

XX. REZGÉSI PERTURBÁCIÓSZÁMÍTÁS

Alapvető referenciák:

C. ECKART, “Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules”, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935);

J. K. G. WATSON, “Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian”, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).

Nemlineáris molekulákra a rezgési-forgási Hamilton-operátor (megérdemelt elnevezése Watsonian) alakja cm^{-1} egységekben a következő:

$$\hat{H}_{\text{vr}} / hc = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r (\hat{P}_r^2 + Q_r^2) + V_{\text{anh}}(Q_r) / hc + \sum_{\alpha, \beta} (\hbar^2 / hc) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) (\hat{J}_\beta + \hat{\pi}_\beta) + U_{\text{W}} / hc$$

Az első tag a rezgési kinetikus és a harmonikus potenciális energia összege (n darab harmonikus oszcillátor, a dimenziómentes normál koordinátákat Q_r , a konjugált momentumokat \hat{P}_r jelöli), a második tag a potenciális energia anharmonikus része, a harmadik tag a forgási kinetikus energiát és a rezgési-forgási kölcsönhatásból származó tagokat tartalmazza [\hat{J}_α a forgási impulzusmomentum α -dik komponense, míg $\hat{\pi}_\alpha$ a Coriolis csatolási operátor (gyakran pontatlanul “rezgési” impulzusmomentum)], míg $\mu_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y$, vagy z) az effektív reciprok (inverz) tehetetlenségi nyomaték tenzor, míg a negyedik, úgynevezett (extrapotenciális) Watson-tag kis, tömegfüggő korrekciós tag az effektív potenciális energia függvényhez. (Lineáris molekulákra a megfelelő kifejezést WATSON adta meg.) Az integrálási térfogatelem:

$$dV = d\phi \sin \theta d\theta d\chi dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N-6}$$

Az ún. „rezgési” impulzusnyomaték definíciója:

$$\hbar \hat{\pi}_\alpha = \sum_{\beta\gamma} e_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ik} m_i^{1/2} r_{i\beta} l_{i\gamma,k} P_k = \dots = \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \hat{P}_l ,$$

ahol

$$\zeta_{lk}^\alpha = -\zeta_{kl}^\alpha = \sum_i (l_{i\beta,l} l_{i\gamma,k} - l_{i\gamma,k} l_{i\beta,k})$$

az ún. Coriolis-állandók, α , β , és γ ciklikus sorrendben (x , y , z), míg

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{I}'')^{-1} \mathbf{I}^e (\mathbf{I}'')^{-1} ,$$

$$I_{\alpha\beta}^e = \sum_i m_i \left(\delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma (r_{i\gamma}^e)^2 - r_{i\alpha}^e r_{i\beta}^e \right) ,$$

$$I''_{\alpha\beta} = I''_{\beta\alpha} = I_{\alpha\beta}^e + \frac{1}{2} \sum_k a_k^{\alpha\beta} Q_k ,$$

$$a_k^{\alpha\beta} = a_k^{\beta\alpha} = \left(\partial I_{\alpha\beta} / \partial Q_k \right)_e = 2 \sum_i m_i^{1/2} \left(\delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma r_{i\gamma}^e l_{i\gamma,k} - r_{i\alpha}^e l_{i\beta,k} \right) ,$$

$$m_i^{1/2} d_{i\alpha} = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{i\alpha,k} Q_k \quad (\alpha = x, y, z) ,$$

A Hamiltonian paramétereit:

I^e : referencia geometria határozza meg,

$a_k^{\alpha\beta}$, ζ_{kl}^α : normálkoordináták alakjától függenek.

Utóbbiakra nagyszámú összegszabály vonatkozik, pl.

$$\sum_k (a_k^{\alpha\alpha})^2 = 4I_\alpha , \quad \sum_k a_k^{\alpha\alpha} a_k^{\beta\beta} = 2(I_\alpha + I_\beta - I_\gamma) , \quad \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha \zeta_{kl}^\beta = 0 .$$

A lineáris molekulák speciális esetet képeznek,

$$\hat{H}_{\text{vr}} = \frac{\hbar^2}{2I'} \left\{ (\hat{J}_x - \hat{\pi}_x)^2 + (\hat{J}_y - \hat{\pi}_y)^2 \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + V(Q) ,$$

ahol

$$I' = (I''_{xx})^2 / I''_{xx} .$$

A nemvariációs alapú megoldások számára a rezgési-forgási Hamilton operátor az alábbi alakba fejthető ki (az U_W Watson-tag elhanyagolásával):

