pörgettyű főszimmetriatengelyével korrelál. Amennyiben a rezgési átmeneti momentumnak párhuzamos és merőleges komponense is van, „hibridsávok” észlelhetők, ez a triklin és monoklin pontcsoportokban lehetséges.

Attól függően, hogy a rezgési átmeneti momentum melyik - molekulához rögzített - tengellyel esik egybe, és az adott molekulára melyik főtengety-leképezést alkalmaz-

zuk, a rezgési sávok forgási szerkezetét A, B és C betűkkel jelöljük - amit nem szabad összetéveszteni az A^e , B^e ill. C^e forgási állandókkal! Ezzel a jelölésmóddal, az I^r leképezésben a C_{2v} és D_{2h} pörgettyűkre a rezgési átmenetek sávtípusait a 8. és 9. táblázatok adják meg. Mindkét táblázatban a pörgettyűk főszimmetriatengelye C_2^z .

8. táblázat

C_{2v} pörgettyűk rezgési-forgási sávtípusai

$\Gamma(\psi''_v) - \Gamma(\psi'_v)$	Forgási szerkezet típusa
$A_1 - A_1, A_2 - A_2$ $B_1 - B_1, B_2 - B_2$	A (párhuzamos sáv)
$A_1 - B_1, A_2 - B_2$	B vagy C (merőleges sáv)
$A_1 - B_2, A_2 - B_1$	C vagy B (merőleges sáv)

A D_{2h} pörgettyűk Raman-szórási sávjainak forgási szerkezet típusát a 9. táblázatból kapjuk meg a g (= gerade) indexek behelyettesítésével.

9. táblázat

D_{2h} pörgettyük rezgési-forgási sávtipusai

$\Gamma(\psi''_v) - \Gamma(\psi'_v)$	Forgási szerkezet típusa
$A-B_{1u}, B_{2u}-B_{3u}$	A (párhuzamos sáv)
$A-B_{2u}, B_{1u}-B_{3u}$	B vagy C (merőleges sáv)
$A-B_{3u}, B_{1u}-B_{2u}$	C vagy B (merőleges sáv)

Ha a forgási Hamilton-operátor (86) szerinti kifejezésébe olyan α , β és γ együtthatókat helyettesítünk, amelyeket az adott, v rezgési kvantumszámokkal jellemzett állapotban vett B_v^α forgási állandókkal definiálunk, akkor a megfelelő hullámegyenlet az effektív forgási nivókat szolgáltatja. Az effektív forgási termék kombinációi elég jól reprodukálják a rezgési sávok forgási vonalainak hullámszámát, feltéve, hogy erős spektroszkópiai perturbáció nem lép fel.

A közel szimmetrikus pörgettyük forgási szerkezete nagyon hasonló a szimmetrikus pörgettyükéhez, eltekintve az aszimmetria okozta nivóeltolódásoktól, illetőleg felhasadásoktól. Ha a tehetetlenségi aszimmetria kicsi, tehát $b_p \approx 0$,

ill. $b_0 \approx 0$, akkor az effektív forgási term, $F_r^V(J,K)$ a WANG-féle paraméter szerint sorba fejthető [26]. Közel szimmetrikus nyújtott pörgettyűkre ez a sorfejtés a következő:

$$\begin{aligned}
 F_r^V(J, K_a) &= \frac{1}{2}(B_V + C_V)J(J+1) + [A_V - \frac{1}{2}(B_V + C_V)] \cdot \\
 &\cdot [1 - \frac{3}{8}b_p^2 - \frac{51}{512}b_p^4 - \dots] K_a^2 + \\
 &+ \Delta B_V^K J(J+1) + \Delta D_V^K J^2(J+1)^2 + \\
 &+ \Delta H_V^K J^3(J+1)^3 + \dots,
 \end{aligned}
 \tag{100}$$

ahol ΔB_V^K , ΔD_V^K és ΔH_V^K az aszimmetria-effektusok kifejezésére szolgálnak, ezek közül a K-szerinti kettőzések a $K_a = 1$ szintekre a legnagyobb:

$$\begin{aligned}
 \Delta B_V^1 &= [A_V - \frac{1}{2}(B_V + C_V)] [\pm \frac{1}{2}b_p + \frac{1}{4}b_p^2 \mp \frac{3}{128}b_p^3 + \dots], \\
 \Delta D_V^1 &= [A_V - \frac{1}{2}(B_V + C_V)] [-\frac{1}{32}b_p^2 \pm \frac{1}{64}b_p^3 - \frac{35}{3072}b_p^4 \pm \dots], \\
 \Delta H_V^1 &= [A_V - \frac{1}{2}(B_V + C_V)] [\mp \frac{1}{512}b_p^3 + \frac{1}{1536}b_p^4 \mp \dots].
 \end{aligned}
 \tag{101}$$

A (101)-hez hasonló analitikai kifejezések $K_a = 5$ -ig állnak rendelkezésre ([4]: I.3.d fejezet).

$K_a = 1$ -re az aszimmetrikus pörgettyü termék felhasadása:

$$\Delta F_r^V(1, J) = \frac{1}{2}(B_V - C_V)J(J+1) \quad , \quad (102)$$

míg $K_a = 2$ -re közelítőleg:

$$\Delta F_r^V(2, J) \approx \frac{1}{32} \frac{(B_V - C_V)^2}{[A_V - (B_V + C_V)/2]} (J-1)J(J+1)(J+2) \quad . \quad (103)$$

A (100) sorfejtés a J növekedésével egyre kevésbé pontosan írja le a forgási termeket, az elfogadható pontosság határa természetesen annál nagyobb J értéknél van, minél jobban közelíti b_p a zérust.

A párhuzamos sávok $\Delta J = 0, \pm 1$ átmeneteiből a fenti összefüggésekkel az effektív forgási állandók meghatározhatók. Bár mind az alsó állapot (ψ_{rv}''), mind pedig a felső állapot (ψ_{rv}') forgási szintjei aszimmetria-felhasadást szenvednek, a 7. táblázatban bemutatott kiválasztási szabályok miatt bármely Q, R vagy P átmenetnek mindössze csak két komponense lehet. Ha $K_a'' = 1$ -re ezek az aszimmetria-dublett komponensek egyedileg is megfigyelhetők, akkor B_V és C_V külön-külön is meghatározhatók. Ha viszont a spektroszkópiai felbontás ezt nem teszi lehetővé, akkor csak átlaguk:

$$\bar{B}_V = (B_V + C_V) / 2 \quad . \quad (104)$$

Párhuzamos rezgési sávok forgási szerkezetéből A_v , ill. C_v a lapított pörgettyükben nem határozható meg eléggé pontosan, csupán az $A'_v - A''_v$, ill. $C'_v - C''_v$ különbség. Ha ψ''_{vr} a rezgési alapállapot hullámfüggvénye, akkor A''_v , ill. C''_v perturbációs hatásokra létrejövő átmenetekből, a tiszta forgási spektrumból ismert lehet. Ilyenkor A'_v , ill. C'_v az infravörös, ill. Raman-szórási, és tiszta forgási spektrumok együttes felhasználásával meghatározható.

A különböző alapállapotú K_a (K''_a) értékű Q ($\Delta J=0, \Delta K_a=0$) alágak közös, $J=0$ -hoz tartozó origóját a (100) kifejezésből kaphatjuk:

$$\nu_0(K''_a) \approx \nu_0 + [(A'_v - A''_v) + (\bar{B}'_v - \bar{B}''_v)] (K''_a)^2. \quad (105)$$

A merőleges rezgési sávok Q -ágaiban pedig az r -, ill. p -alágak ($\Delta K_a = +1$, ill. -1) origója, ugyancsak (100) alapján:

$$\begin{aligned} \nu_0^{r,p}(K''_a) = \nu_0 + (1 \pm 2K''_a) (A'_a - \bar{B}'_v) + \\ + [(A'_v - A''_v) + (\bar{B}'_v - \bar{B}''_v)] (K''_a)^2, \end{aligned} \quad (106)$$

ahol a második tagban a $+$ jel az r -ágra, a $-$ jel pedig a p -ágra vonatkozik.

Romboéderes pörgettyükben a merőleges rezgési sávok B vagy C típusúak lehetnek (lásd 8. és 9. táblázatokat).

Kis tehetetlenségi aszimmetriánál a B és C típusu sávok csak a rezgési sávorigó (ν_0) közelében eltérő forgási szerkezetűek. Ez a különbség nem túlságosan nagy spektroszkópai felbontásnál abban jelentkezik, hogy a $K_a'' \rightarrow K_a'$: $0 \rightarrow 1$ és $1 \rightarrow 0$ r-, ill. p-alágak $\Delta J=0$ átmeneteinek J vonalai ellentétes relatív eltolódást szenvednek, ezt szokás „degradációnak” nevezni. A C típusu sávokban a $0 \rightarrow 1$ alág a kisebb hullámszámok felé degradálódik, míg az $1 \rightarrow 0$ alág a nagyobbak felé, tehát a J-szerkezet a rezgési sávorigó környezetében halmozódik fel. B típusu sávoknál a helyzet fordított: a $0 \rightarrow 1$ alág a nagyobb hullámszámok felé degradálódik, míg az $1 \rightarrow 0$ alág a kisebb felé. Az eredmény a J-szerkezet elhuzódása a rezgési origótól.

Monoklin és triklin aszimmetrikus pörgettyűkben hibridsávok jelentkezhetnek, azaz a merőleges rezgési sávokat egyszerre jellemzi a B, ill. a C típusu forgási szerkezet. Például C_s szimmetriájú pörgettyűkben az $A'-A'$ és $A''-A''$ rezgési átmenetek r- és p-alágai B, C hibridszerkezetűek lehetnek.

A merőleges sávok forgási szerkezetéből az effektív forgási állandókat a kombináció-differenciák módszerével határozhatjuk meg. Így az $(A'_V - \bar{B}'_V)$ felső rezgési állapotban vett kombináció az alábbi összefüggésből határozható meg:

$$\begin{aligned}
 v_O^r(K_a, J=0) - v_O^p(K_a, J=0) &= \\
 &= F_r^{V'}(0, K_a+1) - F_r^{V'}(0, K_a-1) = \quad (107) \\
 &= 4(A'_v - \bar{B}'_v)K_a - 8D'_{K,v}K_a(K_a^2+1) \quad .
 \end{aligned}$$

A (107) összefüggésben a merev pörgettyü eddig tárgyalt modelljét kiegészítettük a centrifugális torzulási hatásokat leíró egyik taggal; $D'_{K,v}$ az egyik effektív centrifugális állandó.

Az alsó rezgési állapotban vett ($A''_v - \bar{B}''_v$) forgási állandó meghatározására viszont az alábbi kombináció-differencia szolgál:

$$\begin{aligned}
 v_O^r(K_a-1, J=0) - v_O^p(K_a+1, J=0) &= \\
 &= F_r^{V''}(0, K_a+1) - F_r^{V''}(0, K_a-1) = \quad (108) \\
 &= 4(A''_v - \bar{B}''_v)K_a - 8D''_{K,v}K_a(K_a^2+1) \quad ,
 \end{aligned}$$

ahol $D''_{K,v}$ az alsó állapot K -függő centrifugális állandója.

2.6 Coriolis-perturbációk aszimmetrikus pörgettyükben

A (6) ECKART feltételek segítségével a molekularezgésekből származó impulzusmomentum minimalizálható. Teljesen azonban elvileg sem küszöbölhető ki, és a rezgési impulzus-

momentum, amelynek klasszikus definícióját (26) nyújtja, csatolódni képes a molekulaforgásokból eredő impulzusmomentummal. A klasszikus mechanikai párhuzamok alapján a molekulaspektroszkópiában ezt a jelenséget nevezzük Coriolis-kölcsönhatásnak és a kölcsönhatásból eredő változásokat Coriolis-perturbációknak.

A gömbi és szimmetrikus pörgettyűk Coriolis-kölcsönhatásainak analizisét [9, 10, 1] követően a figyelem az aszimmetrikus pörgettyűk felé is fordult. WILSON [14] és NIELSEN [15, 16] már 1936-37-ben tárgyalta az alapvető kvantummechanikai összefüggéseket, és leírta, milyen feltételeknek kell ahhoz teljesülni, hogy Coriolis-perturbációkat az aszimmetrikus pörgettyűk spektrumaiban is megfigyelhessünk. Napjainkig számos közlemény foglalkozott ilyen kölcsönhatások vizsgálatával, pl. [29], [30], [31], [36], [37] és [38].

A magok \hat{H}_n operátorának sorfejtésében több olyan tagot is találunk, amelyek a Coriolis-kölcsönhatás különböző nagyságrendű formáinak felelnek meg. A legfontosabb az 1. táblázatban jelzett $\hat{H}_{2,1}$ operátor, amelynek szerkezetét (67) második tagja adja meg:

$$\hat{H}_{2,1} = -2 \sum_{\alpha}^{x,y,z} B_e^{\alpha} \hat{I}_{\alpha} \hat{J}_{\alpha} \quad (109)$$

Magasabb rendű Coriolis-kölcsönhatást váltanak ki $\hat{H}_{3,1}$ és $\hat{H}_{4,1}$ (ezek operátor-szerkezetét (68) és (69) második tagjai szimbolizálják).

Gömbi és szimmetrikus pörgettyükben $\hat{H}_{2,1} \hat{\pi}_\alpha$ operátorra azt a rezgési impulzusmomentumot képviseli, amely szigoruan azonos energiájú (elfajult szimmetriájú) oszcillátorok csatolódásából ered. Aszimmetrikus pörgettyüknek nincsenek elfajult szimmetriájú rezgési nívói. Ennek ellenére - ha bizonyos szimmetriafeltételek teljesülnek - a rezgési-forgási szintek között Coriolis csatolás jöhet létre. Az ebből származó perturbációk általában másodrendűek a szimmetrikus és gömbi pörgettyükben létrejövő Coriolis-perturbációkhoz képest, és hatásukat az effektív forgási állapotokban figyelembe lehet venni. Rezonancia feltételek teljesülésekor azonban aszimmetrikus pörgettyükben is megfigyelhetők elsőrendbeni nagyságu Coriolis-perturbációk. Ilyenkor a rezgési-forgási Hamilton-operátor sajátértékeinek egzakt számítására van szükség.

A rezgési-forgási Hamilton függvény sorfejtési tagjainak viszonylagos fontossága egy-egy adott molekulára szimmetria megfontolásokból derül ki. Ha pl. a rezgési-forgási spektrumban perturbációk figyelhetők meg, egyszerű csoportelméleti számításokkal meggyőződhetünk arról, hogy ezeket a $\hat{H}_{2,1}$, $\hat{H}_{3,1}$ vagy $\hat{H}_{4,1}$ Coriolis-operátorok okozzák-e? Azt kell megvizsgálnunk, hogy a szóbanforgó operátorok együtthatói azonosan egyenlők zérussal, avagy sem.

E vizsgálat érdekében a $\hat{H}_{2,1}$ operátort $\hat{\pi}_\alpha$ kvantummechanikai formájával kell felírni:

$$\hat{\pi}_\alpha = \sum_{r \neq s} \zeta_{rs}^\alpha \left\{ q_r \hat{p}_s \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} - q_s \hat{p}_r \left(\frac{\omega_r}{\omega_s} \right)^{1/2} \right\}, \quad (110)$$

ahol q , ill. \hat{p} a (62), (63) egyenletekben definiált koordináta és konjugált momentuma. Ezen operátorok harmonikus oszcillátor mátrixelemeinek felhasználásával (lásd: 8-1. Függelék) kimutatható, hogy $\hat{\pi}_\alpha$ hermitikus. Tömörebben kifejezve (az összegben $r = s$ is megengedett):

$$\hat{\pi}_\alpha = \sum_{r,s} \zeta_{rs}^\alpha q_r \hat{p}_s \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2}. \quad (111)$$

A (111) alak behelyettesítésével:

$$\hat{H}_{2,1} = -2 \sum_{\alpha}^{x,y,z} B_e \zeta_{rs}^\alpha \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} q_r \hat{p}_s \hat{J}_\alpha. \quad (112)$$

A $\hat{H}_{3,1}$ és $\hat{H}_{4,1}$ magasabb rendű Coriolis-operátorok a ζ_{rs}^α együtthatókon kívül még a (65) és (66) parciális deriváltakat is tartalmazzák. Annak feltétele tehát, hogy ezek az operátorok is hozzájáruljanak a Coriolis-perturbációkhoz az, hogy ezek a deriváltak is megfelelő szimmetriatulajdonságokkal rendelkezzenek.

A $\hat{H}_{2,1}$ okozta csatolás lehetőségét $\zeta_{rs}^\alpha \neq 0$ adja (mivel B_e^α , ω_s és ω_r sohasem zérus), amit viszont adott $\alpha = x, y, z$ és $r, s = 1, 2, \dots, 3N-6$ indexekre az határoz meg,

hogy \hat{H}_n , és így mindegyik sorfejtési tagja is a molekula pontcsoportjának teljesen szimmetrikus $\Gamma^{(s)}$ ábrázolásába kell tartozzon. Ebből az következik, hogy az $|r\rangle$ és $|s\rangle$ rezgési állapotok között $\hat{n}_\alpha \hat{J}_\alpha$ csatolást létesíthet, amennyiben:

$$\Gamma(q_r) \times \Gamma(\hat{p}_s) \times \Gamma(\hat{J}_\alpha) = \Gamma^{(s)} \quad . \quad (113)$$

Figyelembe véve, hogy $\Gamma(\hat{p}_s) = \Gamma(q_s)$, a (113) feltétel az ismerősebb JAHN-szabály [17] alakban is felírható:

$$\Gamma(q_r) \times \Gamma(q_s) = \Gamma(\hat{J}_\alpha) = \Gamma(R_\alpha) \quad . \quad (114)$$

A JAHN-szabály romboédes pörgettyükön való bemutatása céljából a 10. táblázatban adtam meg e pörgettyük közös transzformációs táblázatát. A D_{2h} pontcsoport teljes transzformációs táblázatát a $D_{2h} = D_2 \times C_i$ direktszorzat alapján kapjuk.

A JAHN-szorzatok szimmetriáját a 10. táblázat alapján a 11. táblázatban adom meg.

Ha q_r és q_s megfelel a JAHN-szabálynak, kivételesen még mindig előfordulhat, hogy $\zeta_{rs}^\alpha = 0$, akkor ugyanis, ha q_r és q_s párhuzamos Descartes amplitudókból tevődnek össze. Ezt a (13) klasszikus rezgési-forgási kinetikus energiában szereplő vektori szorzásból láthatjuk be.

10. táblázat

Romboédes pörgettyűk pontcsoport
transzformációs táblázata

D_{2h}			E	C_2^Z	C_2^Y	C_2^X	(R_α, T_α)
	D_2		E	C_2^Z	C_2^Y	C_2^X	
		C_{2v}	E	C_2^Z	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_g	A	A_1	+1	+1	+1	+1	$T_z(C_{2v})$
B_{1g}	B_1	A_2	+1	+1	-1	-1	$R_z, T_z(D_2)$
B_{2g}	B_2	B_1	+1	-1	+1	-1	$T_y, R_y(D_2); R_y(D_{2h})$ $T_x, R_y(C_{2v})$
B_{3g}	B_3	B_2	+1	-1	-1	+1	$T_x, R_x(D_2); R_x(D_{2h})$ $T_y, R_x(C_{2v})$

11. táblázat

JAHN-szorzatok szimmetriája romboéderes pörgettyükben

Pontcsoport	$\Gamma(\hat{J}_z)$	$\Gamma(\hat{J}_y)$	$\Gamma(\hat{J}_x)$
D_{2h}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
C_{2v}	A_2	B_1	B_2
D_2	B_1	B_2	B_3

A $\hat{H}_{2,1}$ Coriolis-operátornak a $|J,k\rangle$ bázisban a K_a , illetve lapított pörgettyükben K_c kvantumszámban nem-diagonális mátrixelemei is vannak. Emiatt a perturbált rezgési-forgási termek általában nem írhatók le egyetlen K kvantumszámmal. Így Coriolis csatolásokban az 5. táblázatban felsorolt forgási kiválasztási szabályok nem tekinthetők szigorúan érvényesnek. A rezgési sávok forgási szerkezetében olyan alágak is jelentkezhetnek, amelyeket perturbálatlan esetben az 5. táblázat kiválasztási szabályai tiltanak. Ezzel szemben a 7. táblázatban megadott rezgési-forgási kiválasztási szabályok erős Coriolis rezonanciában is megtartják érvényességüket.

Bármely intramolekuláris perturbációra általánosan érvényes szabály, hogy csak olyan rezgési-forgási állapotok között léphet fel, amelyek teljes impulzusmomentuma (J kvantumszáma), és rezgési-forgási szimmetriája megegyezik.

A perturbációk általános kiválasztási szabálya birtokában egyértelműen megállapítható, hogy az adott \hat{J}_α operátorral összefüggő Coriolis csatolás adott szimmetriájú rezgési állapotok között milyen WANG-szimmetriájú forgási hullámfüggvények keveredését idézi elő. Ezt a csoportelméleti eljárást a C_{2v} pörgettyűkre illusztrálom a 12. táblázatban.

Az r és s jelölések a Dirac zárójelekben a kölcsönható rezgési állapotokra vonatkoznak.

Mivel $A_1 \times A_2 = B_1 \times B_2 = A_2$, $A_1 \times B_1 = A_2 \times B_2 = B_1$, illetőleg $A_1 \times B_2 = A_2 \times B_1 = B_2$, a 11. táblázat második sorából megállapítható, hogy a 12. táblázat első két oszlopa az R_z , harmadik és negyedik oszlopa az R_y , míg utolsó két oszlopa az R_x forgásokkal kiváltott Coriolis csatolásokra érvényes.

12. táblázat

C_{2v} pörgettyük Coriolis-kölcsönhatásainak WANG-szimmetriákkal megadott forgási kiválasztási szabályai az I^r leképezésben, J páros értékeire

$\Gamma(Jkr\rangle) - \Gamma(Jks\rangle)$	$\Gamma(r\rangle) - \Gamma(s\rangle)$					
	$A_1 - A_2$	$B_1 - B_2$	$A_1 - B_1$	$A_2 - B_2$	$A_1 - B_2$	$A_2 - B_1$
$A_1 - A_1$	$E^+ - E^-$	$O^- - O^+$	$E^+ - O^-$	$E^- - O^+$	$E^+ - O^+$	$E^- - O^-$
$A_2 - A_2$	$E^- - E^+$	$O^+ - O^-$	$E^- - O^+$	$E^+ - O^-$	$E^- - O^-$	$E^+ - O^+$
$B_1 - B_1$	$O^- - O^+$	$E^+ - E^-$	$O^- - E^+$	$O^+ - E^-$	$O^- - E^-$	$O^+ - E^+$
$B_2 - B_2$	$O^+ - O^-$	$E^- - E^+$	$O^+ - E^-$	$O^- - E^+$	$O^+ - E^+$	$O^- - E^-$

2.7 A Coriolis-perturbációk kvantummechanikai leírása

Gyengén aszimmetrikus pörgettyük rezgési-forgási spektrumaiban a Coriolis-perturbációk többnyire kielégítő pontossággal analizálhatók, ha a $|J, K_a, K_c, \pm\rangle$ hullámfüggvények helyett a megfelelő szimmetrikus pörgettyü hullámfüggvényeket ($|J, K_a\rangle$ vagy $|J, K_c\rangle$) alkalmazzuk a \hat{J}_α operátor mátrixelemeinek kiszámítására. A dolgozatban tárgyalt molekulákra ezt a módszert használtam. Ennek a közelítésnek a hibája természetesen azokra a rezgési-forgási termekre a legnagyobb, amelyek aszimmetria-felhasadása, illetőleg a szimmetrikus pörgettyü határesethez képesti eltolódása a legnagyobb. Ha a pörgettyü aszimmetriája nem jelentős ($|K|: 0,95-1,00$), a közelítés hibája csak K_a , ill. $K_c = 0,1$ és 2 szintekre számottevő, amennyiben J sem túlságosan nagy.

A (109) egyenletben megadott Coriolis-operátorok mátrixelemeit az egyes $\alpha = x, y, z$ tengelyek szerint a lineáris harmonikus oszcillátor mátrixelemek és a forgási impulzusmomentum mátrixelemek felhasználásával kapjuk (lásd: 8-1. és 8-2. Függeléseket).

Mivel mind q , mind \hat{p} két különböző típusu mátrixelemmel rendelkezik (lásd: 8-1.8 mátrixelemeket), négy különböző mátrixelem vezethető le $\hat{H}_{2,1}$ rezgési operátorára [35] (lásd: 6.sz. melléklet):

$$\langle v_r, v_s | (Q\hat{P}) | v_r - 1, v_s + 1 \rangle = -i\Omega_{rs} [v_r (v_s + 1)]^{1/2}$$

$$\langle v_r, v_s | (\hat{Q}\hat{P}) | v_r+1, v_s-1 \rangle = +i\Omega_{rs} [v_s(v_r+1)]^{1/2} \quad (115b)$$

$$\langle v_r, v_s | (\hat{Q}\hat{P}) | v_r+1, v_s+1 \rangle = +i\Phi_{rs} [(v_s+1)(v_r+1)]^{1/2} \quad (115c)$$

$$\langle v_r, v_s | (\hat{Q}\hat{P}) | v_r-1, v_s-1 \rangle = -i\Phi_{rs} (v_s v_r)^{1/2} \quad (115d)$$

ahol

$$(\hat{Q}\hat{P}) = q_r \hat{p}_s \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right)^{1/2} - q_s \hat{p}_r \left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right)^{1/2} \quad (116)$$

$$\left. \begin{aligned} \Omega_{rs} &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right)^{1/2} \right] \\ \Phi_{rs} &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right)^{1/2} - \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right)^{1/2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (117)$$

A gyakorlati spektrumanalízis szempontjából a $(\hat{Q}\hat{P})$ operátor (115c) és (115d) mátrixelemei elhanyagolhatók, mivel olyan rezgési állapotokat kötnek össze, amelyek energiája nagyon eltérő. Ilyen szintek között rezonancia, vagy akár erősebb perturbáció sem jöhet létre, hanem a megfelelő kölcsönhatás az effektív B_v^α forgási állandókhöz járul hozzá kisebb-nagyobb mértékben.

