

центробежная поправка также состоит из двух частей, из к-рых первая

$$-D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (12)$$

сдвигает уровни, а вторая, зависящая от симметрии М., может приводить к снятию вырождения уровней по знаку К. Для асимметричных волчков центробежная поправка к энергии определяется только численно. Константы кватричного центробежного искажения зависят от квадратичных членов разложения потенциальной поверхности и используются для определения гармонич. силовых постоянных М. Обычно из вращат. спектров М. определяются также константы центробежных поправок более высокого порядка (секстичные, октичные и др.), к-рые содержат информацию о константах ангармонизма М.

Колебательные уровни энергии М. В гармонич. приближении энергия колебат. уровней М. определяется суммой выражений типа (1) по всем нормальным колебаниям, к-рые возбуждены в данном состоянии:

$$\epsilon_v^{(0)} = \sum_k \omega_k (v_k + d_k/2), \quad (13)$$

где d_k — степень вырождения k -го колебания. Для М. типа асимметричного волчка все гармонич. колебат. состояния невырождены и ангармонизм только сдвигает их, как правило, вниз. Кубич. и кватричные члены разложения потенц. поверхности во втором приближении теории возмущений дают след. вклад в энергию:

$$\epsilon_v^{(2)} = \sum_{j,k} x_{jk} \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right), \quad (14)$$

где x_{jk} — постоянные ангармоничности, к-рые составляют обычно $1 \div 10$ см⁻¹, но для лёгких атомов возрастают до 100 см⁻¹. В гармонич. приближении (13) энергия колебат. уровней не зависит от колебат. угловых моментов l_i . Поэтому состояния М. типа симметричного и сферич. волчков, в к-рых возбуждены вырожденные колебания, могут быть вырожденными. Это вырождение частично снимается ангармонизмом, и получающееся расщепление называется ангармонич. расщеплением. Для М. такого типа энергия колебат. уровней рассчитывается по более общей, чем (14), ф-ле:

$$\epsilon_{vl}^{(2)} = \sum_{i,k} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum_{i,i'} g_{ii'} l_i l_{i'}, \quad (15)$$

в к-рой ангармонич. расщепление уровней представлено вторым членом. Напр., в М. с симметрией C_{3v} (напр., NH₃) уровень с $v_t = 2, l_t = 0, \pm 2$ (все остальные $v_k = 0$) расщепляется на подуровни с $l_t = 0$ и $l_t = \pm 2$ с интервалом между ними $4g_{tt'}$, а уровень с $v_t = 1, l_t = \pm 1$ и $v_t' = 1, l_t' = \pm 1$ расщепляется на подуровни с $l_t + l_t' = 0$ и $l_t = \pm 2$ с интервалом между ними $2g_{tt'}$. Ангармонич. расщепления вырожденных колебат. уровней М. типа симметричного и сферич. волчков (BF₃, SF₆ и т. д.) играют важную роль в многофотонном поглощении ИК-излучения.

Ф-лы (14) и (15) справедливы при отсутствии т. н. ангармонич. резонансов. Если осн. гармонич. частота ω_k равна или близка к составной гармонич. частоте $\omega_i + \omega_j$ и коэф. ангармоничности $K_{ijk} \neq 0$, то ангармонизм приводит к сильному перемешиванию состояний и аномальному сдвигу уровней, наз. случайными ангармонич. резонансами (или резонансами Ферми). Впервые такой эффект наблюдался в спектре комбинац. рассеяния света М. CO₂ и был интерпретирован Э. Ферми (E. Fermi) в 1931: сильное перемешивание состояний с $v_1 = 1$ и $v_2^2 = 2^0$ приводит к появлению в спектре комбинац. рассеяния двух полос ν_1 и $2\nu_2$ вблизи 1200 см⁻¹ с близкой интенсивностью (в отсутствие резонанса полоса $2\nu_2$ должна была быть намного слабее).

Ангармонич. резонансы наблюдаются и при $\omega_i \pm \omega_j \approx \omega_k \pm \omega_l, \omega_i \approx \omega_j \pm \omega_k \pm \omega_l$ и т. д., если отличны от нуля соответствующие коэффициенты ангармоничности. Ангармонические резонансы могут иметь место только между колебат. уровнями одинакового типа симметрии.

Вращательные уровни вырожденных колебательных состояний. Вращат. уровни возбуждённых невырожденных колебат. состояний отличаются от вращат. уровней осн. состояния только тем, что величины вращат. и центробежных постоянных немного (на 0,1 ÷ 1%) отличаются от их величин для осн. состояния, хотя при наличии случайных резонансов вращат. структура возбуждённого состояния может быть сильно деформированной. Качеств. отличие вращат. структуры вырожденных колебат. состояний от вращат. структуры невырожденных состояний определяется прежде всего наличием в вырожденных состояниях колебат. угловых моментов l_i . Для симметричного волчка взаимодействие l_i с вращат. угловым моментом J (наз. также кориолисовым взаимодействием) вносит вклад в энергию, к-рый в первом приближении равен:

$$-2B_z K \sum_i S_i^z l_i, \quad (16)$$

где S_i^z — постоянные кориолисова взаимодействия, зависящие от формы нормальных колебаний и структурных параметров М. Кориолисово взаимодействие даёт вклад в ангармонич. расщепление уровней с различными $|l_i|$. Кроме того, оно расщепляет уровень с $\pm K, \pm l$ от уровня с $\pm K, \mp l$, но уровни с $+K, +l$ и $-K, -l$, а также уровни с $+K, -l$ и $-K, +l$ остаются вырожденными: это вырождение снимается эффектами колебательно-вращат. взаимодействия более высокого порядка. В частном случае М. симметрии C_{3v} при $K = l_t = \pm 1$ (или $Kl_t = +1$) происходит расщепление на подуровни величины $q_t J(J+1)$, получившей назв. l -удвоения; константа l -удвоения q_t зависит от кубич. коэф. ангармоничности. Такое удвоение имеет место и для линейных молекул, для к-рых, однако, q_t зависит только от гармонич. части потенц. поверхности.

Электронные уровни энергии М. Численные значения энергий электронных уровней М. определяются методами квантовой химии, число же уровней разл. типов симметрии и их относит. расположение могут быть найдены на основе модельных представлений и соображений симметрии. Если рассматривать М. как объединённый атом (о. а.) или более простую объединённую М. (о. м.) с тем же числом электронов, то возможные электронные уровни разл. типов симметрии точечной группы М. можно определить, рассматривая расщепление электронных уровней о. а. или о. м. в электрич. поле искомой М. или просто корреляцию между уровнями о. а. и М. или же о. м. и М., к-рая легко определяется из характеров точечных групп. Напр., о. а. для CH₄ является атом Ne, а первые три уровня ¹S_g, ³P_u, ¹P_u коррелируют с уровнями типа ¹A₁, ³F₂, ¹F₂ М. CH₄ соответственно, т. е. основным уровнем CH₄ является уровень ¹A₁, первое возбуждённое состояние ³P_u атома Ne приводит к ³F₂-состоянию CH₄ и т. д. Ясно, что коррелируют уровни о. а. и М. с одинаковой мультиплетностью. Это справедливо, пока спин-орбитальное расщепление мало, а если же оно велико, то необходимо проводить корреляцию между полными волновыми ф-циями, учитывающими спин.

Электронные уровни М. можно получить также из уровней разъединённых атомов (р. а.) или групп атомов по векторной модели. При этом квантовое число Λ получается алгебрант. сложением проекций M_{L_i} орбитальных моментов всех атомов,

$$\Lambda = \left| \sum_i M_{L_i} \right|, \quad (17)$$