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{vr}} = & \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{J}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (\hat{P}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) + \\ & + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} (\mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta}^e) \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_{\alpha} \hat{\pi}_{\beta} + \hat{J}_{\beta} \hat{\pi}_{\alpha}) + \\ & + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_{\alpha} \hat{\pi}_{\beta} + \frac{1}{6} \sum_{kst} \Phi_{kst} Q_k Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{kstu} \Phi_{kstu} Q_k Q_s Q_t Q_u + \dots\end{aligned}$$

Az első sor a merev rotátor – harmonikus oszcillátor tagokat tartalmazza (tehetlenségi főtengely rendszerben), a következő tag a nem-merev rotátor korrekciókat tartalmazza, ezt követi a Coriolis-tag, mely a rezgési-forgási kölcsönhatásnak felel meg, majd legvégül következnek a rezgési anharmonicitási tagok.

Az inverz tehetlenségi tenzor sorfejtése:

$$\mu_{\alpha\beta} = \left(I_{\alpha}^{-1} \right) \left\{ I_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} - \sum_k a_k^{\alpha\beta} Q_k + \frac{3}{4} \sum_{kl\gamma} a_k^{\alpha\gamma} Q_k I_{\gamma}^{-1} a_l^{\gamma\beta} Q_l - \dots \right\} \left(I_{\beta}^{-1} \right)$$

Ezt a kifejezést a fenti sorfejtett alakba beírva a Hamilton operátor sok tagból álló összeggé alakul, melyek mindegyike a Q_l, \hat{P}_l rezgési és a \hat{J}_l forgási operátoroktól függ. A tagokat szokás \hat{H}_{mn} -nel jelölni, ahol m a rezgési (Q_l vagy P_l) kitevőt, n a forgási (\hat{J}_l) kitevőt jelöli ($\hat{H}_{11} = 0$):

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{vr}} = & \hat{H}_{20} + \hat{H}_{30} + \hat{H}_{40} + \dots & (\text{rezgési tagok}) \\ & + \hat{H}_{21} + \hat{H}_{31} + \hat{H}_{41} + \dots & (\text{Coriolis tagok}) \\ & + \hat{H}_{02} + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{22} + \dots & (\text{forgási tagok})\end{aligned}$$

Néhány fontosabb kifejezés:

$$H = \sum_{m,n} H_{mn} ,$$

$$H_{02} = \sum_{\alpha} B_{\alpha}^e J_{\alpha}^2 ,$$

$$H_{12} = \sum_{\alpha,\beta} \sum_k B_k^{\alpha\beta} q_k J_{\alpha} J_{\beta} ,$$

$$H_{22} = \frac{3}{8} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{k,l} B_{\gamma}^{-1} (B_k^{\alpha\gamma} B_l^{\gamma\beta} + B_l^{\alpha\gamma} B_k^{\gamma\beta}) q_k q_l J_{\alpha} J_{\beta} ,$$

$$H_{20} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) \left(= \frac{1}{2} \sum_k (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \right) ,$$

$$H_{30} = \frac{1}{6} \sum_{l,m,n} k'_{lmn} q_l q_m q_n ,$$

$$H_{40} = \frac{1}{24} \sum_{k,l,m,n} k'_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \dots ,$$

$$k'_{lmn} = (hc)^{-1} (\partial^3 V / \partial q_l \partial q_m \partial q_n)_e / hc ,$$

$$k'_{klmn} = (hc)^{-1} (\partial^4 V / \partial q_k \partial q_l \partial q_m \partial q_n)_e / hc ,$$

ahol az ún. forgási deriváltak (cm^{-1}),

$$B_k^{\alpha\beta} = (\hbar^2 / 2hc) (\partial \mu_{\alpha\beta} / \partial Q_k)_0 = -[\hbar^3 / 2(hc)^{3/2}] (a_k^{\alpha\beta} / I_{\alpha\alpha}^0 I_{\beta\beta}^0 \omega_k^{1/2}) ,$$

a dimenziómentes normálkoordináták q_k és $\omega_k = \nu_k / c$ szerepelnek, valamint

$$Q_k = \gamma_k^{-1/2} q_k , P_k = \hbar \gamma_k^{1/2} p_k \text{ és } \gamma_k = (hc \omega_k / \hbar^2) = \lambda_k^{1/2} / \hbar .$$

A \hat{H}_{mn} operátor nagyságrendjét úgy kell érteni, mint a rezgési-forgási energiához való hozzájárulásának nagyságrendjét. Természetesen ez a nagyságrend függ a rezgési és forgási kvantumszámoktól. Legyen az ún. Born-Oppenheimer paraméter $\kappa = (m_e / m_p)^{1/4} = 10^{-1}$. Például kis forgási kvantumszámokra $H_{02} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2$ hozzájárulása $v = 1$ -hez $\kappa^2 T_v$. Ugyanakkor persze $v = 1$ és $J = 30$ esetén $H_{02} \approx H_{20}$.