Alaprezgési állapotok közötti rezonanciát csak a (115a) és (115b) mátrixelemek képesek leírni, (115a) az $|1,0\rangle$ és $|0,1\rangle$, míg (115b) a $|0,1\rangle$ és $|1,0\rangle$ állapotokat köti össze, így egymás hermitikus konjugáltjai.

A \hat{J}_x , \hat{J}_y és \hat{J}_z impulzusmomentum operátorok mátrix-elemeinek behelyettesítésével előállíthatjuk a Coriolis rezonanciát leíró mátrixelemeket, amelyek a $|v_r=1, v_s=0\rangle$ és $|v_r=0, v_s=1\rangle$ alaprezgési állapotok különböző tengelyek szerinti csatolására közel szimmetrikus nyújtott pörgettyűkben a következők:

$$\langle 1,0,J,k_a | \hat{H}_{2,1}^z | 0,1,J,k_a \rangle = +2iA_e \zeta_{rs}^z \Omega_{rs} k_a \quad (118)$$

$$\langle 1,0,J,k_a \pm 1 | \hat{H}_{2,1}^x | 0,1,J,k_a \rangle = +iB_e \zeta_{rs}^x \Omega_{rs} [(J \mp k_a)(J \pm k_a + 1)]^{1/2} \quad (119)$$

$$\langle 1,0,J,k_a \pm 1 | \hat{H}_{2,1}^y | 0,1,J,k_a \rangle = \mp C_e \zeta_{rs}^y \Omega_{rs} [(J \mp k_a)(J \pm k_a + 1)]^{1/2} \quad (120)$$

ahol k_a az előjeles, nyújtott pörgettyű K kvantumszám. A z - és x -tengelyek szerinti mátrixelem képzetes, míg az y -tengely szerinti valós mennyiség. Ugyanis, míg a $(Q\hat{P})$ operátor

összes mátrixeleme képzetes, addig a \hat{J}_z és \hat{J}_x forgási operátoroké valós, de \hat{J}_y mátrixelemei képzetesek. A \hat{J}_x és \hat{J}_y operátorok mátrixelemeit a \hat{J}^+ és \hat{J}^- léptető operátorok mátrixelemeiből nyerjük (lásd: (8-2.14) összefüggést), az alábbiak szerint:

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}^+ + \hat{J}^-) ; \quad \hat{J}_y = -\frac{i}{2}(\hat{J}^+ - \hat{J}^-) . \quad (121)$$

A (118)-(120) mátrixelemek összehasonlításából kiderül, hogy míg a z-tengely szerinti Coriolis-kölcsönhatás k_a -ban diagonális, és csak a k_a kvantumszámtól függ (tehát a J-szerkezetet nem befolyásolja), addig az x- és y-tengely szerinti kölcsönhatások k_a -ban egy egységgel nem-diagonálisak, és J-től is függenek. Emiatt az utóbbi két tengely szerinti kölcsönhatások a J-szerkezet perturbációjára vezetnek.

Gyengén aszimmetrikus nyújtott pörgettyükben gyakran előfordul, hogy $A_e \gg B_e; C_e$, emiatt a Coriolis-perturbációk legnyilvánvalóbb formáját a (118) mátrixelem írja le. Ez a helyzet az 5. fejezetben tárgyalt molekulákra is.

A Coriolis-kölcsönhatások Hamilton-mátrixának megszerkesztésénél figyelmet kell fordítanunk a csatolt rezgési hullámfüggvények relativ fázisára is. Ezek megállapítása önkényes, de ha a D_2 pontcsoportban valamilyen konvenciót elfogadunk, azt minden aszimmetrikus pörgettyü pontcsoportra következetesen végigvihetjük a szimmetriakorrelációk

alapján. A rezgési hullámfüggvények egy lehetséges fáziskonvencióját infravörös-aktív átmenetekben szereplő rezgési állapotokra a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat

Relatív rezgési fázisok romboédes pörgettyükben

T_{α}	σ	D_{2h}	C_{2v}	D_2
T_z	+1	B_{1u}	A_1	B_1
T_y	-i	B_{2u}	B_2	B_3
T_x	+1	B_{3u}	B_1	B_3

A σ fázisokkal a Coriolis-operátort tartalmazó rezgési-forgási Hamilton-operátor mátrixa egyszerűsíthető. Ezt az eljárást egy C_{2v} pörgettyű $\Gamma(q_r) \times \Gamma(q_s) = B_1 \times B_2 = A_2$, z-tengely szerinti kölcsönhatásra illusztrálom.

A perturbációs mátrix diagonális elemeit a megfelelő forgási és rezgési sajátértékekkel, tehát a (84) és (8-1.9) kifejezésekkel adjuk meg, míg a $\hat{H}_{2,1}$ operátor (118) mátrix-elemét használjuk a perturbáció reprezentálására. A rezgési-forgási átmenetek hullámszámának meghatározása az ily módon megszerkesztett perturbációs mátrix sajátértékeiből történik úgy, hogy azokból rezgési alapállapotú forgási termeket vonunk ki, a megfelelő kiválasztási szabályok be-

tartásával. Ezt a különbségképzést megkönnyíti, ha a perturbációs mátrix rezgési sajátértéke helyett, tehát (8-1.9) helyett (lásd 8-1. Függelék), az első gerjesztett rezgési állapot és a zéruspont-rezgési állapot mátrixelemeinek különbségét használjuk, amely egyszerűen a harmonikus rezgési hullámszám, illetőleg gyakorlati célokra a sávorigó v_0 . Ha a perturbációs mátrixot rezgési fázistényezők nélkül szerkesztjük meg, akkor hermitikus szimmetriája van:

$$\begin{array}{cc}
 |v_r=1, v_s=0, J, k_a\rangle & |v_r=0, v_s=1, J, k_a\rangle \\
 \hline
 \langle v_r=1, v_s=0, J, k_a | & v_r + F(J, k_a) & +2iA\zeta_{rs}^Z \Omega_{rs} k_a \\
 & & (122) \\
 \langle v_r=0, v_s=1, J, k_a | & -2iA\zeta_{rs}^Z \Omega_{rs} k_a & v_s + F(J, k_a) \\
 \hline
 \end{array}$$

Ha most a B_2 szimmetriájú $|v_r=0, v_s=1\rangle$ állapot -i fázisfaktorát figyelembe vesszük, a perturbációs mátrix valós és szimmetrikus felépítésű lesz. A (122) mátrix sajátértékeit analitikusan is meg tudjuk adni:

$$T_{\pm} = \frac{T_r + T_s}{2} \pm \frac{1}{2}(\delta^2 + 4|\alpha|^2)^{1/2}, \quad (123)$$

ahol T_r és T_s a perturbálatlan termek, különbségük, $\delta = T_r - T_s$, míg a perturbációs mátrixelem abszolút értéke, $|\alpha| = 2A|\zeta_{rs}^Z|\Omega_{rs}k_a$. Ez utóbbi forma akkor helyes, ha a forgási termeket egy közös értékkel helyettesítjük, ez célszerűen a zéruspont-rezgési effektív érték.

Ekkor $\delta = \nu_r - \nu_s$, így

$$T_{\pm} = \frac{1}{2}(\nu_r + \nu_s \pm \Delta_k) + F(J, k_a) \quad , \quad (124)$$

ahol

$$\Delta_k = \left\{ (\nu_r - \nu_s)^2 + 4|\alpha|^2 \right\}^{1/2}$$

és a közös forgási term gyengén aszimmetrikus merev pörgettyűre ($b_p \approx 0$), (100) alapján:

$$F(J, k_a) = [A - (B+C)/2]K_a^2 + \frac{B+C}{2}J(J+1) \quad . \quad (125)$$

A perturbált rezgési hullámfüggvényeket a perturbálatlanokból az alábbi transzformációval állíthatjuk elő:

$$\begin{vmatrix} |\psi_+\rangle \\ |\psi_-\rangle \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\eta & \sigma_{\zeta k} \sin\eta \\ -\sigma_{\zeta k} \sin\eta & \cos\eta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |\psi_r\rangle \\ |\psi_s\rangle \end{vmatrix} = \hat{U}^{-1} \begin{vmatrix} |\psi_r\rangle \\ |\psi_s\rangle \end{vmatrix} \quad (126)$$

ahol MILLS nyomán [29] $\sigma_{\zeta k}$ az α perturbációs mátrixelem előjele:

$$\sigma_{\zeta k} = (\zeta_{rs}^z \text{ előjele}) \cdot (k_a \text{ előjele}) \quad , \quad (127)$$

mig

$$\sin \eta = \left(\frac{\Delta_k - \delta}{2\Delta_k} \right)^{1/2},$$

$$\cos \eta = \left(\frac{\Delta_k + \delta}{2\Delta_k} \right)^{1/2},$$

(128)

azzal a megkötéssel, hogy η intervalluma 0 és $\pi/2$ radián között van.

Elfajult nivók Coriolis rezonanciájára $\delta = v_r - v_s = 0$, azaz $\eta = \pi/4$ radián, ekkor $\sin \eta = \cos \eta = 1/\sqrt{2}$, és a perturbált rezgési hullámfüggvények egyforma keverékei $|v_r=1, v_s=0\rangle = |\psi_r\rangle$ -nek és $|v_r=0, v_s=1\rangle = |\psi_s\rangle$ -nek. Ha viszont a perturbáció gyenge, azaz $4|\alpha|^2 \ll \delta^2$, akkor $\eta \approx 0$ radián, tehát jó közelítésben $|\psi_+\rangle \approx |\psi_r\rangle$ és $|\psi_-\rangle \approx |\psi_s\rangle$. Ilyenkor továbbra is beszélhetünk B_1 és B_2 szimmetriájú rezgési sávokról, és ezek perturbált $\Delta K_a = +1$, ill. $\Delta K_a = -1$ alág-origóit (106)-hoz hasonlóan az alábbi képletek adják meg:

$|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_+\rangle$ átmenetben:

$$v_0^{r,p}(+) = \frac{1}{2}(v_r + v_s) + (1 \pm 2K_a'') [A - \frac{1}{2}(B+C)] +$$

$$+ \frac{1}{2}[(v_r - v_s)^2 + 4(2A\zeta_{rs}^z \Omega_{rs} (K_a'' \pm 1))^2]^{1/2},$$

(129)

illetőleg a

$|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_-\rangle$ átmenetben:

$$v_0^{r,p}(-) = \frac{1}{2}(v_r + v_s) + (1 \pm 2K_a'') [A - (B+C) / 2] - \frac{1}{2}[(v_r - v_s)^2 + 4(2A\zeta_{rs}^z \Omega_{rs} (K_a'' \pm 1))^2]^{1/2} \quad (130)$$

A (129) és (130) képletekben a felső, pozitív jel az r-, az alsó, negatív jel a p-átmenetekre vonatkozik. K_a'' ezekben az összefüggésekben a $|\psi_0\rangle = |v_r=0, v_s=0\rangle$ alapállapot forgási kvantumszáma, míg a (122) perturbációs mátrixban $k_a = \pm K_a$ a $|\psi_r\rangle$, illetőleg a $|\psi_s\rangle$ gerjesztett állapotokban vett érték.

A Coriolis-perturbált rezgési-forgási átmenetek intenzitását az elektromos dipólusmomentum operátor \hat{p} valamelyik, a térben rögzített koordináta-rendszerbeli X, Y vagy Z komponensére vonatkozóan az alábbi átmeneti momentumból kapjuk, ha a szimmetrikus pörgettyükben használatos iránykoszinusz mátrixelem-kombinációkat alkalmazzuk:

$$\begin{aligned} \langle J'', k_a'', v'' | \hat{p}_i | J', k_a', v' \rangle &= \langle v'' | \hat{p}_z | v' \rangle \langle J'', k_a'' | \lambda_{zi} | J', k_a' \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \langle v'' | \hat{p}_x - i\hat{p}_y | v' \rangle \langle J'', k_a'' | \lambda_{xi} + i\lambda_{yi} | J', k_a' \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \langle v'' | \hat{p}_x + i\hat{p}_y | v' \rangle \langle J'', k_a'' | \lambda_{xi} - i\lambda_{yi} | J', k_a' \rangle , \end{aligned}$$

ahol λ_{zi} , λ_{xi} és λ_{yi} a (4) összefüggésben szereplő iránykoszinusz elemek az $i = X, Y, Z$ tengelyekre nézve.

A 13. táblázatban feltüntetett σ rezgési fázisokat alkalmazva (131) összes mátrixeleme valóssá válik. A (131) kifejezés első tagja a $\Delta k_a = 0$, második tagja a $\Delta k_a = +1$, míg a harmadik tagja $\Delta k_a = -1$ átmenetekre vonatkozik. Romboédes pörgettyükben adott szimmetriájú rezgési-forgási átmenetekre (131)-ben csak az egyik tag térhet el zérustól.

A (118) mátrixelemmel leirt Coriolis-kölcsönhatásban csak a rezgési hullámfüggvények szenvednek perturbációt, ezért a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_0\rangle$ átmenet r- és p-alágaira (131) utolsó két tagját összevont formában így írhatjuk fel:

$$+\frac{1}{2}\langle\psi_0|\hat{p}_x+i\hat{p}_y|\psi_+\rangle\langle J'',k_a|\lambda_{xi}\pm i\lambda_{yi}|J'',k_a\pm 1\rangle \quad (132)$$

A (126) transzformációval a perturbált rezgési átmeneti momentumok az alábbiak szerint állíthatók elő a perturbálatlanokból:

$$\begin{vmatrix} \langle\psi_0|\hat{p}_x+i\hat{p}_y|\psi_+\rangle \\ \langle\psi_0|\hat{p}_x+i\hat{p}_y|\psi_-\rangle \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\eta & +\sigma_{\zeta k}\sin\eta \\ -i\sigma_{\zeta k}\sin\eta & +i\cos\eta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \langle\psi_0|\hat{p}_x|\psi_r\rangle \\ \langle\psi_0|\hat{p}_y|\psi_s\rangle \end{vmatrix}, \quad (133)$$

ahol a felső (-) előjelek a $\Delta k_a = +1$, az alsó (+) előjelek pedig a $\Delta k_a = -1$ átmenetekre vonatkoznak.

A perturbált $|J'', k'', v''\rangle \rightarrow |J', k', v'\rangle$ rezgési-forgási átmenetek intenzitása az $S_{v''J''k''}^{v'J'k'}$ vonalerősség tényezőkkel arányos, amelyek viszont a (131) mátrixelem négyzetével egyenlők. Ha a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_+\rangle$ átmenet vonalerősségét S_0^+ -val, a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_-\rangle$ vonalerősségét S_0^- -val jelöljük, akkor (133)-ból az r-, és p-átmenetekre:

$$S_0^+ = \cos^2 \eta \langle \psi_0 | \hat{p}_x | \psi_r \rangle^2 + \sin^2 \eta \langle \psi_0 | \hat{p}_y | \psi_s \rangle^2 \mp \sigma_{\zeta k} \sin 2\eta \langle \psi_0 | \hat{p}_x | \psi_r \rangle \langle \psi_0 | \hat{p}_y | \psi_s \rangle, \quad (134)$$

illetőleg,

$$S_0^- = \sin^2 \eta \langle \psi_0 | \hat{p}_x | \psi_r \rangle^2 + \cos^2 \eta \langle \psi_0 | \hat{p}_y | \psi_s \rangle^2 \pm \sigma_{\zeta k} \sin 2\eta \langle \psi_0 | \hat{p}_x | \psi_r \rangle \langle \psi_0 | \hat{p}_y | \psi_s \rangle. \quad (135)$$

Ha áttérünk K_a -ra, a k_a abszolút értékére, akkor csak ζ_{rs}^z előjelét (σ_ζ) kell figyelembe venni, az r- ($\Delta K_a = +1$) és p- ($\Delta K_a = -1$) átmenetekre (134) és (135) változatlanul érvényes, csupán $\sigma_{\zeta k}$ -t kell σ_ζ -val helyettesíteni.

Mivel η 0 és $\pi/2$ radián között változhat, $\sin 2\eta$ mindig pozitív, ezért a Coriolis-perturbációk intenzitáshatását egyértelműen jellemezhetjük a

$$\sigma_\zeta \langle \psi_0 | \hat{p}_x | \psi_r \rangle \langle \psi_0 | \hat{p}_y | \psi_s \rangle \quad (136)$$

szorzat előjelével. Ha (136) > 0 , akkor a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_+\rangle$ átmenet r-alágai és a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_-\rangle$ átmenet p-alágai K_a -tól függő mértékben gyengébbek, a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_+\rangle$ átmenet p-alágai és a $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_-\rangle$ átmenet r-alágai pedig (K_a -tól függő mértékben) erősebbek lesznek, mint a perturbálatlan esetben lennének. Ha (136) < 0 , fordított a helyzet.

A z-tengely szerinti Coriolis-perturbáció közel szimmetrikus nyújtott pörgettyük kölcsönhatásban levő merőleges rezgési sávjainak K-forgási szerkezetében tehát kétféle formában nyilvánul meg. Egyrészt a T_+ rezgési-forgási termek perturbálatlan helyzetüktől a nagyobb energiák felé, a T_- termek pedig a kisebb energiák felé tolódnak el, azaz a perturbációt szenvedő szintek egymást „elkerülni” igyekeznek. Ez a hatás független a (136)-ban definiált szorzat előjelétől, és csak Δ_K függvénye (lásd: (124) összefüggést). Másrészt a $T_0 \rightarrow T_{\pm}$ rezgési-forgási átmenetek K-szerkezetének intenzitása jellegzetes lefutást mutat, ami már függ a perturbáció (136)-szerinti előjelétől. Az intenzitás perturbáció különösen akkor feltűnő, ha az egyik rezgési átmenet perturbálatlan esetben nagyon kis intenzitású, vagy éppen szimmetria-tiltott. Ez utóbbi eset romboédes pörgettyűkre akkor állhat elő, ha az egyik rezgési állapot szimmetriája $\Gamma(T_z R_z)$, azaz a 7. táblázat alapján A_u , A vagy A_2 . A 11. táblázatban összefoglalt JAHN-szabályok lehetővé teszi, hogy a D_2 , ill. C_{2v} pörgettyük A , ill. A_2 szimmetriájú

rezgési állapotainak forgási nivóit az infravörös spektrumban is megfigyelhessük, illetőleg „láthatóvá” teszik a D_{2h} pörgettyük A_u rezgési szintjeit, amelyek perturbálatlan esetben sem a Raman-szórásai, sem pedig az infravörös spektrumban nem figyelhetők meg.

Az elektrongerjesztési spektroszkópiában, akár két atomos, akár bonyolultabb molekulákról van szó, az a helyzet, hogy a Coriolis-perturbációban résztvevő egyik rezgési nivóra szimmetria-tiltott az elektron-rezgési alapállapotból kiinduló átmenet. Ilyen esetben a megengedett átmenetben szereplő szintet nevezzük *perturbált nivónak* (legyen jelölése T_r), míg a tiltott átmenet nivóját *perturbáló nivónak* (fenti esetben T_s). Egyszerűség kedvéért az elektron-rezgési-forgási termet is T-vel jelöltem. Ilyen esetekben KOVÁCS módszerét követve ([5]: 4.1.1. Fejezet) a korábbi összefüggéseket átalakíthatjuk oly módon, hogy a perturbáció okozta nivóeltolódásokat mindig T_r -re vonatkoztatjuk.

Ennek megfelelően legyen $\Delta^+ = T_+ - T_r$ a perturbált term eltolódása, míg $\Delta^- = T_- - T_r$ a perturbáló term eltolódása (de nem T_s -re vonatkoztatva!). Könnyen kimutatható, hogy

$$\Delta^+ = (\Delta_k - \delta) / 2 \quad (137)$$

$$\Delta^- = (\Delta_k + \delta) / 2 \quad .$$

Az így definiált eltolódásokat felhasználva a (128) összefüggések átírhatók:

$$\sin\eta = \left\{ \frac{|\Delta^+|}{|\Delta^+| + |\Delta^-|} \right\}^{1/2}, \quad (138)$$

illetve

$$\cos\eta = \left\{ \frac{|\Delta^-|}{|\Delta^+| + |\Delta^-|} \right\}^{1/2}. \quad (139)$$

Ha a T_s perturbáló rezgési nivókra tiltottak az átmenetek, akkor a (134) és (135) vonalerősség kifejezésekben \hat{p}_y mátrixelemei zérussal egyenlők, így:

$$S_o^+ = \cos^2\eta \langle \psi_o | \hat{p}_x | \psi_r \rangle^2 \quad (140)$$

$$S_o^- = \sin^2\eta \langle \psi_o | \hat{p}_x | \psi_r \rangle^2 .$$

A perturbált rezgési vonalerősségek összege mind az r-, mind pedig a p-átmenetekre állandó, (140)-ből:

$$S_o^+ + S_o^- = \langle \psi_o | \hat{p}_x | \psi_r \rangle^2 . \quad (141)$$

Ezzel szemben az S_o^+/S_o^- hányados függ a rezgési hullámfüggvények keveredésétől:

$$\frac{S_0^+}{S_0^-} = \frac{|\Delta^-|}{|\Delta^+|} = -1 + (\sin^2 \eta)^{-1} \quad , \quad (142)$$

illetőleg:

$$\frac{S_0^-}{S_0^+} = -1 + (\cos^2 \eta)^{-1} \quad . \quad (143)$$

A (142) egyenletből következik, hogy a perturbált rezgési intenzitások hányadosa fordítva arányos a megfelelő (T_r -re vonatkoztatott) perturbációs eltolódások hányadosával. Ha a rezgési hullámfüggvények nem keverednek ($\eta = 0$), a (142) és (143) hányadosok ∞ , ill. 0 értéket vesznek fel, ha a keveredés 1:1 arányu ($\eta = \pi/4$ radián), mindkét hányados eggyel egyenlő, míg a $\psi_+ \rightarrow \psi_s$, $\psi_- \rightarrow \psi_r$ keresztkorrelációra ($\eta = \pi/2$ radián) (142) és (143) 0, ill. ∞ értéket ad.

Az x- és y-tengelyek szerinti Coriolis-kölcsönhatások hasonló energia és intenzitás-perturbációkra vezetnek, de ezek észlelése kevésbé egyszerű feladat, mint a z-tengely szerinti perturbációké, ugyanis a J-forgási szerkezet vizsgálatához általában jóval nagyobb spektroszkópai felbontóképesség szükséges, mint a K-szerkezet analíziséhez.

3. A REZGÉSI IMPULZUSMOMENTUM

Ebben a fejezetben elméleti eredményeket tekintek át. Részben a rezgési impulzusmomentumot megadó Coriolis együtt-
hatókról, részben pedig \hat{H}_n (61)-szerinti sorfejtésének első
tagjában található $B_e^{\alpha\hat{\pi}^2}$ operátoroknak az aszimmetrikus pör-
gettyük rezgési-forgási spektrumaiban érvényesülő hatásai-
val foglalkozom.

3.1 Összegszabályok aszimmetrikus pörgettyük Coriolis együtthatóira

Azt a tényt, hogy a ζ_{rs}^{α} Coriolis állandók összegszabá-
lyoknak engedelmeskednek, TELLER [1], JOHNSTON és DENNISON
[12] már 1934-35-ben felismerte. BOYD és LONGUET-HIGGINS [39]
elemezte az összegszabályok klasszikus és kvantummechanikai
alapjait, MEAL és POLO [40, 41] pedig kidolgozta a ζ_{rs}^{α} együtt-
hatók számítását a WILSON-féle GF-mátrix módszerrel [6], és
megvizsgálta a Coriolis állandókból felépülő különféle mát-
rixok tulajdonságait.

A nagy felbontású spektroszkópia rohamos fejlődése az
elmúlt harminc évben szükségessé tette az összegszabályok el-
méletének kibővítését más rezgési-forgási kölcsönhatási ál-
landókra is, pl. az (53) összefüggésben definiált $a_r^{\alpha\beta}$ együtt-
hatókra. Ezt a munkát NIELSEN [22], AMAT és HENRY [42, 43],
OKA és MORINO [44], továbbá WATSON [33, 45] végezte el.

Saját kutatásaimban Coriolis összegszabályokat vezettem le síkgeometriájú aszimmetrikus pörgettyűkre [46], és foglalkoztam felhasználásukkal rezgési impulzusmomentum járulékok kiszámításában [35]. Eredményeim ismertetése előtt összefoglalom a szóbanforgó összegszabályok elméleti alapjait [13] (lásd: 16.sz. mellékletet).

A tárgyalandó összegszabályok fizikai mennyiségek invarianciáját fejezik ki koordináta-transzformációkban. A Coriolis összegszabályok a (19) transzformáció sajátágaiból erednek (aszimmetrikus pörgettyűkben az r szerinti összegzés $(3N-6)$ normálkoordinátára terjed ki). Ha a (19) transzformációt mátrixformában írjuk fel:

$$\underline{x} = \underline{M}^{-1/2} \underline{l} \underline{Q} \quad , \quad (144)$$

ahol $\underline{M}^{-1/2}$ diagonális, $(3N \times 3N)$ méretű mátrix, amely minden egyes magra (3×3) blokkokat tartalmaz $m_n^{-1/2}$ elemekkel, míg \underline{x} és \underline{Q} $(3N \times 1)$, ill. $(3N-6) \times 1$ méretű oszlopvektorok (\underline{x} a d_{na} derékszögű rezgési amplitudókat tartalmazza a molekulához kötött xyz tengelyrendszerben).

A (144) összefüggésben szereplő \underline{l} $3N \times (3N-6)$ méretű, tehát nem invertálható mátrix, invertálhatósága érdekében az \underline{l} mátrixot az (5) és (6) feltételek figyelembevételével $(3N \times 3N)$ méretűre kell kiegészíteni. Az erre a célra szolgáló \underline{e} ECKART-mátrixot OKA és MORINO [44] az alábbi alakban határozta meg:

$$\underline{\underline{e}}^T \underline{\underline{M}}^{1/2} \underline{\underline{x}} = \underline{\underline{Q}}_{6 \times 1} \quad , \quad (145)$$

ahol T mátrixtranszpozíciót jelöl, és $\underline{\underline{Q}}_{6 \times 1}$ a (6×1) méretű nullavektor. Az $\underline{\underline{e}}$ mátrix normálási egyenlete:

$$\underline{\underline{e}}^T \underline{\underline{e}} = \underline{\underline{E}}_{6 \times 6} \quad , \quad (146)$$

ahol $\underline{\underline{E}}_{6 \times 6}$ a (6×6) méretű egységmátrix.

Ha a (144) egyenletben található $\underline{\underline{Q}}$ vektort hat nullával $(3N \times 1)$ méretűre egészítjük ki, és a meghosszabbított vektort $\underline{\underline{\bar{Q}}}$ -val jelöljük, a (144) transzformációt átírhatjuk:

$$\underline{\underline{x}} = \underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{\bar{Q}}} \quad , \quad (147)$$

ahol $\underline{\underline{\bar{l}}}$ az $\underline{\underline{e}}$ mátrixszal kiegészített $\underline{\underline{l}}$ mátrix. Az $\underline{\underline{l}}$ és $\underline{\underline{e}}$ mátrixok egymásra ortogonálisak [44]:

$$\underline{\underline{e}}^T \underline{\underline{l}} = \underline{\underline{O}}_{6 \times (3N-6)} \quad (148)$$

$$\underline{\underline{l}}^T \underline{\underline{e}} = \underline{\underline{O}}^T_{(3N-6) \times 6} \quad .$$

A (9) klasszikus mechanikai összefüggés alapján:

$$\underline{\underline{\bar{l}}}^T \underline{\underline{\bar{l}}} = \underline{\underline{l}}^T \underline{\underline{l}} = \underline{\underline{E}}_{3N \times 3N} \quad . \quad (149)$$

A (149) baloldalát más formában is megadhatjuk [47]:

$$\bar{\underline{\underline{\ell}}} \bar{\underline{\underline{\ell}}}^T = \underline{\underline{\ell}} \underline{\underline{\ell}}^T + \underline{\underline{e}} \underline{\underline{e}}^T, \quad (150)$$

míg a (144)-ben szereplő $\underline{\underline{\ell}}$ mátrixra:

$$\underline{\underline{\ell}}^T \underline{\underline{\ell}} = \underline{\underline{E}}_{(3N-6) \times (3N-6)}. \quad (151)$$

A (151) összefüggés segítségével felírhatjuk (144) inverzét:

$$\underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{\ell}}^T \underline{\underline{M}}^{1/2} \underline{\underline{x}}. \quad (152)$$

A (149) és (150) normálási feltételeket kvadratikus ℓ -összegek formájában is megadhatjuk:

$$\sum_n \sum_\alpha \bar{\underline{\underline{\ell}}}_{nk, \alpha} \bar{\underline{\underline{\ell}}}_{nk', \alpha} = \delta_{kk'} \begin{cases} 1, & \text{ha } k = k' \\ 0, & \text{ha } k \neq k' \end{cases}, \quad (153)$$

illetőleg,

$$\sum_k \bar{\underline{\underline{\ell}}}_{nk, \alpha} \bar{\underline{\underline{\ell}}}_{mk', \beta} = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \begin{cases} 1, & \text{ha } n=m \text{ és } \alpha=\beta \\ 0, & \text{ha } n \neq m \text{ és/vagy } \alpha \neq \beta \end{cases},$$

(154)

ahol a szummajel feletti vonás azt jelzi, hogy k a transzlációs és forgómozgásokra is vonatkozik. Az α és β indexek az x, y, z koordinátákat, k és k' a normálkoordinátákat, n és m pedig a magok indexeit jelöli ki.

Az $\underline{\underline{\zeta}}$ mátrix oszlopaira (151) alapján a (153)-mal teljesen analóg kifejezés írható fel.

Az $\underline{\underline{\zeta}}$ és $\overline{\underline{\underline{\zeta}}}$ mátrix elemeire vonatkozó kvadratikus összegek segítségével a tehetetlenségi főtengelyrendszerben az alábbi összszabály adható meg [42, 44]:

$$\sum_s \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{ts}^\beta = A_{rt}^{\alpha\beta} - \frac{1}{4} \sum_\epsilon a_r^{\alpha\epsilon} a_t^{\beta\epsilon} (I_\epsilon^e)^{-1}, \quad (155)$$

ahol $A_{rt}^{\alpha\beta} = (\partial^2 I_{\alpha\beta} / \partial Q_r \partial Q_t)_e$.

WATSON [33] levezette az előbbi kvadratikus összeg általánosabb formáját is, amely nem korlátozódik diagonális I_ϵ^e mátrixokra, azaz a főtengelyrendszerre:

$$\begin{aligned} \sum_s \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{ts}^\beta &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{rt} - \sum_n \ell_{n\beta,r} \ell_{n\alpha,t} - \\ &- \frac{1}{4} \sum_{\gamma,\delta}^{x,y,z} a_r^{\alpha\gamma} ((I^e)^{-1})_{\gamma\delta} a_t^{\delta\beta}. \end{aligned} \quad (156)$$

A (155) és (156) összegek fontos tulajdonsága, hogy a rezgési normálkoordináták pl. atomi Descartes amplitudókkal megadott összetételétől, más szóval a molekularezgések potenciálfüggvényétől függetlenek.

Szimmetrikus és gömbi pörgettyűkre TELLER [1], majd BOYD és LONGUET-HIGGINS [39] bizonyította elméletileg, hogy az ilyen molekulákban érvényes lineáris Coriolis összegek csak molekulageometriai adatoktól függenek. MEAL és POLO

később [40, 41] teljes általánosságban vizsgálta a kvadrati-
kus Coriolis összegek geometriai jellegét, és a Coriolis
mátrixok szimmetriatulajdonságait.

A (22) egyenletben (amely egy vektori szorzat komponen-
sekkel megadott alakja) definiált Coriolis állandókat MEAL
és POLO [40] mátrixalgebrai összefüggéséből kapjuk:

$$\underline{\underline{C}}^{\alpha}_v = \underline{\underline{\ell}}^T \underline{\underline{M}}^{\alpha} \underline{\underline{\ell}} \quad , \quad (157)$$

ahol a v index rezgési normálkoordinátákra utal, míg az $\underline{\underline{M}}^{\alpha}$
mátrixok ($\alpha = x, y, z$) vektori szorzatok kiértékelésére szol-
gálnak. Az $\underline{\underline{M}}^{\alpha}$ mátrixok minden n magra (3×3) blokkokból áll-
nak, az alábbi szerkezettel:

$$\underline{\underline{(M^X)}}_n = \begin{array}{ccc|c} x & y & z & \\ \hline 0 & 0 & 0 & x \\ 0 & 0 & 1 & y \\ 0 & -1 & 0 & z \end{array} ; \quad \underline{\underline{(M^Y)}}_n = \begin{array}{ccc|c} x & y & z & \\ \hline 0 & 0 & -1 & x \\ 0 & 0 & 0 & y \\ 1 & 0 & 0 & z \end{array} ;$$

(158)

$$\underline{\underline{(M^Z)}}_n = \begin{array}{ccc|c} x & y & z & \\ \hline 0 & 1 & 0 & x \\ -1 & 0 & 0 & y \\ 0 & 0 & 0 & z \end{array} ,$$

ahol az oszlop és sorjelölések az $\underline{\underline{\ell}}$ mátrix x, y és z ten-
gely szerinti komponenseire utalnak.

Ha a (147) transzformációban megadott, kibővített $\bar{\underline{\zeta}}$ mátrixot használjuk (157)-ben, akkor az általánosított Coriolis koefficiensekből felépülő $\underline{\zeta}^\alpha$ mátrixot kapjuk:

$$\underline{\zeta}^\alpha = \bar{\underline{\zeta}}^T \underline{M}^\alpha \bar{\underline{\zeta}} \quad (159)$$

Az általánosított ζ_{rs}^α együtthatók r, s indexei translációk-ra és forgásokra is utalhatnak.

Nemlineáris molekulákra a $\underline{\zeta}^\alpha$ mátrix tagozódása az alábbi:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cc} 3N-6 & 6 \\ \hline \begin{array}{c} 3N-6 \\ \zeta_{v}^\alpha \end{array} & \begin{array}{c} \zeta_{v,ng}^\alpha \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} 6 \\ \zeta_{ng,v}^\alpha \end{array} & \begin{array}{c} \zeta_{ng}^\alpha \end{array} \end{array} \end{array} \quad (160)$$

ahol ng (non-genuine = nem valódi) jelöli ki az R_α és T_α koordinátákat, pl. a 10. táblázatban. A $\zeta_{v,ng}^\alpha$, ill. ζ_{ng}^α Coriolis állandókat a következő transzformációk adják:

$$\underline{\zeta}_{ng}^\alpha = \underline{e}^T \underline{M} \underline{e} \quad (161)$$

$$\underline{\zeta}_{v,ng}^\alpha = \underline{\underline{\zeta}}^T \underline{M} \underline{e} \quad (162)$$

A $\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T$ szorzatmátrixok sajátértékeinek összegét, az alábbi hasonlósági transzformáció alapján:

$$\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T = \underline{\underline{\bar{\zeta}}}^T \underline{\underline{M}}^\alpha (\underline{\underline{M}}^\alpha)^T \underline{\underline{\bar{\zeta}}} \quad , \quad (163)$$

az $\underline{\underline{M}}^\alpha (\underline{\underline{M}}^\alpha)^T$ spurjából (azaz diagonális tagjainak összegéből) kapjuk, amely $2N$ ($2N$ -szer $+1$, és N -szer zérus). A (155) kvadratikus összegek MEAL és POLO mátrixábrázolásában a $\underline{\underline{\zeta}}_{\underline{\underline{V}}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}_{\underline{\underline{V}}}^\alpha)^T$ alakot öltik, és (163)-ból két lépésben állithatók elő.

Az első lépésben $\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T$ -t két diagonális blokkra bontjuk fel: $[\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T]_{\underline{\underline{V}}}$ és $[\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T]_{ng}$, amelyeket a $[\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T]_{\underline{\underline{V}},ng}$ nem-diagonális blokk köt össze.

A második lépésben a rezgési diagonális blokkot az R_α forgásokkal kapcsolatos hozzájárulásra korrigáljuk:

$$\underline{\underline{\zeta}}_{\underline{\underline{V}}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}_{\underline{\underline{V}}}^\alpha)^T = [\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T]_{\underline{\underline{V}}} - \underline{\underline{\zeta}}_{\underline{\underline{V}},R}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}_{\underline{\underline{V}},R}^\alpha)^T \quad . \quad (164)$$

A (155) összegeket egyszerűen (164) sajátértékeiből kapjuk (ha $\alpha = \beta$); $(2N-6)$ -szor $+1$, $(N-2)$ -ször zérus, és kétszer $K_\beta^e K_\gamma^e (I_\beta^e I_\gamma^e)^{-1}$. A K_β^e és K_γ^e mennyiségek az általánosított KRAITCHMAN-féle siknyomaték tenzor [48] diagonális elemei:

$$K_{\alpha\beta}^e = \sum_n m_n r_{n\alpha}^e r_{n\beta}^e \quad , \quad (165)$$

ahol $r_{n\alpha}^e$ és $r_{n\beta}^e$ a (3) egyenletben szereplő a_n^e egyensúlyi helyvektor xyz-beli derékszögű komponensei. A (165)-ben megadott általános definíció WATSON-tól származik [33].

Igy tehát a $\zeta_{\alpha}^{\alpha}(\zeta_{\alpha}^{\alpha})^T$ mátrix sajátértékei csak tömegeloszlási, molekulageometriai adatoktól függenek, a rezgési potenciálfüggvénytól nem. Ha a molekula szimmetriáját is figyelembe vesszük, akkor (164) az irreducibilis ábrázolások szerint diagonális blokkokra bomlik fel, és ezek különböző típusu sajátértékei a rezgési szabadsági fokokkal vannak összefüggésben. Így pl. a $K_{\beta}^e K_{\gamma}^e (I_{\beta}^e I_{\gamma}^e)^{-1}$ típusu sajátértékek száma a Γ_i ábrázolásban megegyezik az ehhez tartozó R_{β} , ill. R_{γ} forgási koordináták számával (amelyek általánosított rezgési szabadsági fokok).

Síkgeometriájú aszimmetrikus pörgettyükben (amelyek a D_{2h} , C_{2v} , C_{2h} és C_s pontcsoportokhoz tartoznak) a $K_{\beta}^e K_{\gamma}^e (I_{\beta}^e I_{\gamma}^e)^{-1}$ típusu sajátértékek vagy +1 vagy zérus, tekintve, hogy a síkra merőleges tengelyre vonatkozó K_{α}^e diagonális elem zérus. Emiatt a kvadratikus Coriolis összegek ilyen aszimmetrikus pörgettyükben még molekulageometriai adataktól sem függenek, csak a rezgési szabadsági fokokkal állnak kapcsolatban. Ezt elméleti munkámban [46] részletesen kifejtettem (lásd: 4.sz. mellékletet).

A JAHN-szabály segítségével megállapítható, hogy a romboéderes pörgettyükben a Coriolis-kölcsönhatások kizárólag eltérő szimmetriaszpecieszek között léphetnek fel (interszpeciesz kölcsönhatások). Monoklin pörgettyükben (C_{2h} , C_s) azonban megengedettek az azonos irreducibilis ábrázoláshoz tartozó (intra-szpeciesz) kölcsönhatások is.

A kvadratikus Coriolis összegek meghatározását megkönnyíti az a tény [40], hogy inter-szpeciesz kölcsönhatások-

ban, ha a kölcsönható szimmetriablokkok méretei eltérők, pl. $n > m$, elegendő a kisebb, $(m \times m)$ méretű $\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T$ blokk sajátértékeit megállapítani. A nagyobbik blokk sajátértékei az előbbiekkal azonosak, de kiegészülnek $(n-m)$ darab zérus sajátértékkel.

Síkgeometriájú aszimmetrikus pörgettyűkre három esetet különböztethetünk meg:

a/ Minden inter-speciesz kölcsönhatásra és a C_{2h} pörgettyűk $B_u \times B_u$ intra-speciesz kölcsönhatására igaz, hogy a kisebb $\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T$ almátrix csak +1 sajátértékekkel rendelkezik. Ez alól csak az az eset kivétel, ha mindkét szimmetriaszpeciesz antiszimmetrikus a molekula síkjára.

b/ A teljesen szimmetrikus (A_g, A_1 , ill. A') rezgések intra-speciesz kölcsönhatása esetén a $\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T$ mátrixnak csak egyetlen zérus sajátértéke van.

c/ A molekula síkjára antiszimmetrikus szpecieszek kölcsönhatásában a $\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T$ minden sajátértéke zérus. A fenti megállapításokat néhány tipikus aszimmetrikus pörgettyű modellen részletesen bizonyítottam (lásd: 4.sz. mellékletben a II. Függelék). A kvadratikuss Coriolis összegeket az alábbi transzformáció adja:

$$\underline{\underline{X}}^{-1} [\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T]_i \underline{\underline{X}} = \underline{\underline{\Lambda}} \quad , \quad (166)$$

ahol $\underline{\underline{X}}$ a $[\underline{\underline{\zeta}}^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}^\alpha)^T]_i$ mátrix sajátvektoraiból kialakított ortogonális mátrix.

Az a/ esetben $\underline{\underline{\Lambda}} = \underline{\underline{E}}_i$, az i -edik ábrázolás méreteivel rendelkező egységmátrix:

$$[\underline{\underline{\zeta}}_v^\alpha (\underline{\underline{\zeta}}_v^\alpha)^T]_i = \underline{\underline{E}}_i \quad (167)$$

A b/ esetben a $\underline{\underline{\Lambda}}$ mátrix nem egységmátrix, de mivel a (166) összefüggés hasonlósági transzformáció, a kvadratikus Coriolis összeg:

$$\sum_r \sum_s (\zeta_{rs}^\alpha)^2 = n-1 \quad , \quad (168)$$

ahol n a teljesen szimmetrikus normálrezgések száma. A diagonális ζ_{rr}^α Coriolis együtthatók azonosan egyenlők zérussal.

A c/ eset triviális, mindegyik Coriolis összeg eltűnik.

A három eset közül csak az a/ eset összegeit részletezem, többi eredményeimet a 4.sz. melléklet tartalmazza. Ha a Coriolis-kölcsönhatás a Γ_A és Γ_B ábrázolások, szpecie-szek között jön létre, amelyekhez n ill. m számú rezgési normálkoordináta tartozik ($n > m$), és a kölcsönhatást R_α forgás váltja ki ($\alpha = x, y$ vagy z), akkor a lehetséges kvadratikus összegeket a (167) mátrixegyenlet alapján az alábbi tömör formában adhatjuk meg:

$$\begin{bmatrix} \zeta_{r_1 s_1}^\alpha & \zeta_{r_2 s_1}^\alpha & \dots & \zeta_{r_n s_1}^\alpha \\ \zeta_{r_1 s_2}^\alpha & \zeta_{r_2 s_2}^\alpha & \dots & \zeta_{r_n s_2}^\alpha \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \zeta_{r_1 s_m}^\alpha & \zeta_{r_2 s_m}^\alpha & \dots & \zeta_{r_n s_m}^\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_{r_1 s_1}^\alpha & \zeta_{r_1 s_2}^\alpha & \dots & \zeta_{r_1 s_m}^\alpha \\ \zeta_{r_2 s_1}^\alpha & \zeta_{r_2 s_2}^\alpha & \dots & \zeta_{r_2 s_m}^\alpha \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \zeta_{r_n s_1}^\alpha & \zeta_{r_n s_2}^\alpha & \dots & \zeta_{r_n s_m}^\alpha \end{bmatrix} = \mathbb{E}_{m \times m} ,$$

(169)

ahol r_1, r_2, \dots, r_n a Γ_A , s_1, s_2, \dots, s_m a Γ_B szpeciesz rezgési indexei.

A (169) mátrixszorzás kifejtésével kétféle típusu kvadratikusszorzatösszeget kapunk, pl.:

$$(\zeta_{r_1 s_1}^\alpha)^2 + (\zeta_{r_2 s_1}^\alpha)^2 + \dots + (\zeta_{r_n s_1}^\alpha)^2 = 1 \quad (170)$$

és

$$\zeta_{r_1 s_1}^\alpha \zeta_{r_1 s_2}^\alpha + \zeta_{r_2 s_1}^\alpha \zeta_{r_2 s_2}^\alpha + \dots + \zeta_{r_n s_1}^\alpha \zeta_{r_n s_2}^\alpha = 0 .$$

(171)

A (170) típusu összegből m darab van, míg a (171) típusból $\frac{1}{2}m(m-1)$. Az összesen $\frac{1}{2}m(m+1)$ számú összeg léte azt jelenti, hogy a $\Gamma_A \times \Gamma_B$ Coriolis-kölcsönhatást jellemző $n \times m$ számú egyedi ζ_{rs}^α koefficiens közül maximálisan $nm - \frac{1}{2}m(m+1)$ lehet független. Hasonló megfontolások érvényesek b/ alesetre is.

A kvadratikus Coriolis összegek felhasználása az aszimmetrikus pörgettyük rezgési-forgási spektroszkópiájában sokrétű. Mint ellenőrzési módszer, elsősorban olyan típusu normálkoordináta analizisekben hasznosak, amelyekben rezgési-forgási kölcsönhatási állandókat is alkalmaznak. A (170) és (171) összegek mindig szigorúan érvényesek a harmonikus GF mátrix módszerrel [6] előállított $\underline{\underline{l}}$ mátrixokból számított Coriolis együtthatókra. Így a számított mennyiségeknek a kvadratikus összegtől való eltérései - ha a halmozott kerekítési hibák szintjét meghaladják - a számítások formai vagy numerikus hibáját jelzik.

3.2 Rezgési impulzusmomentum aszimmetrikus pörgettyükben

Coriolis-kölcsönhatások jelentkezésekor mindig számolnunk kell azokkal az effektusokkal is, amelyek a rezgési impulzusmomentum $\hat{\pi}_\alpha^2$ mátrixelemeivel függnek össze. A (67) sorfejtési tagban a $\hat{\pi}_\alpha^2$ és a $\hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\alpha$ Coriolis operátor egyszerre megtalálhatók. Tekintve, hogy $\hat{\pi}_\alpha$ kollektív rezgési hatványkitevője 2, a $\hat{\pi}_\alpha^2$ negyedrendű rezgési operátor szimbolikus jelölése - a 2.3 alfejezet jelöléseit alkalmazva - $\hat{H}_{4,0}$. Az 1. táblázatból láthatóan $\hat{\pi}_\alpha^2$ együtthatóinak nagyságrendje OKA osztályozási rendszerében [32] megegyezik a Coriolis operátor együtthatóinak nagyságrendjével. A $\hat{\pi}_\alpha^2$ operátor, a negyedrendű anharmonikus rezgési operátorhoz hasonlóan

(lásd: (64) sorfejtést), csak azonos rezgési szimmetriájú nivókat köthet össze.

LANDAU és LIFSIC az aszimmetrikus pörgettyűkre megállapítja, hogy nem elfajult rezgési állapotban az átlagos rezgési impulzusmomentum eltűnik ([11]: 26§, 104§). A gömbi pörgettyűk Coriolis-perturbációinak tárgyalásában pedig hangsúlyozzák, hogy a $(\hat{J}^{(v)})^2$ operátor - LANDAU és LIFSIC $J^{(v)}$ -vel jelölik a rezgési impulzusmomentumot - a forgási kvantumszámoktól független, lényegtelen állandót ad.

Elméleti munkámban ezzel szemben úgy találtam, hogy bizonyos geometriájú aszimmetrikus pörgettyűkben a $\hat{\pi}_\alpha^2$ operátor hatása számottevő [35]. A $\hat{\pi}_\alpha^2$ operátornak a kölcsönható rezgési nivókra vonatkozó átlaga már nem tűnik el, és hatása a gömbi pörgettyűkben fellépőkhöz képest gyenge Coriolis-perturbációkkal összemérve egyáltalában nem elhanyagolható. Mielőtt e részletekre rátérnék, érdemes röviden megemlíteni a $\hat{\pi}_\alpha$ operátor egy fontos tulajdonságát.

VAN VLECK az impulzusmomentum vektorok intramolekuláris csatolásáról szóló munkájában [50] utalt arra, hogy $\hat{\pi}_\alpha$ xyz komponenseinek felcserélési szabályai eltérnek \hat{J}_α (a teljes impulzusmomentum) megfelelő szabályaitól, ugyanis nem tartalmazzák a $[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta]$ kommutátorok negatív előjelét. WATSON bizonyította [33], hogy a $[\hat{\pi}_\alpha, \hat{\pi}_\beta]$ kommutátorok kifejezése az előbbieknél bonyolultabb:

$$\begin{aligned}
 [\hat{n}_x, \hat{n}_y] &= i\hat{n}_z + \text{korrekció} \\
 [\hat{n}_y, \hat{n}_z] &= i\hat{n}_x + \text{korrekció} \quad , \\
 [\hat{n}_z, \hat{n}_x] &= i\hat{n}_y + \text{korrekció}
 \end{aligned}
 \tag{172}$$

ahol a - dimenziótlan - korrekció általános formája:

$$-\frac{1}{4} \sum_{r,t} \sum_{\gamma,\delta}^{xyz} a_r^{\alpha\gamma} ((I^e)^{-1})_{\gamma\delta} a_t^{\delta\beta} \left[q_r \hat{p}_t \left(\frac{\omega_t}{\omega_r} \right)^{1/2} - q_t \hat{p}_r \left(\frac{\omega_r}{\omega_t} \right)^{1/2} \right] .$$

(173)

A (173) képletben α, β, γ az x, y, z tengelyindexek valamely ciklikus permutációját jelölik.

A \hat{n}_α^2 rezgési operátornak aszimmetrikus pörgettyükben diagonális és nem-diagonális mátrixelemei vannak harmonikus oszcillátor hullámfüggvény bázisban. Mindegyik rezgési kvantumszámban diagonális mátrixelemei \hat{n}_α^2 -nak csak abban az esetben léteznek, ha a \hat{n}_α komponensek ugyanazt a két normálkoordinátát (q_r, q_s) tartalmazzák. Az ilyen diagonális mátrixelemeket, tehát \hat{n}_α^2 rezgési átlagát, aszimmetrikus pörgettyükben a (115) mátrixelemekből kapjuk mátrixszorzással [35] (lásd: 6.sz. mellékletet):

$$\begin{aligned}
 \overline{\hat{n}_\alpha^2} &= \langle v_r, v_s | \hat{n}_\alpha^2 | v_r, v_s \rangle = \sum_{v'_r, v'_s} |\langle v_r, v_s | \hat{n}_\alpha | v'_r, v'_s \rangle|^2 = \\
 &= (\zeta_{rs}^\alpha)^2 \left[\left(\frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r} \right) \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] .
 \end{aligned}
 \tag{174}$$

Ha az előbbi eredményt B_e^α -val megszorozzuk, akkor a harmonikus $\hat{H}_{4,0}$ operátor mátrixelemeit nyerjük.

Aszimmetrikus pörgettyükben nincsenek szigoruan azonos energiájú rezgési nivók, ezért a \hat{n}_α^2 operátornak a kölcsönható rezgési állapotokra képzett átlaga még a zéruspont-rezgési állapotban sem tűnik el:

$$\langle 0,0 | \hat{H}_{4,0} | 0,0 \rangle = \frac{1}{4} B_e^\alpha (\zeta_{rs}^\alpha)^2 \left[\frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r} - 2 \right]. \quad (175)$$

Ezt a zérustól eltérő értéket korrekcióként figyelembe kell vennünk, ha \hat{n}_α^2 adott rezgési állapothoz való energia-hozzájárulását kívánjuk kiszámítani. Monoklin szimmetriájú és sikgeometriájú pörgettyükben, amelyek tehetetlenségi nyomatékai alig térnek el a megfelelő lineáris modellétől, \hat{n}_α^2 átlaga a rezgési átmenetek harmonikus hullámszámát OKA nagyságrendi becslésénél [32] lényegesebben módosítja.