Ennek ellenére lehetséges és szükséges is a tagok nagyságrendbe rendezése, ha a levágott operátorokat perturbációszámításhoz kívánjuk alkalmazni. A BO paraméter az egyik lehetőség a rendezésre, míg Nielsen az $\varepsilon = (B / \omega)^{1/2}$ hányados alapján rendezte a tagokat.

Operátor	BO séma	Nielsen séma
H_{m0}	$\kappa^{m-2} T_v$	$\varepsilon^{m-2} T_v$
H_{m2}	$\kappa^{m+2} T_v$	$\varepsilon^m T_v$
H_{m1}	$\kappa^m T_v$	$\varepsilon^{m-1} T_v$

Szerencsére a tagok konvergenciája elegendően gyors félmerev molekulákra. Például $H_{m+1,2} / H_{m2}$, azaz $B_k^{\alpha\alpha} / B_{\alpha}$, 10^{-1} vagy annál kisebb a legkönnyebb molekulák (pl. H₂O) kivételével.

Ha az egyszerű Q_l, \hat{P}_l rezgési és a \hat{J}_l forgási operátorok mátrixelemei ismertek valamilyen bázison, úgy a kifejtett Hamiltonian \hat{H}_{mn} tagjai egyszerűen kifejezhetőek. A nulladrendű Hamiltonian (merev rotátor – harmonikus oszcillátor) sajátfüggvényeinek bázisán a Q_l, \hat{P}_l rezgési és a \hat{J}_l forgási operátorok mátrixelemei analitikusan megadhatóak.

Egyszerűségénél fogva a kvantummechanika minden területén szívesen használjuk az alacsony rendű perturbációszámítást, ez alól nem kivétel a rezgési-forgási spektroszkópia sem. Itt azonban többnyire nem az általában megszokott Rayleigh–Schrödinger, illetve Brillouin–Wigner perturbációszámításokat, hanem az ún. van Vleck-transzformációt – melyet szokás kanonikus, illetve kontakt transzformációnak is nevezni – alkalmaz-
zák előszeretettel. A van Vleck-transzformáció képletei rendkívül hasonlóak a szokásos – másodrendű – perturbációszámítás képleteihez. Így tulajdonképpen ízlés kérdése, hogy ki milyen módon számítja ki azon formulákat, melyek a Hamilton-operátor paramétereit – alapvetően a potenciális energia operátor elemeit – a spektroszkópiai módszerekkel mérhető mennyiségeknek feleltetik meg.

A kontakt (van Vleck) transzformációs módszer

Kiindulási pontunk az alábbi egyenlet,

$$H = H_0 + \lambda H_1,$$

ahol λ egyszerű számítási segédeszköz (perturbációs paraméter), a számítások befejeztével a $\lambda = 1$ helyettesítés szolgáltatja a végeredményt.

Tegyük fel, hogy a Hamilton-operátor fenti megosztását úgy végeztük el, hogy H_0 mátrixelemei kizárólag diagonális blokkokban helyezkednek el, míg H_1 mátrixelemei ezen diagonális blokkokon kívül is elhelyezkedhetnek, azokat a blokkokat „összekötik”.

A kontakt transzformációs módszer alap gondolata a $H\psi = E\psi$ sajátérték probléma transzformálása

$$\tilde{H}\phi = E\phi, \quad \tilde{H} = \exp(iS)H \exp(-iS), \quad \phi = \exp(iS)\psi$$

alakká, ahol S hermitikus operátor, és így $\exp(iS)$ unitér operátor. Ha a transzformált \tilde{H} diagonális valamely ϕ bázison, úgy az E sajátértékek H sajátértékei is, míg H sajátfüggvényeit $\psi = \exp(-iS)\phi$ adja meg. Legáltalánosabban, a \tilde{H} matrix nem diagonális, lehet csupán blokk-diagonális alakú. Ekkor ezeket a blokkokat diagonalizálni kell egy további $U\tilde{H}U^{-1}$ transzformációval, ahol U unitér.

Az egyszeres van Vleck-transzformációt úgy is tekinthetjük, hogy alkalmazunk egy olyan unitér transzformációt, mely λ szerint első rendben eltünteti H_1 azon mátrixelemeit, melyek a diagonális blokkokon *kívül* helyezkednek el, ugyanakkor λ szerint első rendben megőrzi H_1 azon mátrixelemeit, melyek a diagonális blokkokon *belül* helyezkednek el. Ekkor H_1 azon mátrixelemei, melyek a diagonális blokkokon kívül vannak, λ -ban másodrendűekké válnak és az energiához csak λ szerinti negyedik rendben járulnak hozzá. Azaz λ szerinti harmadik rendig bezárólag a transzformált H mátrix, melyet jelöljünk \tilde{H} -val, csak olyan diagonális blokkokat tartalmaz, mint amelyeket H_0 is tartalmazott.