Ilyen molekulák a C_s szimmetriájú, sikgeometriájú izociánsav (HNCO), izotociánsav (HNCS), azoimid (HN_3) stb. Ezekre jellemző, hogy a nehéz atomok majdnem lineáris elrendezésűek [51], az I_a főtehetetlenségi nyomaték kialakításában elsősorban a H magnak van szerepe. Hat normálrezgésük közül egy a sikra merőleges (A''), míg a többi öt sikrezgés (A'). A ν_6 (A'') rezgés szimultán, R_a -tipusu Coriolis-kölcsönhatásban van a $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ és ν_5 rezgésekkel.

A $\hat{\pi}_a^2$ operátor hozzájárulását a ω_6 harmonikus hullám-
számhoz a (174) és (175) típusu mátrixelemek különbsége ad-
ja, ha e mátrixelemeket az összes, R_a -kölcsonható normál-
rezgésre kiterjesztjük:

$$\begin{aligned} \Delta\omega_6 &= \langle v_6=1, v_s(A') = 0 | \hat{H}_{4,0} | v_6=1, v_s(A') = 0 \rangle - \\ &- \langle v_6=0, v_s(A') = 0 | \hat{H}_{4,0} | v_6=0, v_s(A') = 0 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} A_e \sum_{sCA'} (\zeta_{6,s}^a)^2 \left[\frac{\omega_6}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_6} \right], \end{aligned} \quad (176)$$

ahol a hullámszám-tényező az egyes A' rezgésekre kettőtől
nem túlságosan eltérő szám. Így a zéruspont-rezgési érték-
kel helyesbitett járulékok:

$$\Delta\omega_6 \approx A_e \sum_{sCA'} (\zeta_{6,s}^a)^2 \approx A_e \approx A_0. \quad (177)$$

A (177) második közelítése az aszimmetrikus pörgettyűkre
érvényes (170) kvadratikus összeg felhasználásával kapható.
Korábbi rezgési-forgási analízisek eredményeivel [52, 53]
összehasonlítva a (177) becslést, kimutattam, hogy az a
HNCO, HN_3 és DN_3 molekulákra helytálló (lásd: 6.sz. mellék-
letet). Az egyes A' rezgésekkel való kölcsönhatásból szárma-
zó $\Delta\omega_6$ járulékok összege negatív, $\hat{\pi}_a^2$ hozzájárulása csökken-
ti a harmonikus hullámszámot. ASHBY és WERNER [52] HNCO mo-

lekulára megadott $\Delta\omega_6$ korrekciójáról megállapítottam, hogy helytelen (pozitív) előjelű.

További elméleti munkáim (E-6, E-7, E-8 az 1.sz. mellékletben, és [49]) utalnak arra, hogy \hat{n}_α^2 nem-diagonális mátrixelemei el nem hanyagolható mértékben befolyásolják az aszimmetrikus pörgettyűk rezgési-forgási termjeinek Coriolis eltolódásait. Ezt az elméletileg várható hatást kísérletileg még alig tanulmányozták, de pl. BROWN [54] a glioxálmolekula infravörös spektrumában olyan lokális perturbációt talált, amelyet a \hat{n}_α^2 megfelelő nem-diagonális mátrixelemeinek felhasználásával meg tudott magyarázni. BROWN megjegyezte, hogy a rezgési impulzusmomentum operátor effektusainak vizsgálata viszonylag elhanyagolt területe a nagy felbontású spektroszkópiának.

Későbbi rezgési-forgási analizisek céljára levezettem a \hat{n}_α^2 operátor két, illetőleg három különböző rezgési kvantumszámban nem-diagonális mátrixelemeit aszimmetrikus pörgettyűkre. Ezeket az eredményeket ugyan még nem közöltem, a következőkben azonban rövid összefoglalást adok róluk.

A két különböző rezgési kvantumszámban nem-diagonális mátrixelemek levezetéséhez \hat{n}_α^2 rezgési operátora az alábbi formát ölti:

$$\begin{aligned} (Q\hat{P}) &= q_r \hat{p}_s q_r \hat{p}_s \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right) - q_r \hat{p}_s q_s \hat{p}_r - q_s \hat{p}_r q_r \hat{p}_s + q_s \hat{p}_r q_s \hat{p}_r \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right) = \\ &= q_r^2 \hat{p}_s^2 \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right) + q_s^2 \hat{p}_r^2 \left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right) - \frac{1}{2} [(q_r \hat{p}_r + \hat{p}_r q_r) (\hat{p}_s q_s + q_s \hat{p}_s) + \end{aligned}$$

$$+ (q_r \hat{p}_r - \hat{p}_r q_r) (\hat{p}_s q_s - q_s \hat{p}_s)] \quad . \quad (178)$$

A $(Q\hat{P})$ operátor második alakját a (8-1.2) felcserélési szabályok (lásd: 8-1. Függelék), és az alábbi típusú azonosságok alkalmazásával vezettem le, pl.:

$$q_r \hat{p}_r = \frac{1}{2}(q_r \hat{p}_r + \hat{p}_r q_r) + \frac{1}{2}(q_r \hat{p}_r - \hat{p}_r q_r) \quad . \quad (179)$$

A (178)-ban található operátorszorzatok mátrixelemeinek megadásához az alább felsorolt mátrixelemek szükségesek (amelyek viszont a (8-1.8) mátrixelemekből kaphatók).

Diagonális mátrixelemek:

$$\langle v | \hat{p}q | v \rangle = - i/2 \quad (180a)$$

$$\langle v | q\hat{p} | v \rangle = + i/2 \quad (180b)$$

$$\langle v | q^2 | v \rangle = \langle v | \hat{p}^2 | v \rangle = (v + \frac{1}{2}) \quad . \quad (180c)$$

Nem-diagonális mátrixelemek:

$$\langle v | \hat{p}q | v+2 \rangle = \langle v | q\hat{p} | v+2 \rangle = - \frac{i}{2} [(v+1)(v+2)]^{1/2} \quad (180d)$$

$$\langle v | \hat{p}q | v-2 \rangle = \langle v | q\hat{p} | v-2 \rangle = + \frac{i}{2} [v(v-1)]^{1/2} \quad (180e)$$

$$\langle v | q^2 | v+2 \rangle = -\langle v | \hat{p}^2 | v+2 \rangle = \frac{1}{2} [(v+1)(v+2)]^{1/2} \quad (180f)$$

$$\langle v | q^2 | v-2 \rangle = -\langle v | \hat{p}^2 | v-2 \rangle = \frac{1}{2} [v(v-1)]^{1/2} \quad (180g)$$

A (180) mátrixelemek alapján belátható a (178) rezgési operátor második alakjának előnye, a $(q_r \hat{p}_r + \hat{p}_r q_r)$ és $(q_s \hat{p}_s + \hat{p}_s q_s)$ kombinációknak csak nem-diagonális, míg a $(q_r \hat{p}_r - \hat{p}_r q_r)$ és $(q_s \hat{p}_s - \hat{p}_s q_s)$ kombinációknak csak diagonális mátrixelemei vannak. A $q_r^2 \hat{p}_s^2$ és $q_s^2 \hat{p}_r^2$ operátoroknak viszont mind diagonális, mind nem-diagonális mátrixelemei is vannak.

A (178) operátort két további, speciális formában is felírhatjuk:

$$(Q\hat{P})_1 = q_r^2 \hat{p}_s^2 \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right) + q_s^2 \hat{p}_r^2 \left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right) \quad (181a)$$

$$(Q\hat{P})_2 = q_r^2 \hat{p}_s^2 \left(\frac{\omega_s}{\omega_r}\right) + q_s^2 \hat{p}_r^2 \left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right) - \frac{1}{2} (q_r \hat{p}_r + \hat{p}_r q_r) (q_s \hat{p}_s + \hat{p}_s q_s) \quad (181b)$$

A $(Q\hat{P})_1$ -nek csak az egyik rezgési kvantumszámban nem-diagonális mátrixelemei, míg $(Q\hat{P})_2$ -nek mindkét rezgési kvantumszámban nem-diagonális mátrixelemei vannak. Ezeket a 14. táblázatban foglaltam össze, a (117) egyenletekben definiált Ω_{rs} és Φ_{rs} hullámszám-tényezők felhasználásával.

14. táblázat

A $\hat{\pi}_\alpha^2$ operátor $(\hat{Q}\hat{P})_1$ és $(\hat{Q}\hat{P})_2$ részének nem-diagonális mátrixelemei $\langle v_r, v_s | (\hat{Q}\hat{P}) | v'_r, v'_s \rangle$

	v'_r, v'_s	Mátrixelemek	
$(\hat{Q}\hat{P})_1$	$v'_r=v_r; v'_s=v_s+2$	$2\Omega_{rs} \Phi_{rs} (v_r + \frac{1}{2}) [(v_s+1)(v_s+2)]^{1/2}$	(182a)
	$v'_r=v_r; v'_s=v_s-2$	$2\Omega_{rs} \Phi_{rs} (v_r + \frac{1}{2}) [v_s(v_s-1)]^{1/2}$	(182b)
	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s$	$-2\Omega_{rs} \Phi_{rs} (v_s + \frac{1}{2}) [(v_r+1)(v_r+2)]^{1/2}$	(182c)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s$	$-2\Omega_{rs} \Phi_{rs} (v_s + \frac{1}{2}) [v_r(v_r-1)]^{1/2}$	(182d)
$(\hat{Q}\hat{P})_2$	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s+2$	$-(\Omega_{rs}^2 - 1) [(v_r+1)(v_r+2)(v_s+1)(v_s+2)]^{1/2}$	(182e)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s-2$	$-(\Omega_{rs}^2 - 1) [v_r v_s (v_r-1)(v_s-1)]^{1/2}$	(182f)
	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s-2$	$-\Omega_{rs}^2 [v_s(v_s-1)(v_r+1)(v_r+2)]^{1/2}$	(182g)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s+2$	$-\Omega_{rs}^2 [v_r(v_r-1)(v_s+1)(v_s+2)]^{1/2}$	(182h)

Hasonló eljárást lehet követni, ha \hat{n}_α^2 három különböző rezgési kvantumszámban nem-diagonális mátrixelemeit kívánjuk előállítani. Ebben az esetben \hat{n}_α^2 rezgési operátorának eredeti alakja:

$$\begin{aligned} (\hat{Q}\hat{P}) = & q_r^2 p_s \hat{p}_t \left(\frac{\omega_s \omega_t}{\omega_r}\right)^{1/2} - q_r \hat{p}_r \hat{p}_s q_t \left(\frac{\omega_s}{\omega_t}\right) - \\ & - \hat{p}_r q_r q_s \hat{p}_t \left(\frac{\omega_t}{\omega_s}\right) + q_s q_t \hat{p}_r^2 \left(\frac{\omega_r}{\omega_s \omega_t}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (183)$$

A fenti operátort a (181) formákhoz hasonlóan két különböző alakban írhatjuk fel, attól függően, hogy a csak két rezgési kvantumszámban, vagy mindháromban nem-diagonális mátrixelemeket óhajtunk levezetni. Ez a két forma az alábbi:

$$\begin{aligned} (\hat{Q}\hat{P})_3 = & \frac{1}{2}(q_r^2 + \hat{p}_r^2) \left[\hat{p}_s \hat{p}_t \left(\frac{\omega_s \omega_t}{\omega_r}\right)^{1/2} + q_s q_t \left(\frac{\omega_r}{\omega_s \omega_t}\right)^{1/2} \right] - \\ & - \frac{i}{2} \left[\hat{p}_s q_t \left(\frac{\omega_s}{\omega_t}\right)^{1/2} - q_s q_t \left(\frac{\omega_t}{\omega_s}\right)^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (184a)$$

$$\begin{aligned} (\hat{Q}\hat{P})_4 = & \frac{1}{2}(q_r^2 - \hat{p}_r^2) \left[\hat{p}_s \hat{p}_t \left(\frac{\omega_s \omega_t}{\omega_r}\right)^{1/2} - q_s q_t \left(\frac{\omega_r}{\omega_s \omega_t}\right)^{1/2} \right] - \\ & - \frac{1}{2}(2\hat{p}_r q_r + i) \left[\hat{p}_s q_t \left(\frac{\omega_s}{\omega_t}\right)^{1/2} + q_s \hat{p}_t \left(\frac{\omega_t}{\omega_s}\right)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (184b)$$

A $(\hat{Q}\hat{P})_3$ operátor nem-diagonális a v_s és v_t kvantumszámokban, de diagonális v_r -ben, míg a $(\hat{Q}\hat{P})_4$ mindhárom kvantumszámban nem-diagonális. A megfelelő mátrixelemeket a 15. táblázatban adom meg.

15. táblázat

A \hat{n}_α^2 operátor $(\hat{Q}\hat{P})_3$ és $(\hat{Q}\hat{P})_4$ részének nem-diagonális mátrixelemei $\langle v_r, v_s, v_t | (\hat{Q}\hat{P}) | v'_r, v'_s, v'_t \rangle$

	v'_r, v'_s, v'_t	M á t r i x e l e m e k	
$(\hat{Q}\hat{P})_3$	$v'_r=v_r; v'_s=v_s+1; v'_t=v_t-1$	$(2\Phi_{rs}\Phi_{rt}+\Omega_{st})(2v_r+1)[v_t(v_s+1)]^{1/2}-\Omega_{st}[v_t(v_s+1)]^{1/2}$	(185a)
	$v'_r=v_r; v'_s=v_s-1; v'_t=v_t+1$	$(2\Phi_{rs}\Phi_{rt}+\Omega_{st})(2v_r+1)[v_s(v_t+1)]^{1/2}+\Omega_{st}[v_s(v_t+1)]^{1/2}$	(185b)
	$v'_r=v_r; v'_s=v_s+1; v'_t=v_t+1$	$(2\Omega_{rs}\Phi_{rt}-\Phi_{st})(v_r+\frac{1}{2})[(v_s+1)(v_t+1)]^{1/2}-\frac{1}{2}\Omega_{st}[(v_s+1)(v_t+1)]^{1/2}$	(185c)
	$v'_r=v_r; v'_s=v_s-1; v'_t=v_t-1$	$(2\Omega_{rs}\Phi_{rt}-\Phi_{st})(v_r+\frac{1}{2})[v_s v_t]^{1/2}+\frac{1}{2}\Omega_{st}[v_s v_t]^{1/2}$	(185d)
$(\hat{Q}\hat{P})_4$	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s+1; v'_t=v_t-1$	$(\Phi_{st}-\Omega_{rs}\Phi_{rt})[v_t(v_s+1)(v_r+1)(v_r+2)]^{1/2}$	(185e)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s+1; v'_t=v_t-1$	$-\Omega_{st}\Phi_{rt}[v_t(v_s+1)v_r(v_r-1)]^{1/2}$	(185f)
	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s-1; v'_t=v_t+1$	$-\Omega_{rs}\Phi_{rt}[v_s(v_t+1)(v_r+1)(v_r+2)]^{1/2}$	(185g)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s-1; v'_t=v_t+1$	$(\Phi_{st}-\Omega_{rs}\Phi_{rt})[v_s(v_t+1)v_r(v_r-1)]^{1/2}$	(185h)
	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s+1; v'_t=v_t+1$	$-\Omega_{rs}\Phi_{rt}[(v_s+1)(v_t+1)(v_r+1)(v_r+2)]^{1/2}$	(185i)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s+1; v'_t=v_t+1$	$-(\Omega_{st}+\Phi_{rs}\Phi_{rt})[v_r(v_r-1)(v_s+1)(v_t+1)]^{1/2}$	(185j)
	$v'_r=v_r+2; v'_s=v_s-1; v'_t=v_t-1$	$-(\Omega_{st}+\Phi_{rs}\Phi_{rt})[v_s v_t(v_r+1)(v_r+2)]^{1/2}$	(185k)
	$v'_r=v_r-2; v'_s=v_s-1; v'_t=v_t-1$	$-\Phi_{rs}\Phi_{rt}[v_s v_t v_r(v_r-1)]^{1/2}$	(185l)

Tekintve, hogy a Φ hullámszám-tényezők, különösen pedig két Φ szorzata nagyon kicsi, továbbá, hogy a Ω faktorok nem nagyon különböznek az egységtől, a 14. és 15. táblázatban felsorolt mátrixelemek viszonylagos fontosságára nézve becslések tehetők.

Igy megállapítható, hogy a $(\hat{Q}\hat{P})_1$ operátor (182a)→(182d) mátrixelemei, továbbá $(\hat{Q}\hat{P})_2$ (182e) és (182f) mátrixelemei kicsik a $(\hat{Q}\hat{P})_2$ operátor (182g) és (182h) mátrixelemeihez képest.

Hasonlóképpen a $(\hat{Q}\hat{P})_3$ operátor (185c) és (185d) mátrixelemei kicsik a (185a) és (185b) mátrixelemekhez viszonyítva, és $(\hat{Q}\hat{P})_4$ mátrixelemei közül csak (185j) és (185k) jelentősek. Természetesen a relativ fontosságra vonatkozó megállapításokon kívül az adott mátrixelemben szereplő kvantumszámok értéke is döntő. Pl. a 15. táblázatban (185a) közel zérus, ha $v_r=0$, míg a (185b) mátrixelem ilyen esetben is fontos lehet.

A $\hat{\pi}_\alpha^2$ négy különböző rezgési kvantumszámra vonatkozó mátrixelemeit itt nem adom meg, várható fontosságuk a kísérleti spektrumanalizisekben az előbbiekéhez képest elhanyagolható. Tudomásom szerint $\hat{\pi}_\alpha^2$ nem-diagonális, aszimmetrikus pörgettyü mátrixelemeit az irodalomban eddig nem tárgyalták.

4. PERTURBÁLT SPEKTRUMOK ELŐÁLLÍTÁSA SZÁMITÓGÉPPEL

Az eddig megadott összefüggések - és később részletezendő intenzitásformulák - lehetővé teszik, hogy aszimmetrikus pörgettyűk Coriolis-perturbált rezgési-forgási spektrumait digitális számítógéppel előállítsuk. Ezt az eljárást a továbbiakban spektrum-szimulációs módszernek fogom nevezni, noha talán helyesebb lenne szintetikus spektrumokról beszélni.

A számított és kísérletileg észlelt spektrumok összehasonlítása módot ad arra, hogy a Coriolis-perturbációk paramétereire becsléseket tegyünk, például a ζ_{rs}^{α} koefficiens értéktartományait behatároljuk. Annak érdekében, hogy a szimulált és megfigyelt spektrumok különbségeit minimálisra szorítsuk, fontos lehet ismerni a rezgési-forgási energianívók érzékenységét a Coriolis együtthatók kis változásaira. A rezgési-forgási termék perturbációs érzékenységét zárt, vagy fél-analitikus kifejezésekkel is megadhatjuk, amellett, hogy természetesen numerikusan is becsülhetők. Az analitikus vagy fél-analitikus módszer azonban jobb általános tájékoztatást nyújt, és gyorsabb is, mint a numerikus módszer, részleteiről a következő alfejezetben számolok be. A számítógépes spektrum-szimuláció elveit a 4.2 alfejezetben írom le.

4.1 Perturbációs Jacobi mátrixelemek számítása

Két, Coriolis-kölcsönhatásban levő rezgési-forgási term (124) szerinti kifejezéséből a perturbált termék energiájának a ζ_{rs}^z mennyiségek szerinti parciális differenciálhányadosa:

$$\frac{\partial T_{\pm}}{\partial \zeta_{rs}^z} = \pm \frac{2|\alpha|^2}{|\zeta_{rs}^z| \left\{ \delta^2 + 4|\alpha|^2 \right\}^{1/2}} \quad (186)$$

Gyenge perturbációban ($\eta \approx 0$ radián) a (186) Jacobi mátrixelem:

$$\frac{\partial T_{\pm}}{\partial \zeta_{rs}^z} \approx \pm 4A^2 |\zeta_{rs}^z| \Omega_{rs}^2 \delta^{-1} K_a^2, \quad (187)$$

ezzel szemben erős perturbációban ($\eta \approx \pi/4$ radián):

$$\frac{\partial T_{\pm}}{\partial \zeta_{rs}^z} \approx \pm \frac{|\alpha|}{|\zeta_{rs}^z|} = \pm 2A \Omega_{rs} K_a \quad (188)$$

Gyenge perturbációban így a ζ_{rs}^z kis változásai okozta energianívó-eltolódások K_a szerint kvadratikusak, míg erős perturbációban K_a szerint lineáris lefutásuak és ζ_{rs}^z kiindulási értékétől függetlenek.

Noha három, Coriolis-kölcsönhatásban résztvevő rezgési termre a (186) formulához hasonló, zárt alakú Jacobi mátrixelem nem írható fel, megkíséreltem a parciális deriváltak kifejezését ilyen kölcsönhatási sémákra is kiterjeszteni.

Az eljárás alapja KOVÁCS és SINGER módszere [56], e szerzők a (3×3) méretű mátrixok sajátértékeinek tetszés szerinti pontosságu kifejezésére konvergens sorfejtési képleteket adtak meg. Eredményeim itt nem részletezem, azok eredeti közleményemben megtalálhatók (lásd: 11.sz. melléklet 3. pontját). Ismertetni kívánom viszont módszeremet a szóbanforgó Jacobi mátrixelemek fél-analitikus meghatározására, a perturbációs mátrix sajátvektorainak felhasználásával (11.sz. melléklet, 4. pont).

A (122) típusu, de nagyobb perturbációs mátrixok sajátértékeinek megállapítására a (126) transzformációban szereplő sajátvektor mátrix általánosítására van szükség. Ha a sajátvektorokból felépülő mátrixot $\underline{\underline{U}}$ -val jelöljük, míg a perturbált rezgési-forgási termék (tehát a sajátértékek) diagonális mátrixát $\underline{\underline{T}}$ -vel, akkor

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{H}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{U}}^T \underline{\underline{H}} \underline{\underline{U}} \quad , \quad (189)$$

mivel a (126) transzformációhoz hasonlóan (189) is ortogonális transzformációt fejez ki.

A perturbált rezgési-forgási termék Jacobi mátrixát a mátrixdifferenciálás szabálya szerint az alábbi módon kapjuk:

$$\frac{\partial}{\partial \underline{\underline{P}}} (\underline{\underline{T}}) = \frac{\partial}{\partial \underline{\underline{P}}} (\underline{\underline{U}}^{-1}) \underline{\underline{H}} \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{U}}^{-1} \frac{\partial}{\partial \underline{\underline{P}}} (\underline{\underline{H}}) \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{H}} \frac{\partial}{\partial \underline{\underline{P}}} (\underline{\underline{U}}) \quad , \quad (190)$$

ahol a P paraméter jelen esetben a Coriolis ζ_{rs}^α koefficienseket jelenti.

Amennyiben a sajátvektor mátrixelemei a P változására sokkal kevésbé érzékenyek, mint a sajátértékek, (190) egyszerűsíthető:

$$\frac{\partial}{\partial P}(\underline{T}) \approx \underline{U}^{-1} \frac{\partial}{\partial P}(\underline{H}) \underline{U} \quad . \quad (191)$$

A (191) közelítés tulajdonképpen a Hellmann-Feynman tétel mátrixalgebrai alakja [57]. Elméleti munkámban [55] (lásd: 11.sz. mellékletet) kimutattam, hogy Coriolis-Jacobi mátrixelemek előállítására a (191) Hellmann-Feynman alak tovább is egyszerűsíthető, tekintve, hogy a perturbációs mátrixelemek a ζ_{rs}^α koefficiensekben lineárisak. Például a z-tengely szerinti kölcsönhatásokra:

$$\frac{\partial}{\partial \zeta_{rs}^z}(\underline{T}) \approx \text{konst} \cdot \underline{U}^{-1} \underline{M} \underline{U} \quad , \quad (192)$$

ahol \underline{M} olyan mátrix, amely csak zérus, illetőleg +1 és -1 elemeket tartalmaz (feltéve, hogy a \underline{H} Hamilton-mátrixot a korábbiakban leírt rezgési fázistényezők felhasználásával szerkesztjük meg), míg a „konst” arányossági tényező az A , ζ_{rs}^z és K_a mennyiségeket tartalmazza.

Az \underline{M} mátrix az un. permutációs mátrixokhoz [14] hasonló, amennyiben az a szerepe, hogy az \underline{U}^{-1} oszlopait permu-

tálja, illetőleg bizonyos oszlopokat abból kombinál, és az $\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{M}}$ szorzat felépítése során ezeket a kombinációkat permutálja. Azok a sajátvektorok, amelyeket az $\underline{\underline{M}}$ képviselte permutációk nem érintenek, a végső $\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{U}}$ szorzatból hiányzanak, ezért a sajátvektor elemek kombinációi viszonylag egyszerű kifejezésekkel adhatók meg. Ezt az eredményemet már 1974-ben ismertettem (lásd: E-4 az 1.sz. mellékletben). ROWE és WILSON 1975-ben közölt cikkükben [58] szintén foglalkoztak Coriolis-Jacobi mátrixelemek számításával, az $\underline{\underline{M}}$ mátrix formalizmushoz hasonló módszert azonban nem irtak le, továbbá képzetes sajátvektor elemekkel adták meg formuláikat.

Módszerem illusztrálására bemutatom az $\underline{\underline{M}}$ mátrix felhasználását két, z-tengely szerinti Coriolis-kölcsönhatásban lévő rezgési állapotra. Kiindulási alapul a (122) perturbációs mátrix szolgál, amelyet először valóssá teszünk úgy, hogy második oszlopát (-i)-vel, második sorát pedig (+i)-vel szorozzuk. Így (122) szimmetrikus lesz, és a (192) kifejezés a következőképpen alakul:

$$\text{konst.} \cdot \underline{\underline{M}} = 2AK_a \Omega_{rs} \begin{vmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{vmatrix} . \quad (193)$$

Az $\underline{\underline{U}}^{-1} = \underline{\underline{U}}^T$ és $\underline{\underline{U}}$ mátrixokat a (126) transzformációból nyerjük, amelyben most a $\sigma_{\zeta k}$ előjel-tényezőt elhanyagoljuk (ennek ugyanis csak az intenzitás számításában jut szerep).

Így az $\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{M}}$ részsorzat az alábbi alakúvá válik:

$$\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{M}} = \begin{vmatrix} \cos\eta & \sin\eta \\ -\sin\eta & \cos\eta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\eta & \cos\eta \\ \cos\eta & -\sin\eta \end{vmatrix}, \quad (194)$$

míg a teljes $\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{U}}$ szorzat:

$$\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{U}} = \begin{vmatrix} 2\sin\eta\cos\eta & \cos^2\eta - \sin^2\eta \\ \cos^2\eta - \sin^2\eta & -2\sin\eta\cos\eta \end{vmatrix}. \quad (195)$$

Ebből:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{\pm}}{\partial \zeta_{rs}^2} &= \pm 4AK_a \Omega_{rs} \sin\eta\cos\eta = \\ &= \pm 2AK_a \Omega_{rs} \frac{(\Delta_k^2 - \delta^2)^{1/2}}{\Delta_k}, \end{aligned} \quad (196)$$

ami a (128) összefüggésekből következik. Könnyen igazolható, hogy (196) egyenértékű a (186) formával. Belátható az is, hogy a (192) közelítés csak erős Coriolis-perturbációban igazán jó, ugyanis ha $\eta = \pi/4$ radián (elfajult rezgési termek), akkor nem csupán (192) baloldala, de jobboldala is diagonális mátrix.

Kimutattam ezenkívül, hogy a Coriolis-Jacobi mátrixelemek perturbációszámítással is előállíthatók, és az így kapott kifejezés azonos az eltérő uton levezetett formulákkal

(11.sz. melléklet, 6. pont). A perturbációszámítási módszer alapjai megtalálhatók pl. KOVÁCS monográfiájában ([5]: 1.5 Fejezet), vagy WILSON és szerzőtársai könyvében ([6]: 9-9. Fejezet).

Az $\underline{\underline{U}}$ sajátvektor mátrix megváltozása, ha a ζ_{rs}^α koefficiensst kismértékben változtatjuk:

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{U}}_0 + \underline{\underline{U}}_1 = \underline{\underline{U}}_0 \underline{\underline{A}} \quad , \quad (197)$$

és hasonlóképpen a kissé megváltozott Hamilton-mátrix:

$$\underline{\underline{H}} = \underline{\underline{H}}_0 + \underline{\underline{H}}_1 \quad , \quad (198)$$

ahol $\underline{\underline{H}}_0$ tartalmazza ζ_{rs}^α kiinduló értékét, és $\underline{\underline{H}}_1$ felel meg a kis ζ_{rs}^α változásnak.

A fentiek alapján $\underline{\underline{H}}$ sajátértékeit így kapjuk:

$$[\underline{\underline{U}}_0^{-1} \underline{\underline{H}} \underline{\underline{U}}] \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{A}} \underline{\underline{T}} \quad , \quad (199)$$

(vö. a (189) formulával).

A sajátértékekre (termekre) viszont felírható, hogy

$$\underline{\underline{T}}' = \underline{\underline{T}} + \underline{\underline{U}}_0^{-1} \underline{\underline{H}}_1 \underline{\underline{U}}_0 \quad , \quad (200)$$

ahol

$$\underline{T}' = \underline{T}_0 + \underline{T}_1 \approx \underline{T} \quad (201)$$

A (200) összefüggésből:

$$\underline{T}' - \underline{T}_0 \approx \underline{T} - \underline{T}_0 = \underline{U}_0^{-1} \underline{H}_1 \underline{U}_0 \quad (202)$$

amelynek k-adik diagonális eleme:

$$(\underline{T}_1)_k = [\underline{U}_0^{-1} \underline{H}_1 \underline{U}_0]_{kk} = \sum_r \sum_s (\underline{U}_0)_{rk} (\underline{U}_0)_{sk} (\underline{H}_1)_{rs} \quad (203)$$

ahol k általános rezgési index, míg r és s a kölcsönható normálkoordinátákat jelzik.

Ha határértékben $\underline{H}_1 \rightarrow 0$, $\underline{T}_1 \rightarrow 0$, akkor a k-adik rezgési term Coriolis-Jacobi mátrixeleme:

$$\frac{\partial T_k}{\partial H_{rs}} = 2u_{rk} u_{sk} \quad (204)$$

Az R_z típusu Coriolis-kölcsönhatásokban pedig a következőképpen:

$$\frac{\partial T_k}{\partial \zeta_{rs}^z} = 4AK_a \Omega_{rs} u_{rk} u_{sk} \quad (205)$$

ami teljesen egyenértékű a két kölcsönható rezgési nivóra megadott (186), illetőleg (196) kifejezésekkel.

A (192)-höz hasonló összefüggések vezethetők le az x- és y-tengelyek szerinti Coriolis-kölcsönhatásokra is, a

(119), ill. (120) mátrixelemek ζ_{rs}^x ill. ζ_{rs}^y szerinti differenciálásával, és bizonyos egyszerűsítésekkel. Ilyen Jacobi mátrixelemeket konkrét formában is kidolgoztam az izociánsav (HNCO) molekula Coriolis-kölcsönhatásaira (lásd: 67-71 oldalakat a 11.sz. mellékletben).

4.2 Infravörös gázspektrumok forgási szerkezetének számítása

Az 5. fejezetben tárgyalandó méretű molekulák infravörös vagy Raman-szórási spektrumában a forgási finomszerkezet teljes felbontása igen nehéz feladat. Míg a két-, vagy háromatomos molekulák spektrumaiban hullámszámonként kb. 1-1 vonal található, addig az allén, etilén vagy ketén molekula gázspektrumában 1 cm^{-1} intervallumra 2-5 vonal esik, a Q-ágak esetében pedig még ennél is több. A szokványos diszperzív spektrométerek legnagyobb felbontóképessége $0,3-0,15 \text{ cm}^{-1}$ - kísérleti munkámban ilyen berendezéseket használtam -, így az egyedi rezgési-forgási átmenetek önálló észlelése ritkán sikerülhet. Ilyen felbontási szinten több vonal összeolvadásából, átfedéséből részleges konturok jönnek létre, és gyakran részletgazdag finomstrukturák is megfigyelhetők.

A rezgési-forgási vonalak hullámszáma és intenzitása, adott modell keretein belül, egzaktul számítható, és arra is van mód, hogy a tényleges spektrális felbontást a vonalinten-

zítások megfelelő elosztásával szimulálni tudjuk. A perturbált rezgési-forgási spektrumok szimulációja tehát speciális célu sávkonturszámítás. Hazánkban az infravörös aszimmetrikus pörgettyü sávkonturok számításában VARSÁNYI [15] úttörő munkát végzett. Coriolis-perturbált sávkonturok számításával elsőként EDGELL és MOYNIHAN [59], HOSKINS [60], valamint LEVIN és ABRAMOWITZ [61, 62] foglalkoztak. Spektrum-szimulációs módszeremmel [63, 64, 65, 66] legszorosabb kapcsolatban NAKAGAWA és MORINO [36] eljárása áll.

Aszimmetrikus pörgettyükben fellépő Coriolis-perturbációk számítása többféle közelítés szerint történhet, attól függően, hogy a (2) egyenletben megadott hullámfüggvény szorzat komponenseit miképpen választjuk meg, azaz, hogy a perturbációs mátrixot milyen rezgési-forgási hullámfüggvény bázison kívánjuk felállítani. A 16. táblázatban négy modellt tüntettem fel, harmonikus oszcillátor bázisfüggvény komponensekkel.

A 16. táblázatban felsorolt C modellt WILSON [14] dolgozta ki, NAKAGAWA és MORINO [36] pedig a D modellt használta. Saját számításaimat részben az A modell [64], részben a B modell [66] keretein belül végeztem. A 16. táblázat jelzi, hogy sem az A, sem a B modellben nem használunk WANG-szimmetrizált forgási hullámfüggvényeket, ami a mátrixalgebrai számításokat jelentősen egyszerűsíti. Ez belátható abból, hogy pl. a C modellben a (93) és (94) egyenletekben definiált $|J, K^\pm\rangle$ WANG-függvények használata két köl-

16. táblázat

Közelítési modellek aszimmetrikus pörgettyűk Coriolis-perturbációinak leírására

Modell	Forgási bázisfüggvény	Perturbációs bázisfüggvény	Forgási term	Aszimmetria és Coriolis-perturbá- ciók kölcsönhatása
A	$ J, K\rangle$	rezgési, ψ_v	szimmetrikus pörgettyű	-
B	$ J, K\rangle$	rezgési, ψ_v	aszimm. + szimm. pörgettyű	-
C	$ J, K^\pm\rangle$	rezgési-forgási, ψ_{vr}	aszimmetrikus pörgettyű	figyelembe véve
D	$ J, K_a, K_c, \pm\rangle$	rezgési-forgási, ψ_{vr}	aszimmetrikus pörgettyű	figyelembe véve

csönható rezgési állapotra is nyolc különböző perturbációs bázisfüggvényre vezet ([14]: 315. oldal), és így négy különböző Coriolis mátrixelemet kell használni. Pl. a C_{2v} aszimmetrikus pörgettyűben a 12. táblázat oszlopai jelölik, hogy ezek a mátrixelemek milyen forgási szimmetriájú állapotokat kötnek össze. Ezzel szemben az A és B modellben csak két perturbációs bázisfüggvényre van szükség (lásd a (122) mátrixot).

A B modell aszimmetrikus pörgettyű forgási termeket használ fel, így a 2.5 alfejezetben leírt aszimmetria-effektusokat egzaktul figyelembe veszi, tehát valóságos szimulációra az A modellnél alkalmasabb.

A 16. táblázat feltünteti, hogy a B modellben az aszimmetria-effektusok és a Coriolis-perturbációk egymástól független hatások. Ezért a Coriolis-perturbáció csak a rezgési tényezőben jelentkezik, a forgási tényezőt pedig a perturbálatlan aszimmetrikus pörgettyű képviseli. A rezgési-forgási termeket (T_{vr}) ebben a modellben úgy kapjuk, hogy a gerjesztett rezgési állapotokban a Coriolis-perturbált G_v rezgési termhez perturbálatlan aszimmetrikus (ill. szimmetrikus) pörgettyű F_r termeket adunk hozzá. A perturbált rezgési-forgási vonalerősséget ennek megfelelően a perturbált rezgési vonalerősség tényező és a perturbálatlan forgási vonalerősség tényező szorzatából kapjuk. Mindez a spektrumszámítást egyszerűsíti a C, ill. D modellekhez képest.

Ennek az egyszerűsítésnek az az „ára”, hogy a B modell nem képes azokat az effektusokat leírni, amelyek az aszimmetria-perturbációk és a Coriolis-kölcsönhatások összefonódásából erednek. Így a D modell reprodukálja a (101) képletekkel megadott K-dublettek eltérő Coriolis eltolódásait (a dublett termék komponenseinek eltérő WANG szimmetriája van), amire a $|J,K\rangle$ bázisban megszerkesztett B modell nem képes.

A B modellre írt számítógépi program [66] (lásd: 9.sz. mellékletet), romboéderes pörgettyük T_x , ill. T_y translációs szimmetriájú, infravörös aktív rezgési átmenetek forgási szerkezetét számítja ki, az 5. táblázatban összefoglalt kiválasztási szabályok szerint. Így a programot C_{2v} pörgettyük A_1-B_1 , ill. A_1-B_2 ; D_2 pörgettyük $A-B_3$, ill. $A-B_2$, és D_{2h} pörgettyük A_g-B_{3u} , ill. A_g-B_{2u} rezgési átmeneteinek forgási szerkezete szimulálható. A monoklin és triklin szimmetriájú pörgettyük hibridsávjainak, illetőleg egyetlen aszimmetrikus pörgettyű párhuzamos A-típusú rezgési sávjainak forgási strukturáját sem lehet az általam használt [64, 66] programokkal előállítani. A programok z-tengely szerinti Coriolis-perturbációt vesznek figyelembe, azaz C_{2v} pörgettyükben $B_1 \times B_2$; D_{2h} pörgettyükben $B_{2u} \times B_{3u}$, és D_2 pörgettyükben $B_2 \times B_3$ Coriolis-kölcsönhatásokat szimulálnak.

A B modellre írt program [66] az aszimmetrikus pörgettyű forgási termék számítását nem a (100) egyenletben meg-

adott POLO-féle sorfejtés szerint, hanem a (86) merev pörgettyű Hamilton-függvény mátrixelemeiből megszerkesztett WANG-mátrixok numerikus diagonalizálásával végzi.

A (87) egyenletekben definiált együtthatók az I^r leképezésben megadva, a (86) Hamilton-operátor diagonális és nem-diagonális mátrixelemei a következők:

$$\begin{aligned} \langle J, k_a | \hat{H}_{0,2} | J, k_a \rangle &= \frac{1}{2}(B_e + C_e)J(J + 1) + \\ &+ [A_e - \frac{1}{2}(B_e + C_e)]k_a^2, \end{aligned} \quad (206)$$

$$\begin{aligned} \langle J, k_a \mp 2 | \hat{H}_{0,2} | J, k_a \rangle &= \\ &= \frac{1}{4}(B_e - C_e) [(J \pm k_a)(J \mp k_a + 1)(J \pm k_a - 1)(J \mp k_a + 2)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (207)$$

amiről a 8-2. Függelékben felsorolt mátrixelemek alapján könnyen meggyőződhetünk.

A 2.4 alfejezetben bevezetett WANG almátrixok felépítése az alábbi:

$$\begin{array}{l}
 \underline{\underline{E}}^+ : \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 H_{0,0} & \sqrt{2} H_{0,2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 \sqrt{2} H_{0,2} & H_{2,2} & H_{2,4} & 0 & 0 & \dots \\
 0 & H_{2,4} & H_{4,4} & H_{4,6} & 0 & \dots \\
 0 & 0 & H_{4,6} & H_{6,6} & H_{6,8} & \dots \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (208)$$

$$\begin{array}{l}
 \underline{\underline{O}}^+ : \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 H_{1,1} + H_{-1,1} & H_{1,3} & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 H_{1,3} & H_{3,3} & H_{3,5} & 0 & 0 & \dots \\
 0 & H_{3,5} & H_{5,5} & H_{5,7} & 0 & \dots \\
 0 & 0 & H_{5,7} & H_{7,7} & H_{7,9} & \dots \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (209)$$

ahol a $H_{k'_a, k_a} \equiv \langle J, k'_a | \hat{H}_{O,2} | J, k_a \rangle$ mátrixelemek a (206) és (207) formulákból számíthatók. A (208) mátrix egésze jelenti az $\underline{\underline{E}}^+$ almátrixot, míg a szaggatottan jelölt kisebb mátrix az $\underline{\underline{E}}^-$ blokkot. A (209) mátrixban pedig az első diagonális elemekben a +, ill. - kombinációk az $\underline{\underline{O}}^+$, ill. $\underline{\underline{O}}^-$ almátrixokat különböztetik meg.

A 2.5 alfejezetben tárgyalt aszimmetria-effektusok az $\underline{\underline{E}}^+$ és $\underline{\underline{E}}^-$, illetőleg az $\underline{\underline{O}}^+$ és $\underline{\underline{O}}^-$ WANG blokkok sajátértékeinek különbségei, azonos k_a (ill. K_a) értékekre. Közel szim-

metrikus nyújtott pörgettyükben ezek a különbségek a K_a kvantumszám növekedésével gyorsan csökkennek, ezért a B modellben azzal a további egyszerűsítéssel élünk, hogy egy megadott K_a érték után - ez a programban maximálisan 4 - megelégszünk a szimmetrikus pörgettyü közelítéssel.

A különböző ΔJ átmenetek WANG szimmetriákkal megadott forgási kiválasztási szabályait az 5. táblázatból levezethetjük, ha ismerjük a (92), a (93) és a (94) hullámfüggvények transzformációs tulajdonságait a D_2 csoportban. A B modellben ezeket a kiválasztási szabályokat KING, HAINER és CROSS [20, 21] besorolása szerint állapítottuk meg (lásd az 1. ábrát és a IV. táblázatot a 9.sz. mellékletben), amelyek a MULLIKEN [19] által megadott transzformációs sajátságokon alapulnak (lásd a [7]-ben a III. Függelékét). Noha a spektrumok számítása természetesen így is a megfigyelésekkel összhangban, konzisztensen elvégezhető, továbbiakban a HOUGEN által megadott transzformációs tulajdonságokat veszem alapul (lásd a [27] első közleményében a (9) egyenletet). Ezekből kiindulva WATSON közölte a $|J, K^\pm\rangle$ függvények D_2 transzformációs tulajdonságait (lásd a (10) egyenletet [16]-ban), amiből viszont a nyújtott pörgettyük I^r leképezésében a J , K_a és K_c kvantumszámok paritása és a WANG szimmetriák között az alábbi korreláció vezethető le:

$$J \text{ páros értékeire: } ee-E^+, eo-E^-, oo-O^+, oe-O^-$$

$$J \text{ páratlan értékeire: } eo-E^+, ee-E^-, oe-O^+, oo-O^-$$

E korrelációk és az 5. táblázat alapján az I^r leképezésben érvényes forgási kiválasztási szabályokat a 17. táblázatban foglalom össze.

A rezgési-forgási vonalak hullámszámát a B modellben a ΔF_r forgási termkülönbségek és a Coriolis-perturbációt figyelembe vevő rezgési termkülönbségek összegéből kapjuk. Az eljárás magyarázatára hasznos fogalom az „effektív alág-origó”. Ennek értelmezése a következő.

Két kölcsönható rezgési állapotra a Coriolis-perturbált alág-origókat (129) és (130) adja meg. Ha a (123)-ban szereplő négyzetgyököt gyenge perturbációra ($4|\alpha|^2 \ll \delta^2$) binomiális sorba fejtjük:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\delta^2 + 4|\alpha|^2)^{1/2} &= \frac{\delta}{2} \left(1 + \frac{4|\alpha|^2}{\delta^2}\right)^{1/2} = \\ &= \frac{\delta}{2} \left(1 + \frac{2|\alpha|^2}{\delta^2} - \frac{2|\alpha|^4}{\delta^4} + \frac{4|\alpha|^6}{\delta^6} - \dots\right) \approx \\ &\approx \frac{\delta}{2} + \frac{|\alpha|^2}{\delta} \quad , \end{aligned} \quad (210)$$

akkor (129) és (130) az alábbi módon írható fel, a rezgési koordinátákat s, ill. t indexszel jelölve:

$$\begin{aligned} v_{\text{O}}^{r,p(+)} &\approx v_{\text{S}}^{\text{O}} + (1 \pm 2K_a'') (A - \bar{B}) + \frac{|\alpha|^2}{\delta} \\ v_{\text{O}}^{r,p(-)} &\approx v_{\text{t}}^{\text{O}} + (1 \pm 2K_a'') (A - \bar{B}) - \frac{|\alpha|^2}{\delta} \quad , \end{aligned} \quad (211)$$

17. táblázat

WANG-szimmetriákkal megadott forgási kiválasztási szabályok

	$\Delta J = +1$ (R-ág)	$\Delta J = 0$ (Q-ág)	$\Delta J = -1$ (P-ág)
Rezgési alapállapotú szimmetriák	$E^+ \quad E^- \quad O^+ \quad O^-$	$E^+ \quad E^- \quad O^+ \quad O^-$	$E^+ \quad E^- \quad O^+ \quad O^-$
Forgási átmenet típusa	Gerjesztett rezgési állapotú forgási szimmetriák		
$T_a (p_a \neq 0)$	$E^+ \quad E^- \quad O^+ \quad O^-$	$E^- \quad E^+ \quad O^- \quad O^+$	$E^+ \quad E^- \quad O^+ \quad O^-$
$T_b (p_b \neq 0)$	$O^- \quad O^+ \quad E^- \quad E^+$	$O^+ \quad O^- \quad E^+ \quad E^-$	$O^- \quad O^+ \quad E^- \quad E^+$
$T_c (p_c \neq 0)$	$O^+ \quad O^- \quad E^+ \quad E^-$	$O^- \quad O^+ \quad E^- \quad E^+$	$O^+ \quad O^- \quad E^+ \quad E^-$

ahol $\delta = v_s^0 - v_t^0$.

Mivel (211) jobboldalán az első két tag a perturbálatlan alág-origókat adja meg, ha (106)-ban a $(K_a'')^2$ koefficiensét elhanyagoljuk, a (211) összefüggések alapján az alábbi effektív alág-origók definiálhatók:

$$\begin{aligned} v_+^{\text{eff}}(K_a) &= v_s^0(K_a) + \frac{|\alpha|^2}{\delta} \\ v_-^{\text{eff}}(K_a) &= v_t^0(K_a) - \frac{|\alpha|^2}{\delta} \end{aligned} \quad (212)$$

ahol $v_s^0(K_a)$ és $v_t^0(K_a)$ a perturbálatlan alág-origók.

A (212) összefüggésekbe a rezgési sávorigókat behelyettesítve, a kapott mennyiségeket - bizonyos önkényvel - továbbra is alág-origóknak nevezhetjük. Ily módon a jelen munkában az „effektív alág-origók” definíciója:

$$\begin{aligned} v_+^{\text{eff}}(K_a) &= v_s^0 + \frac{|\alpha|^2}{\delta} = T_+ - F(J, K_a) \\ v_-^{\text{eff}}(K_a) &= v_t^0 - \frac{|\alpha|^2}{\delta} = T_- - F(J, K_a) \end{aligned} \quad (213)$$

(A (213) egyenletek voltaképpen a Coriolis-perturbált ΔG_v rezgési termkülönbségeket adják meg.)

A perturbált r-, ill. p-típusú $Q(\Delta J=0)$ alágak hullám-számát a következőképpen számíthatjuk ki:

$$r_{Q_{\pm}} = v_{\pm}^{\text{eff}}(K_a''+1) + \Delta F_r(J, K_a, K_c) \quad (214)$$

$$p_{Q_{\pm}} = v_{\pm}^{\text{eff}}(K''-1) + \Delta F_p(J, K_a, K_c) ,$$

ahol aszimmetrikus pörgettyű termkülönbségeket tüntettem fel, de az összefüggések szimmetrikus pörgettyű termkülönbségeket is tartalmazhatnak.

A (213)-ból beláthatóan az „effektív alág-origók” összege a kölcsönható rezgési állapotokon át, a perturbációtól független:

$$v_{+}^{\text{eff}}(K_a) + v_{-}^{\text{eff}}(K_a) = v_s^0 + v_t^0 . \quad (215)$$

A (215)-höz hasonló összegek tetszés szerinti méretű perturbációs mátrixra megadhatók, és azt a tényt fejezik ki, hogy a B modell keretein belül a Coriolis eltolódások összege zérus:

$$\sum_i \{ [T_i^* - F(J, K)] - v_i^0 \} = 0 , \quad (216)$$

ahol az i index a kölcsönható állapotokra vonatkozik, és T_i^* a perturbált rezgési-forgási term.

Ha az egzaktul számított ΔF_r forgási hullámszámokkal a megfigyelt r -, ill. p -tipusu Q -ágak hullámszámait korri-

gáljuk, akkor a „kísérleti” $v_{\pm}^{\text{eff}}(K'_a)$ mennyiségeket kapjuk. Ezeket a (216) összegekben fel lehet arra használni, hogy valamely nehezen megfigyelhető rezgési átmenet perturbált rezgési-forgási termjeinek eltolódásait megjósoljuk.

A rezgési-forgási vonalak intenzitását az alábbi összefüggésből számíthatjuk ki:

$$\int_{A \rightarrow B} \alpha(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{3hc} \left[\frac{N_A}{g_A} - \frac{N_B}{g_B} \right] \nu_{A^B S_A^B}^B, \quad (217)$$

ahol $\alpha(\nu)$ a ν frekvencián vett optikai sűrűség (az integrált az $A \rightarrow B$ átmenet vonalprofilja mentén kell kiszámítani), a szögletes zárójelben a két rezgési-forgási állapot benépesülésének különbsége áll, ν_{A^B} az átmenet frekvenciája, és S_A^B a rezgési-forgási vonalerősség.

Ha az indukált emissziót elhanyagoljuk, viszont figyelembe vesszük, hogy a rezgési-forgási termkülönbségek jóval nagyobbak, mint kT , akkor (217) egyszerűsíthető:

$$\int_{A \rightarrow B} \alpha(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N}{Q} \exp\left\{-\frac{T_{\nu r, A}}{kT}\right\} \nu_{A^B S_A^B}^B, \quad (218)$$

ahol N az összes molekulák száma egységnyi térfogatban, Q a rezgési-forgási állapotfüggvény, míg az exponenciális tag a megfelelő, A állapotbeli Boltzmann-tényező.

Spektrum-szimulációs célokra a $8\pi^3 N/3hcQ$ tényezőt elhanyagolhatjuk, mivel az átmenetek abszolút intenzitása nem

érdekel bennünket. Ezért figyelmünket csak a rezgési-forgási vonalerősségre kell fordítanunk.

Az elektron alapállapotú molekulának az A→B rezgési-forgási állapotok közötti átmenetekre vonatkozó vonalerősséget tényezőkre bonthatjuk fel:

$$S_A^B = S_{v''}^{v'} S_{ns''}^{ns'} S_{J''K''K''}^{J'K'K'} \quad , \quad (219)$$

ahol $S_{v''}^{v'}$ a rezgési vonalerősség, $S_{ns''}^{ns'}$ a magok spinjéből eredő statisztikus súly, míg az utolsó tényező az aszimmetrikus pörgettyű forgási vonalerősség tényezője.

A szimmetrikus pörgettyű közelítésben tárgyaltuk már, hogy a vonalintenzitás a rezgési-forgási átmeneti momentum négyzetével arányos (lásd: (131), ill. (134) és (135) képleteket). A B modellre írt számítógépi program egzaktul számítja ki a forgási vonalerősségeket, és módot nyújt az $S_{ns''}^{ns'}$ statisztikus súlyok felhasználására is.

Szimmetrikus pörgettyűkben, ha sem Stark, sem Zeeman effektust nem kell figyelembe venni, az S_A^B vonalerősséget az alábbi módon írhatjuk fel:

$$S_A^B = |\langle v'' | \hat{p}_\alpha | v' \rangle|^2 \sum_{r''} \sum_{r'} 3 |\langle r'' | \lambda_{\alpha i} | r' \rangle|^2 \quad , \quad (220)$$

ahol $\alpha = x, y$ vagy z ; míg $i = X, Y$ vagy Z térben rögzített koordinátarendszer-beli komponens, r' és r'' pedig általános

jelölései a J , k és m kvantumszámoknak. A $\lambda_{\alpha i}$ iránykoszinusz elemeket a (4) transzformáció adja meg.

A (220)-ban található iránykoszinusz mátrixelemet a következőképpen bonthatjuk fel:

$$\langle r'' | \lambda_{\alpha i} | r' \rangle = \langle J'', m'' | |\lambda_i| | J', m' \rangle \langle J'', k'' | |\lambda_\alpha| | J', k' \rangle, \quad (221)$$

ahol a kettős zárójelekkel a „redukált”, tehát nem valódi mátrixelemeket szokás jelölni tenzoralképzési szimbólummal ([11]: 107§). Ennek a felbontásnak az az előnye, hogy (221) első mátrixeleme bármilyen intramolekuláris perturbációtól független lévén, az elfajult m kvantumszámokon át összegezhető, és így (220)-ban kiemelhető tényezőre vezet:

$$\sum_{m''} \sum_{m'} 3 |\langle J'', m'' | |\lambda_i| | J', m' \rangle|^2. \quad (222)$$

A (221) második mátrixelemének, ill. a (222) összegnek értékeit a 18. táblázatban sorolom fel. Az iránykoszinusz elemek viszonylagos fázisa azonos a (131) átmeneti momentumban alkalmazottal.

Aszimmetrikus pörgettyűkre a (221) mátrixelemeket a (95)-ben definiált $|J, K_a, K_c, \pm\rangle$ bázisban kell előállítani. E célból első lépésben az iránykoszinusz mátrixot a $|J, K^\pm\rangle$ bázisra transzformáljuk. Ezt ugyanannak a lineáris kombinációnak a segítségével érjük el, amellyel a $|J, K^\pm\rangle$ függvényeket állítjuk elő a $|J, k\rangle$ függvényekből. Jelöljük a megfelelő transzformációs mátrixot X -szel:

18. táblázat

Redukált iránykoszinusz mátrixelemek $|J, k, m\rangle$ bázisban

M á t r i x e l e m	$J' - J = +1$	$J' - J = 0$	$J' - J = -1$
$3 \sum_{m''} \sum_{m'} \langle J, m'' \lambda_i J', m' \rangle ^2$	$(J+1)^{-1}$	$(2J+1)[J(J+1)]^{-1}$	J^{-1}
$\langle J, k \lambda_z J', k \rangle$	$+ [(J+1)^2 - k^2]^{1/2}$	$+k$	$+ [J^2 - k^2]^{1/2}$
$\langle J, k \lambda_x J', k \pm 1 \rangle$	$\mp \frac{1}{2} [(J \pm k + 1)(J \pm k + 2)]^{1/2}$	$\frac{1}{2} [J(J+1) - k(k \pm 1)]^{1/2}$	$\frac{1}{2} [(J \mp k)(J \mp k - 1)]^{1/2}$
$\langle J, k \lambda_y J', k \pm 1 \rangle$	$+ \frac{i}{2} [(J \pm k + 1)(J \pm k + 2)]^{1/2}$	$\pm \frac{i}{2} [J(J+1) - k(k \pm 1)]^{1/2}$	$- \frac{i}{2} [(J \mp k)(J \mp k - 1)]^{1/2}$

$$\tilde{X}_{\approx 0,2}^T H_{\approx 0,2} X_{\approx} = \tilde{E}_{\approx}^+ + \tilde{E}_{\approx}^- + \tilde{Q}_{\approx}^+ + \tilde{Q}_{\approx}^- , \quad (223)$$

ahol $H_{\approx 0,2}$ a merev szimmetrikus pörgettyű Hamilton-mátrixa. Az X_{\approx} mátrixszal szimbolizált transzformáció a J és m kvantumszámoktól független, ezért (221)-ben csupán a $\langle J'', k'' | | \lambda_{\alpha} | | J', k' \rangle$ elemekből alkotott mátrixot kell transzformálnunk:

$$\lambda_{\approx \alpha}^S = \tilde{X}_{\approx}^T \lambda_{\approx \alpha} X_{\approx} , \quad (224)$$

ahol $\lambda_{\approx \alpha}^S$ a $|J, K^{\pm}\rangle$ bázisban szerkesztett redukált elemekből álló mátrixot jelöli, amely a WANG szimmetriák szerint blokkokra bomlik fel.

A WANG-szimmetrizált aszimmetrikus pörgettyű bázisra egy további transzformációval térhetünk át:

$$\lambda_{\approx \alpha}^A = T_{\approx 2}^T \lambda_{\approx \alpha}^S T_{\approx 1} , \quad (225)$$

ahol az A felső index jelzi, hogy aszimmetrikus pörgettyű bázisfüggvényeket használunk. A (225) transzformációban a $T_{\approx 1}$, ill. $T_{\approx 2}$ mátrixok az alap-, ill. gerjesztett rezgési állapotú WANG-blokkok sajátvektoraiból épülnek fel, amelyeket az $\tilde{E}_{\approx}^{\pm}$, és $\tilde{Q}_{\approx}^{\pm}$ mátrixok numerikus diagonalizációjában kapunk. A $\lambda_{\approx \alpha}^A$ WANG-blokkok típusát (a , b vagy c) az I^F leképezésben a 17. táblázatból állapíthatjuk meg.

A perturbált aszimmetrikus pörgettyű rezgési-forgási vonalerősségét két kölcsönható $|r\rangle$ és $|s\rangle$ rezgési állapot-ra az alábbi módon kapjuk:

$$S_A^B = S_{ns''}^{ns'} \sum_{m''} \sum_{m'} 3 |\langle J'', m'' | |\lambda_i| | J', m' \rangle|^2 \cdot \left| \left(\begin{array}{l} \langle \psi_0 | \hat{p}_\alpha | \psi_r \rangle \langle J'', k_a'', k_c'', \pm | |\lambda_{\alpha,r}^A| | J', k_a', k_c', \pm \rangle \\ \langle \psi_0 | \hat{p}_\beta | \psi_s \rangle \langle J'', k_a'', k_c'', \pm | |\lambda_{\beta,s}^A| | J', k_a', k_c', \pm \rangle \end{array} \right)_{r'', r'} \right|_{\approx U}^2 \quad (226)$$

ahol $\lambda_{\alpha,r}^A$ és $\lambda_{\beta,s}^A$ a megfelelő gerjesztett rezgési állapotokra vonatkozó \mathbb{T}_2 mátrixokkal transzformált iránykoszinusz mátrixelemeket jelöli a \hat{p}_α , ill. \hat{p}_β dipólusmomentum-operátor komponensekkel egyező szimetriájú forgási átmenetekre. Az \underline{U} nem a (133) transzformáció 2×2 méretű mátrixa, hanem a $|J, k_a, k_c, \pm\rangle$ bázisban megszerkesztett perturbációs mátrix sajátvektoraiból épül fel. Így méretei a Coriolis-csatolt WANG-blokkok (lásd pl.: 12. táblázatot) méreteinek megfelelően alakulnak.

A (226)-ban kijelölt forgási vonalerősség (r'', r') mátrixelem magában foglalja azokat a forgási átmeneteket is, amelyek perturbálatlan esetben szimmetria-tiltottak. Más szóval a D modell [36] alkalmas arra, hogy ne csupán az 5. táblázatban megadott átmeneteket számítsuk ki, hanem minden, a 7. táblázatban megjelölt rezgési-forgási átmenetet is.

Tekintettel arra, hogy a B modellben a perturbációs mátrixot szimmetrikus pörgettyű bázisban szerkesztjük meg, a perturbált S_A^B vonalerősségek számítása a (226) formulánál egyszerűbben történik. Az egyszerűsítés abban áll, hogy - mint már korábban említettem - a Coriolis-perturbációt csak a rezgési $S_V^{V'}$ vonalerősség tényezőben vesszük figyelembe. Ehhez a (226)-ban levő \underline{U} mátrix helyett a $|J, K_a\rangle$ bázisban felállított perturbációs mátrix lényegesen kisebb méretű sajátvektoraira van szükség.

A perturbált rezgési átmenetek vonalerősségének számításában, a merőleges rezgések $\Delta K_a = +1$ és -1 alágaira a sajátvektor-elemek előjelkombinációi különbözők. Két kölcsönható rezgési állapotra ezt a (134) és (135) képletekből, ill. magából a (133) transzformációból láthatjuk be. Több, mint két kölcsönható rezgési állapotra a perturbált rezgési átmeneti momentumot (133) analógiájára így kapjuk:

$$M_i^p(K'_a) = \sum_j \sigma_j^{r,p} u_{ji}(K'_a) M_j^o \quad , \quad (227)$$

ahol az összegzés a kölcsönható rezgési állapotok szerint történik, $\sigma_j^{r,p}$ a j-edik rezgési sávra az r-, ill. p-típusú átmenetben érvényes sajátvektorelem-előjel, u_{ji} az i-edik sajátvektor j-edik eleme, amely K'_a függvénye, és M_j^o a perturbálatlan rezgési átmeneti momentum:

$$M_j^o = \langle v_j=0 | \hat{p}_\alpha | v_j=1 \rangle \quad . \quad (228)$$

Az M_j^0 momentumok relativ előjelének és nagyságának, továbbá a perturbációs mátrixban szereplő Coriolis állandók előjelének megfelelő megválasztásával az intenzitás perturbáció jellege megállapítható (lásd (134), (135) és (136) egyenleteket). Itt kell megjegyezzük, hogy a Coriolis $\zeta_{r,s}^\alpha$ együtthatók *abszolút előjele* megállapodás kérdése ([1]:129-130. old.), ezért az intenzitás perturbációk szimulációja szempontjából csupán a rezgési koordináták definíciójától függő *relativ előjel* jön számításba.

A szimulációs programok technikai részletei a 8. és 9. sz. mellékletben találhatóak meg.

5. KÖZEL SZIMMETRIKUS PÖRGETTYŰK SPEKTRUMAINAK VIZSGÁLATA

Kísérleti vizsgálataimban a közel szimmetrikus pörgettyűk egy speciális csoportjával foglalkoztam. Az itt tárgyalásra kerülő három molekula, a ketén, az etilén és az allén, öt-, hat-, ill. hétatomos szerves molekula. Közös jellemzőjük, hogy a nyújtott szimmetrikus pörgettyű határesethez közel vannak, szerkezeti felépítésük pedig olyan, hogy lineáris „gerincüket” szén-, ill. oxigénmagok alkotják, amelyen kívül csupán protonok találhatóak. Emiatt e molekulák A forgási állandója lényegesen nagyobb mint a $B \approx C$ állandók.

További fontos következmény, hogy a protonok kis tömege folytán rezgési amplitudóik viszonylag nagyok, és normál-

rezgéseik számmetriája erős Coriolis csatolást tesz lehetővé. E szerkezeti és dinamikai vonások spektroszkópiailag abban jelentkeznek, hogy az infravörös és Raman-szórású gázspektrumok K-szerkezete jellegzetes Coriolis effektusokat mutat. Igen érdekes továbbá a permanens elektromos dipólusmomentummal bíró keténmolekula tiszta forgási spektruma is, amely egy másfajta forgási effektus; a centrifugális torzulás, nyulás analízisére ad alkalmat. A kísérletileg meghatározott $\zeta_{r,s}^\alpha$ együtthatók és a centrifugális torzulási koefficiensek pedig a harmonikus rezgési potenciál-függvény pontosabb meghatározásában használhatók fel.

5.1 A D_2CCCH_2 molekula merőleges infravörös sávjainak analízise

Az allénmolekula pontcsoport szimmetriája a teljesen szimmetrikus izotóphelyettesített változatokban D_{2d} . Így az allén (C_3H_4) szimmetrikus pörgettyű, amelynek normálrezgései a következőképpen oszlanak meg a D_{2d} csoport irreducibilis ábrázolásai között:

$$\Gamma(q) = 3A_1 + B_1 + 3B_2 + 4E \quad . \quad (229)$$

Ha az allént csak az egyik szénmagon deuteráljuk, a C_{2v} szimmetriájú 1,1- D_2 -allént, D_2CCCH_2 kapjuk. Ez aszimmetrikus pörgettyű, C_{2v} szimmetriájú, és igen közel esik a nyújtott

szimmetrikus pörgettyű határhoz: $\kappa = -0,955$. A D_2CCCH_2 B_1 és B_2 szimmetriájú rezgési átmenetei a teljesen szimmetrikus izotóp (229)-ben jelzett kétszeresen elfajult rezgéseiből származnak:

$$4E \rightarrow 4B_1 + 4B_2 \quad . \quad (230)$$

Infravörös spektroszkópiai vizsgálatainkban a D_2CCCH_2 molekula B_1 és B_2 rezgései közötti, z-tengely szerinti Coriolis-kölcsönhatásait tanulmányoztuk: $B_1 \times B_2 = \Gamma(J_z) = A_2$ [67]. Munkánkat megelőzően az allénspektrumokat már többen is vizsgálták. OVEREND és CRAWFORD [68] az allén- H_4 és az allén- D_4 ν_9 és ν_{10} E szimmetriájú rezgési komponensei közötti Coriolis-kölcsönhatásokat analizálta. BRODERSEN és RICHARDSON [69] az allén- H_4 A_1 szimmetriájú ν_1 , ν_2 és ν_3 , továbbá az elfajult ν_8 rezgések első gerjesztett állapotait involváló rezgési-forgási Raman-szórásai sávokat vizsgálta. MILLS és DUNCAN [70] korrigálta a D_{2d} pörgettyűkre addig érvényesnek hitt lineáris Coriolis összeget (lásd: 16.sz. mellékletben a III. alfejezet E pontját), és a helyesbitett összegszabályt használva megismételte a D_{2d} izotópok merőleges infravörös sávjainak analizisét. MILLS, SMITH és DUNCAN [71] részletes, helyes elemzését adták az E komponenseket összekötő Coriolis-kölcsönhatásoknak.

Az 1,1- D_2 -allén izotóp infravörös spektrumát korábban SCHULER és FLETCHER [72], majd EATON és THOMPSON [73] analizálta. A D_2CCCH_2 molekulában a b főtehetetlenségi tengely a H_2CCC síkra, a c főtehetetlenségi tengely pedig a D_2CCC síkra merőleges.

Munkánkban [67] (lásd: 2.sz. mellékletet) az xyz molekulához kötött tengelyrendszert úgy orientáltuk, hogy a D_{2d} allénizotópokban az E szimmetriájú q_8, q_9, q_{10} és q_{11} normálkoordináták (ill. lineáris kombinációikból alkotott szimmetriakoordináták) a komponensei a C_{2v} szimmetriájú D_2CCCH_2 molekula B_1 szpeciesz-beli q_8, q_9, q_{10} és q_{11} normálkoordinátáival, míg a b komponensek a B_2 szimmetriájú q_{12}, q_{13}, q_{14} és q_{15} normálkoordinátákkal korrelálnak.

A D_{2d} és C_{2v} pontcsoportokban a transzformációs tulajdonságok így:

$$\Gamma(q_{ia}, q_{ib}) = \Gamma(q_{B_1}, q_{B_2}) = \Gamma(T_x, T_y) \quad . \quad (231)$$

A $B_1 \times B_2$ Coriolis-perturbációs mátrixban és a (131) átmeneti momentum kifejezésében alkalmazott viszonylagos rezgési fázisok abszolút értékben megegyeznek a 13. táblázatban megadottakkal. A B_1 szimmetriájú rezgési átmenetek C típusu rezgési-forgási sávokhoz, a B_2 szimmetriájúak pedig B típusu sávokhoz vezetnek (ez a választás ellentétes a [71]-ben alkalmazottal, a jelen értekezés 8. táblázata azonban nem tartalmaz e választásra vonatkozó megkötést).

Az 1,1- D_2 allénmolekulán végzett kutatásaink fő célkitűzése a harmonikus rezgési potenciálfüggvény meghatározása volt az E szimmetriájú rezgési koordináták szerint. Tekintettel arra, hogy ennek az értekezésnek a rezgési-forgási kölcsönhatások analízise a tárgya, a harmonikus erőállandók számítására nem térek ki, az eredeti munkában [67] a részletek megtalálhatók (lásd: 2.sz. mellékletet). Röviden összefoglalnám azonban vizsgálataink alapvonásait.

Az E szimmetriájú koordináták szerinti erőállandók számításában kiindulási adatok gyanánt felhasználtuk az allén- H_4 , allén- D_4 és a D_2CCCH_2 molekula anharmonicitásra durván korrigált alaprezgési hullámszámait, továbbá a D_{2d} izotópok tiz kísérletileg meghatározott, z-tengely szerinti Coriolis együtthatóit [71]. Az E szpecieszben csupán egyetlen megszorítással élünk: az S_8 és S_{11} szimmetriakoordináták szerinti $F_{8,11}$ erőállandót zérusnak tekintettük. Az E szimmetriájú koordinátákból előállított normálkoordináta konstrukciók nem csupán a kísérletileg megállapított alaphullámszámokat és a kiindulási tiz, szimmetrikus pörgettyü Coriolis együtthatót reprodukálták, hanem becslést nyújtottak a D_2CCCH_2 molekula $B_1 \times B_2$ Coriolis koefficienseire is.

A normálkoordináta analízisből kapott Coriolis együtthatókat a 19. táblázat tartalmazza.

A q_8 és q_{12} (CH, ill. CD vegyérték-rezgések) hullámszáma a többiekétől erősen különbözik, ezért jó közelítésben a 19. táblázat első sorát és oszlopát elhanyagolhatjuk. Mivel q_{11} és q_{15} gyakorlatilag CCC vázdeformációs rezgések, így ezek is különválaszthatók. Eszerint az eredetileg tizenhat Coriolis együtthatóból csak ötöt érdemes szimulációs számításokban figyelembe venni, ezeket a 19. táblázatban bekerekeztem.

A fenti kölcsönhatásokat a 16. táblázatban jelzett A modell szerint felépített 4×4 , ill. 2×2 perturbációs mát-

19. táblázat

A $B_1 \times B_2$ Coriolis együtthatók számított értéke a D_2CCCH_2 molekulára [67]

		B_2			
		q_{12}	q_{13}	q_{14}	q_{15}
B_1	q_8	+0,006	+0,813	+0,066	+0,125
	q_9	-0,008	+0,529	-0,293	-0,340
	q_{10}	+0,820	-0,112	+0,538	+0,152
	q_{11}	+0,192	+0,191	-0,428	+0,767

rixok felhasználásával szimuláltuk - a 19. táblázat bekere-
tezett részeinek megfelelően. A (122) mátrixhoz hasonló per-
turbációs mátrixok sajátértékei alapján elvégeztük a ν_9
($\approx CH_2$ kaszálórezgés), ν_{10} ($\approx CD_2$ bólogatórezgés) és a ν_{13}
($\approx CH_2$ bólogatórezgés) r-, és p-típusú Q ágainak hozzárende-
lését a K_a kvantumszám rezgési alapállapotú értékeihez.

A ν_{14} ($\approx CD_2$ kaszálórezgés) igen kis intenzitású, ezért for-
gási szerkezetére nincsenek megfigyelések, a perturbációs
mátrix sajátértékeiből azonban a K-szerkezet megjósolható.

Ha a 19. táblázatban megadott Coriolis együtthatók abszolút előjelét használjuk (amelyekre nézve a normálkoordináták előjel-konvenciója a döntő), az intenzitáseffektusok alapján a perturbációs mátrix sajátvektorelemeiből a (227) képlet segítségével becslést tehetünk a perturbálatlan rezgési átmeneti momentumok relatív előjelére és nagyságára:

$$M_9^0 : \pm iM_{13}^0 : \pm iM_{14}^0 : M_{10}^0 \approx +1,5 : -10,1 : +0,8 : -7,4 \quad .$$

(232)

A (232) becslés alapfeltételezése az, hogy a domináns $q_9 \times q_{13}$ Coriolis-kölcsönhatás (136)-szerinti előjele (a perturbáció jellege) negatív. Így ugyanis - ha $\zeta_{9,13}^Z > 0$, mint a 19. táblázatban - az $M_9^0(\pm iM_{13}^0)$ szorzat negatív kell legyen. Ez az alapfeltételezés az allén- H_4 intenzitásperturbációinak vizsgálata [71] alapján jogosult.

A D_2CCCH_2 Coriolis-perturbációit a (232)-ben tett becsléssel mind a rezgési-forgási termék, mind pedig az intenzitások szempontjából kielégítően tudtuk szimulálni. Mivel ezeket az eredményeket mintegy a D_{2d} izotópok infravörös spektrumaiból „extrapolálva” kaptuk a C_{2v} szimmetriájú D_2CCCH_2 molekulára, jogos feltételezés, hogy az E szimmetriájú erőállandók fizikai jelentőséggel bírnak.

Munkánk közzlése óta több olyan közlemény jelent meg, amelyek normálkoordináta analízisünk eredményeire támaszkodtak és azt megerősítették, pl.: [74], [75], [76], [77].

5.2 Az etilénmolekula ν_6 és ν_8 rezgési-forgási Raman-szórási sávjainak forgási analizise

Az etilén egyszerű felépítésű, nagy szimmetriájú molekula, ezért infravörös és Raman-szórási spektrumait számosan vizsgálták. A D_{2h} szimmetriájú etilénizotópokban csoportelméletileg lehetséges Coriolis-kölcsönhatásokat a 11. táblázat alapján jelölhetjük ki. Megfigyelésükre részben az infravörös, részben a Raman-szórási spektrum alkalmas, tekintettel a molekulán belüli inverzió szimmetriaelemének jelenlétére.

A WANG-szimmetriák alapján a legújabb keletű irodalomban HILLS, FOSTER és JONES [78] adták meg az aszimmetrikus pörgettyük rezgési-forgási, Raman-aktív átmeneteinek forgási kiválasztási szabályait. Ezek az 5. táblázattal összhangban vannak. Így a T_a polarizációju forgási átmenetekre $\Delta K_a = \pm 2$, míg a T_b és T_c polarizációjuakra $\Delta K_a = \pm 1$. A K_a, K_c paritások és a polarizálhatósági tenzor a, b és c komponenseinek felhasználásával ugyanezeket a kiválasztási szabályokat a 20. táblázatban foglaltam össze (lásd: az 5. táblázatot [78]-ban).

Az etilénmolekula Raman-szórási spektrumával vizsgálatunk [80] előtt FELDMAN és munkatársai [79] foglalkoztak. A teljesen szimmetrikus ν_1 és ν_3 , továbbá a B_{1g} szpecieszbe tartozó ν_5 rezgési sávok forgási szerkezetét analizálták, de helytelen kiválasztási szabályok szerint [81].

Saját vizsgálatainkban (lásd: 10.sz. mellékletet) az etilén- H_4 egy R_a típusu Coriolis-kölcsönhatását tanulmányoz-

20. táblázat

Forgási kiválasztási szabályok aszimmetrikus pörgettyük
rezgési-forgási Raman-szórási sávjaira

Alapállapot K_a, K_c paritása	Gerjesztett rezgési állapotok K_a, K_c paritása			
ee	ee	eo	oo	oe
eo	eo	ee	oe	oo
oo	oo	oe	ee	eo
oe	oe	oo	eo	ee
α komponensek	α_{aa}, α_{bb} α_{cc}	α_{bc}	α_{ac}	α_{ab}

tuk, amely a ν_6 és ν_8 alaprezgési sávok forgási szerkezeté-
kell megnyilvánuljon.

Közleményünkben [80] CRAWFORD és munkatársai [82] szim-
metriabesorolását használtuk (lásd ugyancsak SMITH és MILLS
cikkét [83]), amelyben $\Gamma(T_x) = B_{1u}$, $\Gamma(T_y) = B_{2u}$ és $\Gamma(T_z) = B_{3u}$.
A jelen disszertációb 10. táblázata HERZBERG konvencióját köve-
ti (lásd: 14. táblázatot [3]-ban), miszerint ν_6 B_{3g} , míg ν_8
 B_{2g} szimmetriájú. A közöttük fellépő Coriolis-kölcsönhatás
 $B_{2g} \times B_{3g} = B_{1g} = \Gamma(R_z)$, a 10. és 11. táblázatnak megfelelően.

E Raman-szórás sávokban a 20. táblázat gési-forgási átmenetekben paritást váltó $\Gamma(\alpha_{ac}) = B_{3g}$, így $\Delta K_a = \pm 1$, tehát a v_6 kezete a sávorigó környezetétől eltekintve merőleges infravörös aktiv sávokéhoz. N

rikus pörgettyük
ávjaira

intenzitása igen kicsiny, vizsgálataink

Négyesállapotok paritása	
oo	oe
oe	oo
ee	eo
eo	ee
α_{ac}	α_{ab}

kezetét jól felbontani (lásd: 1. ábrát a ben). HILLS [17] megkísérelte a v_8 forgá ban felbontani, de eredményeit egyelőre

oo	oe
oe	oo
ee	eo
eo	ee

Munkánkban [80] meghatároztuk $\zeta_{6,8}^z$ $|\zeta_{6,8}^z| = 0,67 \pm 0,08$, ami türehető egyezé és munkatársai [84] infravörös spektrosz eredményével: $|\zeta_{6,8}^z| = 0,61 \pm 0,05$.

A (107), (108) egyenletek, továbbá (lásd: 10.sz. mellékletben (lc) egyenlet alábbi állandókat határoztuk meg a v_8 sá

forgási szerkezeté-

$$v_8^0 = 940,6 \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$$

munkatársai [82] szim-

$$A'' = 4,813 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$$

csak SMITH és MILLS

$$\Gamma(T_z) = B_{2u} \text{ és } \Gamma(T_z) = B_{3u}$$

$$A'_{v_8} = 4,693 \pm 0,03, \text{ ill. } 4,7$$

ERG konvencióját köve-
rint v_6 B_{3g} , míg v_8

A fenti (3σ hibakorlátos) becslések jól nagy felbontásu analízisének [85] eredmé

iolis-kölcsönhatás

ázatnak megfelelően.

$$\nu_8^0 = 940,01 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

(234)

$$A'_{\nu_8} = 4,730_9 \pm 0,001_6 \text{ cm}^{-1}$$

A (129) egyenletből és az analízisünkben meghatározott állandókkal ν_8 K-szerkezetét kielégítően reprodukáltuk (lásd: 2. táblázat a 10.sz. mellékletben). Ezenkívül SMITH és MILLS cikkéből [83] a $\nu_6^0 = 1222 \text{ cm}^{-1}$ sávorigó-becslést használva kiszámítottuk ν_6 (eddig még nem észlelt) K-szerkezetét is (4. táblázat a 10.sz. mellékletben). Ennek a sávnak az észlelésére minden bizonnyal valamilyen speciális Raman-effektus felhasználására lesz szükség, esetleg koherens anti-Stokes Raman-spektrumok felvételére (lásd pl. [18]-ban a 7. Fejezetet).

5.3 Izotóphelyettesített keténmolekulák infravörös és mikrohullámu spektroszkópiái vizsgálata

A ketén (H_2CCO) az allénhez hasonlóan kumulált kettős kötések tartalmazó molekula. A széndioxiddal izoelektros, tizenhat vegyérték-elektronja van. Nagy reaktivitása miatt kémiai szintézisekben, főként acetilcsoport beépítésére széleskörűen használják. Rezgési-forgási spektroszkópiái irodalma kiterjedt.

KOPPER [86] 1936-ban közölte a folyékony ketén Raman-szórási spektrumát, míg egy évvel később GERSHINOWITZ és WILSON [87] már gázfázisú infravörös spektrumáról számolt be. Rezgési-forgási sávjainak analizisét BAK és ANDERSEN [88], ARENDALE és FLETCHER [89], BUTLER és munkatársai [90], továbbá MOORE és PIMENTEL [91] irták le. A molekula forgási állandóit és geometriai paramétereit mikrohullámu spektroszkópiai mérésekből elsőként BAK és munkatársai [92], JOHNSON és STRANDBERG [93, 94], majd COX és munkatársai [95] határozták meg. Infravörös és mikrohullámu spektroszkópiai adatok egyesítésével JOHNS és munkatársai [96] számították ki a ketén B_0^α és negyedrendű centrifugális torzulási állandóit. E nagy pontosságú adatok felhasználásával TURNER [97] 1977-ben az Sgr. B2 jelzésű csillagközi rádióforrásban azonosította a ketén $5_{14} - 4_{13}$, $5_{15} - 4_{14}$ és $4_{13} - 3_{12}$ forgási átmeneteit, tehát bebizonyosodott, hogy ez a molekula is előfordul az intersztelláris térben.

Saját munkámban a C_{2v} szimmetriájú keténizotópok infravörös spektrumaiban észlelhető Coriolis-kölcsönhatásokkal (E-1, E-2, E-3, [98]), a ketén- D_2 és ketén-HD izotóphelyettesített változatok tiszta forgási spektrumával (E-3, [99]), a harmonikus rezgési potenciálfüggvény meghatározásával (E-3, [100]) és a zéruspont-rezgési átlag geometriával (r_z) foglalkoztam [100, 101].

A keténmolekula főtehetetlenségi tengelyei úgy helyezkednek el, hogy az a tengely a C,C,O magok alkotta tengelyvel esik egybe, míg a c tengely a molekula H_2CC síkjára merőleges. A ketén közel szimmetrikus nyújtott pörgettyű ($\kappa = -0,9972$), így az I^r tengely leképezést használjuk. A H_2CC sík a $\sigma(xz)$ sík, míg $\sigma(yz) = \sigma(ac)$ erre merőleges és a CCO tengelyt tartalmazza (a 15.sz. melléklet 1. táblázatában hiba van, a $\sigma(cb)$ helyett $\sigma(ac)$ értendő!). A keténmolekula Coriolis-perturbációinak és rezgési erőterének analizisében [98], [100] a 10. táblázattól eltérő konvenciót használtam, amelyben $\Gamma(T_c) = \Gamma(T_y) = B_1$, és $\Gamma(T_b) = \Gamma(T_x) = B_2$. Eszerint a C_{2v} modellben a normálkoordináták eloszlása:

$$\Gamma(q) = 4A_1 + 2B_1 + 3B_2 \quad . \quad (235)$$

Ha a 12.sz. és 15.sz. mellékletekben a B_1 és B_2 jelöléseket felcseréljük, összhangba kerülünk a C_{2v} molekulákra 1955-ben megadott transzformációs táblázattal [102], és így e disszertáció 10. táblázatával is. Az 5a.sz. ajánlást (lásd a 2002 oldalt [102]-ben) viszont nem követtem, ugyanis az balsodrásu leképezésre vezet, ami nyújtott pörgettyűkre szokatlan.

A ketén- H_2 molekula rezgési alapállapotú forgási termjeinek szimmetriáját a 21. táblázatban foglalom össze.

21. táblázat

A H_2CCO molekula A_1 rezgési állapotú forgási termjeinek szimmetriája és magspinstatisztikai súlya (C_{2v} pontcsoport, I^r tengely leképezés)

K_a, K_c paritás	$\Gamma(C_{2v})$	$S_{ns'}$ $S_{ns''}$
ee	A_1	1
eo	A_2	1
oo	B_1	3
oe	B_2	3

Ez akkor van összhangban a 6. táblázattal, ha abban a B_1 és B_2 jelöléseket felcseréljük (lásd az előző kisbetűs megjegyzést).

A 21. táblázatból belátható, hogy a páratlan K_a'' szintekről induló rezgési-forgási átmenetek viszonylagos vonal-erőssége háromszor akkora, mint a páros K_a'' szintekről indulóké. Mivel a magspinstatisztikai súlyok a J kvantumszámtól függetlenek, az r - és p -tipusu Q -ágak ($\Delta J=0$) intenzitása K_a'' paritása szerint alternál. Ezt a ketén- H_2 infravörös spektrumában jól megfigyelhetjük (lásd pl. a 15.sz. mellék-4. és 5. ábráját).

A megengedett rezgési-forgási átmenetekre a 7. táblázat mérvadó. A (235)-ben használt konvenció szerint a rezgési alapállapotból a B_1 ill. B_2 rezgési termekre történő átmenetek sávjainak forgási szerkezete C, ill. B típusu. A 2.5 alfejezetben említett aszimmetria hatások a H_2CO infravörös sávjaiban szembeötlők (lásd a ν_5 és ν_6 B_1 rezgési sávok origójának forgási szerkezetét a 15.sz. melléklet 2. ábráján). Mivel a B_2 rezgési sávok igen kis intenzitásúak, a $K''_a \rightarrow K'_a : 0 \rightarrow 1$ és $1 \rightarrow 0$ alágak ellentétes degradációját nem könnyű megfigyelni.

A 11. táblázat alapján a z-tengely szerinti Coriolis-kölcsönhatások B_1 és B_2 szimmetriájú normálkoordináták között jönnek létre (lásd: 5.1 alfejezetet), míg az x- és y-tengelyek szerinti kölcsönhatásokban A_1 rezgési termék is részt vesznek. Miután a keténizotópokban a teljesen szimmetrikus rezgések energiája a B_1 és B_2 rezgésektől általában nagyon eltérő, a keténmolekula Coriolis-kölcsönhatásaiban is a z-tengely szerintiek az uralkodók. Ezeket az effektusokat ARENDALE és FLETCHER [89] próbálta először megmagyarázni, e szerzők munkájáról azonban kimutattam, hogy a kölcsönhatási sémát tévesen állapították meg. MOORE és PIMENTEL [91] normálkoordináta analízissel kiszámította a keténizotópok Coriolis együtthatóit, de a perturbációk spektroszkópiai analízisével nem foglalkozott.

A $q_5, q_6(B_1)$ és $q_8, q_9(B_2)$ normálkoordináták közötti Coriolis-kölcsönhatások analizisét a 15.sz. melléklet tartalmazza [98]. Az említett koordinátákat csatoló, z-tengely szerinti kölcsönhatások WANG-bázisu kiválasztási szabályait a 12. táblázat harmadik oszlopa jelöli ki: $E^+ - E^-, O^+ - O^-$. Ez annyit jelent, hogy $\hat{H}_{2,1}^Z$ (118)-ban olyan termeket kapcsol össze, amelyek K_a kvantumszáma (és persze J értéke is) azonos, de K_c kvantumszámai egy egységgel eltérők. A perturbációs mátrixot a 16. táblázatban szereplő B modell alapján állítottam fel, ami szimmetrikus pörgettyű bázist jelent, és így természetesen K_c elhanyagolását.

A relativ rezgési fázisokat úgy választottam meg, hogy q_5 -é és q_6 -é $+i$, míg q_8 és q_9 fázisa $+1$. (Ez ismét akkor kerül - az abszolút értékeket tekintve - a 13. táblázattal egyezésbe, ha a B_1 és B_2 jelöléseket felcseréljük.) A perturbált termék eltolódásait a 4.2 alfejezetben részletezett effektív alág-origók felhasználásával a K_a kvantumszám függvényében feltüntetve (lásd: 7. ábrát a 15.sz. mellékletben) a (216) összegek felhasználásával előre jeleztem az eddig kísérletileg hozzáférhetetlen, nagyon kis intenzitású $v_9=1$ rezgési állapotú forgási termék Coriolis-perturbációit.

A H_2CCO v_5, v_6, v_8 és v_9 alaprezgési sávjainak forgási analiziséből 23 Q-ág hozzárendelését végeztem el az infravörös gázspektrumokban (lásd: 3., 4., 5. és 6. táblázatot a 15.sz. mellékletben). Kombináció-differenciák, mikro-

hullámu forgási spektroszkópiái adatok és spektrum-szimulációs számítások alapján meghatároztam a szóban forgó négy sáv rezgési origóját, és a négy alaprezgési állapotot összekötő Coriolis koefficiienst. Ez utóbbiak értékének megállapításában, a szimulációs számítások során, a 4.1 alfejezetben taglalt Coriolis-Jacobi mátrixelemek komoly segítséget nyújtottak. Az eredményeket a 22. táblázatban adom meg.

22. táblázat

A H_2CO molekula rezgési-forgási paraméterei [98]

		q_5	q_6	q_8	q_9
ν_0		$587,30 \pm 0,27$ cm^{-1}	$528,36 \pm 0,39$ cm^{-1}	$\sim 977,8$ cm^{-1}	$\sim 439,0$ cm^{-1}
ζ_{rs}^z	q_5			$0,33 \pm 0,05$	$-0,774 \pm 0,02$
	q_6			$0,714 \pm 0,02$	$-0,30 \pm 0,02$

A B típusu rezgési sávok kicsiny intenzitása megakadályozta, hogy a Coriolis intenzitás-perturbációkra végérvényes megállapításokat tegyek. Bizonyos előzetes következtéseket azonban le tudtam vonni (lásd: 120-122 oldalakat a 15.sz. mellékletben). A perturbálatlan rezgési átmeneti momentumok viszonzszámai hozzávetőlegesen:

$$M_8^O : \pm iM_5^O : \pm iM_6^O : M_9^O \approx +2 : -9 : +10 : +0,5 \quad .$$

(236)

A Coriolis-perturbációk vizsgálatának „mellékterméke” gyanánt összefüggést vezettem le a C_{2v} keténizotópokra, a τ_{abab} centrifugális állandó és a Coriolis együtthatók között:

$$\tau_{abab} = - \frac{4ABC}{I_a I_b I_c^{-1}} \left\{ \frac{(a_7^{ab})^2}{\omega_7^2} + \frac{(a_8^{ab})^2}{\omega_8^2} + \frac{(a_9^{ab})^2}{\omega_9^2} \right\} \quad .$$

(237)

A (237). jobboldaláról kimutatható, hogy a Coriolis csatolási állandók függvénye (lásd: Függelék a 15.sz. mellékletben).

A D_2CCO és $HDCCO$ molekulák forgási spektroszkópiái analizisét a 14.sz. melléklet tartalmazza [99]. A ketén- D_2 C_{2v} szimmetriájú, így csak T_a polarizációjú (a-típusu) forgási átmenetei megengedettek. Ezek kiválasztási szabálya - az 5. táblázat szerint - $\Delta K_a = 0$, $\Delta K_c = \pm 1$, intenzív vonalakra.

Ha csupán az egyik protont cseréljük ki deuteronra, a C_s szimmetria folytán b-típusu (T_b polarizációju) forgási átmenetek is megengedettek lesznek. Tekintve, hogy az elektromos dipólusmomentum b komponense a részlegesen deuterált molekulában zéruspont-rezgési átlag effektusok miatt tér el nullától, a b-típusu átmenetek intenzitása nagyon csekély, úgyhogy méréseinkben azokat nem észleltük. Emiatt a HDCCO forgási spektruma is csak a-típusu R- ($\Delta J = +1$) és Q- ($\Delta J = 0$) ágakból áll.

Mikrohullámu spektroszkópiai vizsgálataink a ketén planaritásának bizonyítására és a két deuterált molekula-változat forgási és negyedrendű centrifugális torzulási állandóinak meghatározására irányultak [99]. Eredményeinket itt nem részletezem, csupán annyit kívánok megjegyezni, hogy analízisünk meggyőzően bizonyította a keténmolekula sík alkatát.

A (73) sorfejtésben és az 1. táblázatban jelzett $\hat{H}_{1,2}$ centrifugális operátor nem csupán negyedrendű $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$, hanem (magasabb rendű perturbációs mechanizmus révén) hatodrendű centrifugális állandókra, ill. a merev pörgettyű modell megfelelő korrekcióira is vezet. A negyed-, és hatodrendű centrifugális állandók meghatározására WATSON redukált forgási Hamilton függvényét [16, 103] használtuk fel. Forgási analízisünkben sikerült a deuterált ketének két hatodrendű

centrifugális állandóját, a H_{KJ} és H_{JK} koefficienseket is meghatározni (lásd: V. pontot a 14.sz. mellékletben).

A keténmolekula harmonikus rezgési potenciálfüggvényének meghatározásában McKEAN és DUNCAN [104] korábbi erőtereszámításaiból indultunk ki. E szerzők a rendelkezésre álló adatok alapján nem tudtak választani az A_1 és B_1 szimmetriájú erőállandók két lehetséges reprezentációja között. Munkánkban [100] ezt a problémát a kísérleti adatbázis kiegészítésével sikerült megoldani, ugyanis az erőter számításokban ketén- H_2 , $-D_2$ és $-HD$ izotópok alaprezgési hullámszámain kívül felhasználtuk a Coriolis-perturbációszámítás eredményeit [98], továbbá a forgási analízisekből adódó negyedrendű centrifugális állandókat [96, 99] is. Számításaink eredményeként a ketén tizenkilenc harmonikus erőállandója közül (tiz A_1 , három B_1 és hat B_2 komponens) tizenhatot jól behatároltunk (lásd: 12.sz. mellékletet).

A keténizotópok zéruspont-rezgési effektív forgási állandóit [96, 99] új, megbízhatóbb r_0 geometriák kiszámítására használtuk fel (lásd: VIII. pontot a 12.sz. mellékletben), amiket azután - az általunk megállapított harmonikus rezgési potenciálfüggvény [100] segítségével - harmonikus rezgési hatásokra korigáltunk, és első ízben közöltük a ketén zéruspont-rezgési átlag (r_2) geometriai szerkezetét (lásd: IX. pontot a 12.sz. mellékletben). A ketén molekula-geometriai problémáiról, amelyekben a rezgési-forgási köl-

csönhatásoknak fontos szerep jut, összefoglaló munkám jelent meg [101] (lásd: 13.sz. mellékletet). Többek között az r_z geometriáról, és annak izotóphelyettesítési érzékenységről szól egy tanulmánykötetem is [19].

6. KVALITATIV REZGÉSI, ILLETŐLEG REZGÉSI-FORGÁSI SPEKTROSKÓPIAI KORRELÁCIÓK

Az 5. fejezetben a rezgési-forgási kölcsönhatások és a harmonikus rezgési potenciálfüggvény kvantitatív kezelését mutattam be kiválasztott molekulákon. A jelen fejezetben olyan általános, kvalitatív összefüggésekről van röviden szó, amelyeket molekulasorozatok rezgési és forgási adatainak statisztikus vizsgálatával állapítottam meg. Ezek a korrelációk segítenek abban, hogy izoelektronos molekulák rezgési potenciálfüggvényének bizonyos sajátosságait megértjük, továbbá becsülhetővé teszik a rezgési potenciálfüggvény, ill. a molekularezgések befolyását az effektív forgási paraméterekre.

A ketén rezgési-forgási analízisével kapcsolatban már említettem, hogy e molekula a széndioxiddal izoelektronos, a tizenhat vegyérték-elektronos sorozat tagja. Ezt a tényt igyekeztem arra a célra felhasználni, hogy általános kapcsolatot keressek az ilyen típusu molekulák nehezzatom vá-

zának hajlítási erőállandója, és az atomi elektronegativitások között - az izoelektronos sorozaton belül [105] (lásd: 17.sz. mellékletet).

A keresett korreláció indítékául RAMSAY [106] és HERZBERG (499, 592-93 old. [4]-ben) megfigyelése szolgált, miszerint háromatomos molekulák elektronjainak száma az $1\pi_g$ molekulapályán megszabja a hajlítási rezgés hullámszámát. A szóban forgó izoelektronos sorozat tagjainak közös alapon való tárgyalása érdekében minden felhasznált molekulát effektíve háromatomosnak tekintettem. A korreláció elméleti alapján WALSH molekulapálya-diagramjai [107] adják. A korrelálható mennyiségek a hajlítási rezgés harmonikus erőállandója és a háromatomosnak tekintett molekulák végatomjainak skálafaktorral szorzott elektronegativitás összege (az elektronegativitásokat ALLRED munkájából [108] vettem). A szorzótényező a háromatomos molekula kötéshossz összegének reciproka.

Huszonegy izoelektronos molekula adatainak felhasználásával korrelációt találtam az említett mennyiségek között:

$$f_{\alpha} = 0,34 \frac{E_1 + E_3}{r_{12} + r_{23}} - 0,45 \quad , \quad (238)$$

ahol $E_1 + E_3$ a végatomok elektronegativitásának összege, r_{12} és r_{23} a két kötéshossz, f_{α} pedig a hajlítási erőállandó, $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ egységben ($1 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1} = 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$).

Bár a (238) korreláció felhasználhatónak tűnik (az adatpontok szórásának 85 %-át indokolja), dimenzióanalízis szem-

pontjából kifogásolható. Ugyanis f_α dimenziója MT^{-2} , míg $(\bar{E}_1 + E_3)/(r_{12} + r_{23})$ dimenziója L^{-1} . Amennyiben az ilyen korrelációkat nem tekintjük funkcionális kapcsolatnak, a dimenzionális megfontolásoknak nincs különösebb szerepe.

Egy további munkámban [109] (lásd: 18.sz. melléklet) DEMAISON eredményeire [110] támaszkodva, indoklását adtam annak a tapasztalati ténynek, hogy a negyedrendű centrifugális torzulási állandók kvadratikusan függenek a forgási állandóktól. Ezt az effektív kvadratikus függést levezettem analitikusan is háromatomos síkmolekulára, és pedig részben rezgési-forgási állandókra vonatkozó összegekből, részben izotóphelyettesített molekulákra vonatkozó hullámszám-szorzat szabályokból.

A WILSON-HOWARD-féle [13] negyedrendű centrifugális állandók negyedik hatvány szerint függenek a forgási állandóktól:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \frac{16c\pi}{\hbar} B_\alpha B_\beta B_\gamma B_\delta \sum_s a_s^{\alpha\beta} a_s^{\gamma\delta} \omega_s^{-2} \quad (239)$$

Ezt a függést a harmadik hatványra redukálhatjuk, ha az $a_r^{\alpha\beta}$ rezgési-forgási kölcsönhatási állandókra vonatkozó összegszabályokat felhasználjuk (lásd: (49) egyenletet a 16. sz. mellékletben). Az empirikus, második hatvány szerinti függést pedig a Redlich-Teller szorzatszabályok (lásd: 8-5. Fejezetet [6]-ban) alkalmazásával állíthatjuk elő. A leve-

zetések részleteit a 16.sz. melléklet tartalmazza. Tíz háromatomos nemlineáris molekula igen pontos mikrohullámu spektroszkópiái adatainak felhasználásával a következő korrelációt találtam:

$$\log|\tau| = -10,7206 + (0,7627 \pm 0,0640) \log|B_{\alpha} B_{\beta} B_{\gamma}| \quad . \quad (240)$$

A (240) összefüggés iránytangensének 95 %-os konfidencia-intervallumából az effektív forgási állandó-függést előállítva, az $2,2881 \pm 0,1920$ értéknek adódott, jó egyezésben DEMAISON korábbi következtetéseivel [110]. Kimutattam azonban, hogy bár a (240) típusu korreláció már 95 %-át magyarázza meg a $\log|\tau|$ adatpontok szórásának - tehát a korreláció kifejezetten jó -, mégsem értelmezhető olyanképpen, hogy a WILSON-HOWARD centrifugális állandók csak geometriai és tömegtényezőktől függenének. A harmonikus rezgési potenciálfüggvénynek a korreláció ellenére (vagy inkább amellet) meghatározó szerepe van, KIRCHHOFF [20] következtetéseivel összhangban. Annak, hogy a $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ együtthatók a harmonikus rezgési potenciálfüggvény meghatározásában fontosak (ezt magam is tapasztaltam a keténmolekulával kapcsolatban) a forgási állandóktól való meghatározott jellegű függés tehát nem mond ellent.

A forgási, ill. rezgési-forgási spektrumok analizisével kapható zéruspont-rezgési effektív főtehetetlenségi nyomatékokban (I_{α}^0) a rezgési potenciálfüggvény harmonikus és magasabb rendű tagjainak hozzájárulásai testesülnek meg. A molekulák egyensúlyi (r_e) geometriájának meghatározása ezekből az I_{α}^0 nyomatékokból bonyolult feladat (lásd pl.: [19]). Éppen emiatt minden olyan tapasztalati összefüggés hasznos, amely a molekula geometriai paramétereit befolyásoló rezgési hatások nagyságrendjére vonatkozó felvilágosítást nyújt. A DEMAISON-nal együtt irt munkánkban [111] ilyen tapasztalati korrelációkat közöltünk kétatomos és több atomos molekulákra (lásd: 19.sz. mellékletet).

Kétatomos esetben a rezgési korrekció formája:

$$\epsilon = I_0 - I_e = \frac{3\hbar}{2}(1+a_1)(kr^2)^{-1/2}I_e^{1/2} \quad (241)$$

Tekintve, hogy a kr^2 szorzat - sokféle molekulát véve - közel állandó, és mert állandónak bizonyult a köbös anharmonicitási állandó, az a_1 is, várható, hogy ϵ függése I_e -től, illetőleg I_0 -tól a (241) egyenlet alapján (1/2) hatvány szerinti. Valóban, 76 kétatomos molekula r_e geometriáját felhasználva, az alábbi összefüggést tudtuk megállapítani:

$$\log \epsilon = (0,611 \pm 0,010) \log I_0 - (1,776 \pm 0,025) \quad (242)$$

Az előbb megadott korreláció a szórás 93 %-át megmagyarázza, és az iránytangens sem különbözik nagyon a (241) alapján várt 0,5-től.

Több atomos molekulákra nincs a (241)-hez hasonló egyszerű formula, de WATSON [112] izotóphelyettesített molekulák sorozatában úgy találta, hogy ϵ függése I_0 -tól ugyancsak feledfoku. A számításainkba bevont 61 több atomos molekula adataiból megszerkesztett korreláció alakja:

$$\log \epsilon = (1,247 \pm 0,005) \log I_0 - (2,651 \pm 0,013) \quad . \quad (243)$$

és a korrelációs együttható: $r = 0,98$. Az iránytangens jelentősen eltér $(1/2)$ -től, de a korreláció megbízhatósága gyakorlati célokra kielégítő. Meg kell engedni, hogy (243) elméleti indoklása kevésbé meggyőző, mint a kétatomos egyenleté. Ennek ellenére várható, hogy regressziós molekulageometriai számításokban (243) felhasználható majd az izotóphelyettesítési geometriai paraméterek [19] előzetes rezgési korrekcióiban.

7. KISÉRLETI MÓDSZEREK ISMERTETÉSE

Az 5. fejezetben leírt kísérleti vizsgálatokat külföldi tanulmányutjaim során végeztem, míg a számítások részben itthoni, részben külföldi számítóközpontokban történtek.

A D_2CCCH_2 molekula infravörös spektrumát a Readingi Egyetem Kémiai Tanszékén, Angliában vettem fel, az analízist pedig ugyanott, egy Elliott 803 típusú számítógéppel végeztem. A gázmintát az Oxfordi Egyetemről kaptuk.

Az etilén Raman-spektroszkópiai tanulmányozásához kereskedelmi gázmintát használtam a Salfordi Egyetem Kémiai és Alkalmazott Kémiai Tanszékén, Angliában. A spektrumot Cary Model 82 Raman berendezéssel vettem fel, egy Coherent Radiation 52 B Ar^+ lézer 514,5 nm hullámhosszúságú gerjesztővonalát használva. Az etilén gáznyomása kb. 119,99 kPa (~ 900 torr) volt, és a gyenge Raman-szórás miatt a sugárutat tízszeresen hajtogató küvettát alkalmaztam.

A keténmolekula infravörös és mikrohullámu spektroszkópiai vizsgálatait Humboldt-ösztöndijas tanulmányutamon, a Kieleti Egyetem Fizikai-Kémiai Intézetében (NSzK) hajtottam végre. Az infravörös spektrumokat részben egy Perkin-Elmer 325 spektrofotométerrel vettem fel, szobahőmérsékleten és -40 °C-on, részben pedig egy Beckmann-RIIC FS-720 Michelson-típusú interferométert használtam, a gázspektru-

mot $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on regisztráltam. A mikrohullámu forgási spektrumokat 8-18, ill. 24-36 GHz frekvenciatartományban Stark-modulációs Hewlett-Packard 8460A típusu spektrométeren, a mm-hullámhosszakon pedig egy házi konstrukcióju, 50 és 250 GHz között működő video-spektrométeren mértem ki.

A ketént és deuterált változatait saját saját magam állítottam elő acetone, ill. deuterált acetone N_2 -áramban való pirolizisével. A mintákat az infravörös spektroszkópiái mérések előtt alacsony hőmérsékletű desztillációval tisztítottam meg a pirolizis melléktermékeitől (CO_2 , etilén stb.). Az infravörös és mikrohullámu spektrumok felvételével kapcsolatos többi kísérleti részletet a 14. és 15. sz. mellékletek tartalmazzák.

A keténmolekula erőter-számításait a Readingi Egyetemen 1973-ban működő Mercury gyártmányu számítógéppel végeztem, míg a Coriolis-perturbált spektrumok szimulációját a Központi Fizikai Kutató Intézet ICT 1905 számítógépén, Benson gyártmányu rajzológép felhasználásával hajtottam végre.

8. FÜGGELÉK

8-1 A lineáris harmonikus oszcillátor

A (73) sorfejtésben szereplő harmonikus oszcillátor tag: $\hat{H}_{2,0}$ kifejezése cm^{-1} egységben (hullámszám dimenzióban), nem-elfajult, lineáris oszcillátor esetén, a (62) és (63) összefüggésekben definiált dimenziótlan operátorokkal a következő:

$$\hat{H}_{2,0} = \frac{\omega}{2}(q^2 + \hat{p}^2) \quad (8-1.1)$$

A rezgési operátorok általános felcserélési szabálya:

$$[q_r, \hat{p}_s] = +i\delta_{rs} \begin{cases} +i, & \text{ha } r = s \\ 0, & \text{ha } r \neq s \end{cases} \quad (8-1.2)$$

Definiáljuk a következő léptető operátorokat:

$$\hat{F}^+ = q - i\hat{p} ; \quad \hat{F}^- = q + i\hat{p} , \quad (8-1.3)$$

amelyek felcserélési szabálya:

$$[\hat{F}^+, \hat{F}^-] = -2 \quad (8-1.4)$$

Ezekkel $\hat{H}_{2,0}$ kifejezése:

$$\hat{H}_{2,0} = \frac{\omega}{2}(\hat{F}^+\hat{F}^- + 1) = \frac{\omega}{2}(\hat{F}^-\hat{F}^+ - 1) . \quad (8-1.5)$$

Az \hat{F}^+ és \hat{F}^- operátorok mátrixelemei:

$$\langle v+1 | \hat{F}^+ | v \rangle = [2(v+1)]^{1/2} , \quad (8-1.6)$$

$$\langle v-1 | \hat{F}^- | v \rangle = [2v]^{1/2} .$$

A (8-1.3) összefüggések inverzei:

$$q = \frac{1}{2}(\hat{F}^+ + \hat{F}^-) ; \quad \hat{p} = -\frac{i}{2}(\hat{F}^+ - \hat{F}^-) . \quad (8-1.7)$$

A (8-1.7) összefüggések segítségével a q és \hat{p} operátorok mátrixelemei levezethetők:

$$\begin{aligned} \langle v+1 | q | v \rangle &= [(v+1)/2]^{1/2} \\ \langle v-1 | q | v \rangle &= (v/2)^{1/2} \end{aligned} \quad (8-1.8)$$

$$\langle v+1 | \hat{p} | v \rangle = +i[(v+1)/2]^{1/2}$$

$$\langle v-1 | \hat{p} | v \rangle = -i(v/2)^{1/2} .$$

Megjegyezhető, hogy míg q és \hat{p} hermitikus operátorok, az \hat{F}^+ és \hat{F}^- operátorok nem azok, viszont mátrixábrázolásaik

egymás hermitikus konjugáltjai. A (8-1.5) összefüggésekben található szorzatok: $\hat{F}^+\hat{F}^-$ és $\hat{F}^-\hat{F}^+$ hermitikusak.

A lineáris harmonikus oszcillátor $\hat{H}_{2,0}$ operátorának mátrixelemeit előállíthatjuk pl. a (8-1.5) összefüggésekből és a (8-1.6) mátrixelemek felhasználásával:

$$\langle v | \hat{H}_{2,0} | v \rangle = G_v = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (8-1.9)$$

A (8-1.9) egyenlet adja a harmonikus oszcillátor rezgési termjeit.

8-2 Forgási impulzusmomentum operátorok a molekulához kötött tengelyrendszerben

Kommutációs összefüggések:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= -i\hat{J}_z \quad , \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= -i\hat{J}_x \quad , \end{aligned} \quad (8-2.1)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = -i\hat{J}_y \quad ;$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0 \quad , \quad (8-2.2)$$

ahol

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad .$$

Léptető operátorok az xyz tengelyrendszerben:

$$\hat{J}^{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad . \quad (8-2.3)$$

Felcserélési szabályok a léptető operátorokra:

$$[\hat{J}^+, \hat{J}^-] = -2\hat{J}_z \quad , \quad (8-2.4)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}^{\pm}] = \mp\hat{J}^{\pm} \quad , \quad (8-2.5)$$

$$[\hat{J}^{\pm}, \hat{J}^2] = 0 \quad . \quad (8-2.6)$$

Összefüggések a léptető és lineáris operátorok között:

$$\hat{J}^{\pm}\hat{J}^{\mp} = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z \pm 1) \quad . \quad (8-2.7)$$

Fontosabb mátrixelemek:

$$\langle J, k, m | \hat{J}_z | J, k, m \rangle = k \quad (8-2.8)$$

$$\langle J, k \pm 1, m | \hat{J}_x | J, k, m \rangle = \frac{1}{2} [(J \mp k) (J \pm k + 1)]^{1/2} \quad (8-2.9)$$

$$\langle J, k \pm 1, m | \hat{J}_y | J, k, m \rangle = \pm \frac{1}{2} [(J \mp k) (J \pm k + 1)]^{1/2} , \quad (8-2.10)$$

$$\begin{aligned} \langle J, k, m | \hat{J}_x^2 | J, k, m \rangle &= \frac{1}{2} [J(J+1) - k^2] = \\ &= \langle J, k, m | \hat{J}_y^2 | J, k, m \rangle , \end{aligned} \quad (8-2.11)$$

$$\langle J, k, m | \hat{J}^2 | J, k, m \rangle = J(J+1) , \quad (8-2.12)$$

$$\begin{aligned} \langle J, k \pm 2, m | \hat{J}_x^2 | J, k, m \rangle &= \frac{1}{4} [(J \mp k) (J \pm k + 1) (J \mp k - 1) (J \pm k + 2)]^{1/2} = \\ &= -\langle J, k \pm 2, m | \hat{J}_y^2 | J, k, m \rangle , \end{aligned} \quad (8-2.13)$$

$$\langle J, k \pm 1, m | \hat{J}^{\mp} | J, k, m \rangle = [(J \mp k) (J \pm k + 1)]^{1/2} , \quad (8-2.14)$$

$$\langle J, k \mp 2, m | (\hat{J}^{\mp})^2 | J, k, m \rangle = [(J \pm k) (J \mp k + 1) (J \pm k - 1) (J \mp k + 2)]^{1/2} , \quad (8-2.15)$$

$$\langle J, k, m | \hat{J}^{\mp} \hat{J}^{\pm} | J, k, m \rangle = (J \pm k) (J \mp k + 1) . \quad (8-2.16)$$

Hermiticitási meggondolások:

A \hat{J}_z , \hat{J}_x^2 , \hat{J}_y^2 , \hat{J}_z^2 , $\hat{J}^+ \hat{J}^-$ és $\hat{J}^- \hat{J}^+$ operátorok mátrixábrázolása hermitikus, míg \hat{J}^+ és \hat{J}^- ábrázolásai egymás hermitikus konjugáltjai.

KÖSZÖNETNYILVÁTÁS

Elsősorban feleségemnek és Édesanyámnak kívánok köszönetet mondani azért a sokéves erkölcsi támogatásért és áldozatkész munkáért, amely ennek az értekezésnek a megírásában nélkülözhetetlen volt számomra.

A disszertációban összefoglalt tudományos kutatómunkám zömét az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének munkatársaként végeztem. Munkám tizenöt éven át tartó támogatásáért köszönetet mondok a KKKI tudományos igazgatóinak, Schay Géza, Nagy Ferenc és Holló János akadémikusoknak. A disszertáció megírására már az MTA Szervetlenkémiai Kutató Laboratóriumában került sor.

Az értekezés megírásához nyújtott hathatós támogatást és munkám iránt tanúsított őszinte érdeklődését szeretném megköszönni tudományos igazgatónak, Székely Tamásnak, a kémiai tudományok doktorának. Hálával tartozom továbbá Láng Lászlónak, a kémiai tudományok doktorának, mivel Dr. Székely Tamás kérésére engedélyezte tartózkodásom a Budapesti Műszaki Egyetem Atomfizikai Tanszékén. Ennek a tartózkodásnak az volt a fő célja, hogy Kovács István akadémikussal a spektroszkópiai perturbációk elméleti kérdéseiben konzultálhassak. Ezek az eszmecserék és Kovács professzorral sok éven át tartó tudományos kontaktusom komoly

mértékben elősegítették, hogy problémáimat a fizikai spektroszkópus szemével, tisztábban láthassam.

Mint spektroszkópus és fizikai-kémiai érdeklődésű kutató Varsányi György, a kémiai tudományok doktora tanítványának tekintem magam. Ezen a helyen kivánom több, mint két évtizeden át élvezett utmutatásait, tanácsait és érdeklődését megköszönni.

Végül - de egyáltalában nem utolsó sorban - köszönetem nyilvánítom külföldi tanítómestereimnek, Ian M. Mills és W.J. Orville-Thomas angliai, és Manfred Winnewisser gieseni (NSzK) egyetemi tanárnak.

Külföldi kutatómunkám anyagi támogatásáért pedig első sorban az Alexander von Humboldt-Alapítványnak tartozom köszönettel.

A jelen disszertáció végleges formára történő gépelését Polgár Julianna leíró végezte, akinek ezuton is megköszönöm lelkiismeretes, szép munkáját.

IRODALOMJEGYZÉK

Könyvek, monográfiák:

- [1] E. TELLER, Theorie der langwelligen Molekülspektren, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik (Szerk.: A. Eucken, K.L. Wolf), 9, Leipzig, Akad.V. 1934
- [2] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.1, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, 1950, 2nd Edition
- [3] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.2, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1945
- [4] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.3, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1966
- [5] I. KOVÁCS, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, Akadémiai Kiadó/Adam Hilger Ltd., London, 1969

- [6] E.B. WILSON, Jr., J.C. DECIUS, P.M. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955
- [7] H.C. ALLEN, P.C. CROSS, Molecular Vib-rotors, Wiley, New York, 1963
- [8] H.H. NIELSEN, The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared, Encyclopedia of Physics, Vol.37/1 (Szerk.: S. Flügge), Springer, Berlin, 1959 ..
- [9] G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO, Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules, Marcell-Dekker, New York, 1971
- [10] I.M. MILLS, Vibration-Rotation Structure in Asymmetric and Symmetric Top Molecules, Molecular Spectroscopy: Modern Research (Szerk.: K.N. Rao), Academic Press, New York, 1972, 3.2. Fejezet
- [11] L.D. LANDAU, E.M. LIFSIC, Kvantummechanika, Nem-relativisztikus elmélet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1978
- [12] P.R. BUNKER, Molecular Symmetry and Spectroscopy, Academic Press, New York, 1979

- [13] L. NEMES, Sum Rules for Vibration-Rotation Interaction Coefficients, Vibrational Spectra and Structure, Vol.11 (Szerk.: J.R. During), Elsevier, Amsterdam, megjelenés alatt
- [14] J.H. WILKINSON, The Algebraic Eigenvalue Problem, Clarendon Press, Oxford, 1965
- [15] VARSÁNYI GY.: Több atomos szerves molekulák rezgési frekvenciáinak hozzárendelése normálrezgésekhez; Alkalmazások dihalogénbenzolokra, Doktori disszertáció, Budapest, 1960
- [16] J.K.G. WATSON: Aspects of Quartic and Sextic Centrifugal Effects on Rotational Energy Levels, Vibrational Spectra and Structure, Vol.6 (Szerk.: J.R. Durig), Elsevier, Amsterdam, 1977, 1. Fejezet
- [17] G.W. HILLS, Ph.D.Thesis, University of Cambridge, 1974
- [18] Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Topics in Current Physics, Vol.11 (Szerk.: A. Weber), Springer, Berlin, 1979
- [19] NEMES L.: A molekulageometria meghatározása forgási spektroszkópiával, A Kémia Ujabb Eredményei, 51. kötet (Szerk.: Csákvári B.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981

- [20] W.H. KIRCHHOFF, Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information, National Academy of Sciences, Washington, 1974, 312-322 old.

Folyóiratcikkek:

- [1] M. BORN, R. OPPENHEIMER, Ann. Physik, 84, 457 (1927)
- [2] B. PODOLSKY, Phys. Rev., 32, 812 (1928)
- [3] O. KLEIN, Z. Physik, 58, 730 (1929)
- [4] S.C. WANG, Phys. Rev., 34, 243 (1929)
- [5] H.A. KRAMERS, G.P. ITTMAN, Z. Physik, 53, 553 (1929);
58, 217 (1929); 60, 663 (1930)
- [6] H.B.G. CASIMIR, Z. Physik, 59, 623 (1930)
- [7] D.M. DENNISON, Rev. Mod. Phys., 3, 280 (1931)
- [8] B.S. RAY, Z. Physik, 78, 74 (1932)
- [9] E. TELLER, L. TISZA, Z. Physik, 73, 791 (1932)

- [10] G. PLACZEK, E. TELLER, Z. Physik, 84, 209 (1933)
- [11] C. ECKART, Phys. Rev., 47, 552 (1935)
- [12] M. JOHNSTON, D.M. DENNISON, Phys. Rev., 48, 868 (1935)
- [13] E.B. WILSON, Jr., J.B. HOWARD, J. Chem. Phys., 4, 260
(1936)
- [14] E.B. WILSON, Jr., J. Chem. Phys., 4, 313 (1936)
- [15] H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 5, 818 (1937)
- [16] E.S. EBERS, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 5, 822 (1937)
- [17] H.A. JAHN, Proc. Roy. Soc., London, A168, 469 (1939)
- [18] B.T. DARLING, D.M. DENNISON, Phys. Rev., 57, 128 (1940)
- [19] R.S. MULLIKEN, Phys. Rev., 59, 873 (1941)
- [20] G.W. KING, R.M. HAINER, P.C. CROSS, J. Chem. Phys.,
11, 27 (1943)
- [21] P.C. CROSS, R.M. HAINER, G.W. KING, J. Chem. Phys.,
12, 210 (1944)

- [22] H.H. NIELSEN, Rev. Mod. Phys., 23, 90 (1951)
- [23] M. GOLDSMITH, G. AMAT, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys.,
24, 1178 (1956)
- [24] G. AMAT, M. GOLDSMITH, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys.,
27, 838 (1957)
- [25] G. AMAT, H.H. NIELSEN, J. Chem. Phys., 27, 845 (1957);
29, 665 (1958); 36, 1859 (1962)
- [26] S.R. POLO, Can. J. Phys., 35, 880 (1957)
- [27] J.T. HOUGEN, J. Chem. Phys., 37, 1433 (1962); 39, 358
(1963)
- [28] H.C. LONGUET-HIGGINS, Mol. Physics, 6, 445 (1963)
- [29] I.M. MILLS, Pure Appl. Chem., 11, 325 (1965)
- [30] S.A. CLOUGH, F.X. KNEIZYS, J. Chem. Phys., 44, 1855
(1966)
- [31] H.H. NIELSEN, Internat. J. Quant. Chem., 1, 217 (1967)

- [32] T. OKA, J. Chem. Phys., 47, 5410 (1967)
- [33] J.K.G. WATSON, Mol. Physics, 15, 479 (1968)
- [34] J.K.G. WATSON, Mol. Physics, 19, 465 (1970)
- [35] L. NEMES, J. Mol. Spectrosc., 30, 123 (1969)
- [36] T. NAKAGAWA, Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc., 38, 84
(1971)
- [37] A.R.H. COLE, A.A. GREEN, G.A. OSBORNE, J. Mol.
Spectrosc., 48, 212 (1973)
- [38] C. CAMY-PEYRET, J.M. FLAUD, J. Mol. Spectrosc., 59,
327 (1976)
- [39] D.R.J. BOYD, H.C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc.,
A213, 55 (1952)
- [40] J.H. MEAL, S.R. POLO, J. Chem. Phys., 24, 1119 (1956)
- [41] J.H. MEAL, S.R. POLO, J. Chem. Phys., 24, 1126 (1956)
- [42] G. AMAT, L. HENRY, Cahier Phys., 12, 273 (1958)

- [43] L. HENRY, G. AMAT, Cahier Phys., 14, 230 (1958)
- [44] T. OKA, Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc., 6, 472 (1961)
- [45] J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectrosc., 39, 364 (1971)
- [46] L. NEMES, J. Mol. Spectrosc., 28, 59 (1968)
- [47] T. OKA, J. Mol. Spectrosc., 29, 89 (1969)
- [48] J. KRAITCHMAN, Am. J. Phys., 21, 17 (1953)
- [49] C. di LAURO, L. NEMES, kézirat előkészületben
- [50] J.H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys., 23, 213 (1951)
- [51] NEMES L., Kémiai Közlemények, 54, 378 (1980)
- [52] R.A. ASHBY, R.L. WERNER, J. Mol. Spectrosc., 19, 184
(1965)
- [53] D.M. LEVINE, D.A. DOWS, J. Chem. Phys., 46, 1168
(1967)
- [54] J.M. BROWN, J. Mol. Spectrosc., 37, 179 (1971)

- [55] L. NEMES, Acta Phys. Hung., 39, 59 (1975)
- [56] I. KOVÁCS, S. SINGER, Phys. Zeitschrift, 43, 362 (1942)
- [57] S. CASTELLANO, A.A. BOTHNER-BY, J. Chem. Phys., 41,
3863 (1964)
- [58] W.F. ROWE, E.B. WILSON, J. Mol. Spectrosc., 56, 163
(1975)
- [59] W.F. EDGELL, R.E. MOYNIHAN, J. Chem. Phys., 27, 155
(1957)
- [60] L.C. HOSKINS, J. Chem. Phys., 45, 4594 (1966)
- [61] I.W. LEVIN, S. ABRAMOWITZ, J. Chem Phys., 44, 2562
(1966); 50, 4860 (1969)
- [62] I.W. LEVIN, S. ABRAMOWITZ, Inorg. Chem., 5, 2024
(1966); 6, 538 (1967)
- [63] NEMES L., Kémiai Közlemények, 32, 239 (1969)
- [64] L. NEMES, Acta Chim. Hung., 64, 59 (1970)

- [65] L. NEMES, Bull. de l'Inst. Phys. Rech. Atom., 21, 237
(1971)
- [66] G. JALSOVSZKY, L. NEMES, Acta Chim. Hung., 68, 65
(1971)
- [67] L. NEMES, J.L. DUNCAN, I.M. MILLS, Spectrochim. Acta,
23a, 1803 (1967)
- [68] J. OVEREND, B. CRAWFORD, Jr., J. Chem. Phys., 29, 1002
(1958)
- [69] S. BRODERSEN, E.H. RICHARDSON, J. Mol. Spectrosc., 4,
439 (1960)
- [70] I.M. MILLS, J.L. DUNCAN, J. Mol. Spectrosc., 9, 244
(1962)
- [71] I.M. MILLS, W.L. SMITH, J.L. DUNCAN, J. Mol. Spectrosc.,
16, 349 (1965)
- [72] W.E. SCHULER, W.H. FLETCHER, J. Mol. Spectrosc., 1,
95 (1957)
- [73] D.R. EATON, H.W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc., A250, 39
(1959)

- [74] J.M.R. STONE, J. Mol. Spectrosc., 38, 503 (1971)
- [75] H.B. ANDERSEN, F. HEGELUND, N.R. ZANGENBERG, F. WINTHER,
J. Raman Spectrosc., 6, 238 (1977)
- [76] F. HEGELUND, J.L. DUNCAN, D.C. McKEAN, J. Mol. Spectrosc.,
65, 366 (1977)
- [77] Y. KOGA, S. KONDO, T. NAKANAGA, S. SAËKI, J. Chem. Phys.,
71, 2404 (1979)
- [78] G.W. HILLS, R.B. FOSTER, W.J. JONES, Mol Physics, 33,
1571 (1977)
- [79] T. FELDMAN, J. ROMANKO, H.L. WELSH, Can. J. Phys., 34,
737 (1956)
- [80] L. NEMES, S. SUZUKI, J. Raman Spectrosc., 2, 193 (1974)
- [81] J.L. DUNCAN, F. HEGELUND, G.W. HILLS, R.B. FOSTER, W
W.J. JONES, J. Mol. Spectrosc., 61, 470 (1976)
- [82] B.L. CRAWFORD, J.E. LANCASTER, R. INSKEEP, J. Chem.
Phys., 21, 678 (1953)
- [83] W.L. SMITH, I.M. MILLS, J. Chem. Phys., 40, 2095 (1964)

- [84] D.V. LERBERGHE, I.J. WRIGHT, J.L. DUNCAN, J. Mol. Spectrosc., 42, 251 (1972)
- [85] R.B. FOSTER, személyes közlés, 1977
- [86] H. KOPPER, Z. Phys. Chem., B34, 396 (1936)
- [87] H. GERSHINOWITZ, E.B. WILSON, Jr., J. Chem. Phys., 5, 500 (1937)
- [88] B. BAK, F.A. ANDERSEN, J. Chem. Phys., 22, 1050 (1954)
- [89] W.F. ARENDALE, W.H. FLETCHER, J. Chem. Phys., 24, 581 (1956)
- [90] P.E.B. BUTLER, D.R. EATON, M.W. THOMPSON, Spectrochim. Acta, 13, 223 (1958)
- [91] C.B. MOORE, G.C. PIMENTEL, J. Chem. Phys., 38, 2816 (1963)
- [92] B. BAK, E.S. KNUDSEN, E. MADSEN, J. RASTRUP-ANDERSEN, Phys. Rev., 79, 190 (1950)
- [93] H.R. JOHNSON, M.W.P. STRANDBERG, Phys. Rev., 82, 327a (1952)

- [94] H.R. JOHNSON, M.W.P. STRANDBERG, J. Chem. Phys., 20,
687 (1952)
- [95] A.P. COX, L.F. THOMAS, J. SHERIDAN, Spectrochim. Acta,
15, 542 (1959)
- [96] J.W.C. JOHNS, J.M.R. STONE, G. WINNEWISSER, J. Mol.
Spectrosc., 42, 523 (1972)
- [97] B.E. TURNER, Astrophys. J., 213, L75 (1977)
- [98] L. NEMES, J. Mol. Spectrosc., 72, 102 (1978)
- [99] L. NEMES, M. WINNEWISSER, Z. Naturforsch., 31a, 272
(1976)
- [100] P.D. MALLINSON, L. NEMES, J. Mol. Spectrosc., 59, 470
(1976)
- [101] NEMES L., Kémiai Közlemények, 46, 434 (1976)
- [102] Report on the Notation for the Spectra of Polyatomic
Molecules, J. Chem. Phys., 23, 1997 (1955)
- [103] J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys., 46, 1935 (1967)

- [104] D.C. McKEAN, J.L. DUNCAN, *Spectrochim. Acta*, A27,
1879 (1971)
- [105] L. NEMES, *J. Mol. Struct.*, 19, 807 (1973)
- [106] D.A. RAMSAY, *J. Chem. Phys.*, 43, S18 (1965)
- [107] A.D. WALSH, *J. Chem. Soc., London* (1953) 2266
- [108] A.L. ALLRED, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215 (1961)
- [109] L. NEMES, *J. Mol. Struct.*, 46, 67 (1978)
- [110] J. DEMAISON, *J. Mol. Struct.*, 31, 233 (1976)
- [111] J. DEMAISON, L. NEMES, *J. Mol. Struct.*, 55, 295 (1979)
- [112] J.K.G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.*, 48, 479 (1973)

Előadások nemzetközi konferenciákon

- E-1 L. NEMES: Rotational structure calculations for Coriolis interacting bands of formaldehyde, ketene and d_2 -allene,

Colloque de Dijon sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Dijon, 1971

- E-2 L. NEMES: The analysis of the K-structure of ν_8 and ν_9 of ketene, Second International Seminar on High Resolution Infrared Spectroscopy, Prága, 1972
- E-3 L. NEMES, M. WINNEWISSER, P.D. MALLINSON: The mm-wave and infrared spectra of dideutero-ketene, Troisième Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Tours, 1973
- E-4 L. NEMES: Jacobian elements for multiple Coriolis perturbations, Third International Seminar on High Resolution Infrared Spectroscopy, Prága (Liblice), 1974
- E-5 L. NEMES: Multiple Coriolis perturbations in the vibrational-rotational spectra of ketene and di-deutero-ketene, Second All-Union Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Novosibirsk, 1974
- E-6 L. NEMES: On the magnitude of a π_α^2 contribution to the rotation-vibration Hamiltonian, Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Tours, 1977

- E-7 L. NEMES: Exploring and analogy for symmetric and asymmetric top vibrational angular momentum effects, Fourth All-Union Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Novosibirsk, 1978
- E-8 L. NEMES: Dependence of Coriolis coupling on vibrational and rotational variables in asymmetric tops, Sixth International Seminar on High Resolution Infrared Spectroscopy, Prága (Liblice), 1980