Ha kívánatos, \tilde{H} -t is alávethetjük egy újabb van Vleck-transzformációnak, és az eljárást a Hamilton-mátrix megkívánt szerkezetének eléréséig folytathatjuk.

A rezgési-forgási Hamilton-operátor ilyen kontakt transzformációját először Nielsen és munkatársai vizsgálták részletekbe menően.

Nézzük, hogyan írhatjuk fel formálisan a megkívánt unitér transzformációkat, melyek az $e^{i\lambda S_1}$, $e^{i\lambda^2 S_2}$ stb. operátorokkal történnek, amennyiben

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \lambda^3 H^{(3)} + \dots$$

Tudjuk, hogy bármely \mathbf{T} unitér transzformáció felírható exponenciális alakban,

$$\mathbf{T} = \exp(i\lambda \mathbf{S}),$$

ahol \mathbf{S} egy még ismeretlen önadjungált mátrix. \mathbf{T} sorba fejtésekor azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{T} = \mathbf{E} + i\lambda \mathbf{S} - \lambda^2 \mathbf{S}^2 / 2! - i\lambda^3 \mathbf{S}^3 / 3! + \dots,$$

ahol \mathbf{E} az egységmátrix. Ekkor az eredeti \mathbf{H} -ból unitér transzformációval származtatott mátrix a következő alakba írható:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}} &= \mathbf{T} \mathbf{H} \mathbf{T}^{-1} = \\ &= \left[\mathbf{E} + i\lambda \mathbf{S} - \lambda^2 \mathbf{S}^2 / 2 + \dots \right] \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 \left[\mathbf{E} - i\lambda \mathbf{S} - \lambda^2 \mathbf{S}^2 / 2 - \dots \right] = \\ &= \tilde{\mathbf{H}}^{(0)} + \lambda \tilde{\mathbf{H}}^{(1)} + \lambda^2 \tilde{\mathbf{H}}^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

Összegyűjtve a λ azonos hatványait tartalmazó tagokat, a transzformált \mathbf{H} mátrix első néhány tagjára a következő kifejezéseket nyerjük:

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(0)} = \mathbf{H}^{(0)}$$

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(1)} = \mathbf{H}^{(1)} + i[\mathbf{S}_1, \mathbf{H}^{(0)}]$$

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(2)} = \mathbf{H}^{(2)} + i[\mathbf{S}_1, \mathbf{H}^{(1)}] - \frac{1}{2}[\mathbf{S}_1, [\mathbf{S}_1, \mathbf{H}^{(0)}]] + i[\mathbf{S}_2, \mathbf{H}^{(0)}]$$

stb.

A $\tilde{H}^{(1)}$ -re vonatkozó egyenlet határozza meg az S_1 választásunkat. Azt kívánjuk elérni, hogy $\tilde{H}^{(1)}$ legyen blokk-diagonális alakú. Ha a mátrixelemeket $\tilde{H}^{(0)} = H^{(0)}$ sajátfüggvényei segítségével számítjuk, akkor a $\tilde{H}^{(1)}$ -re vonatkozó egyenlet az alábbiak szerint alakul:

$$\langle a | \tilde{H}^{(1)} | b \rangle = \langle a | H^{(1)} | b \rangle - i(E_a^{(0)} - E_b^{(0)}) \langle a | S_1 | b \rangle.$$

- (a) Amennyiben $E_a^{(0)} \neq E_b^{(0)}$, $\langle a | \tilde{H}^{(1)} | b \rangle$ -t nullává tehetjük az alábbi választással:

$$\langle a | S_1 | b \rangle = -i \frac{\langle a | H^{(1)} | b \rangle}{E_a^{(0)} - E_b^{(0)}}.$$

- (b) Amennyiben $E_a^{(0)} = E_b^{(0)}$,

$$\langle a | \tilde{H}^{(1)} | b \rangle = \langle a | H^{(1)} | b \rangle.$$

Mindezek alapján meg tudjuk S_1 -t választani úgy, hogy a különböző nulladrendű energiával rendelkező állapotok közötti csatolást eltüntesse.

- (c) Amennyiben $E_a^{(0)} \approx E_b^{(0)}$, az S_1 -re vonatkozó egyenlet megoldása problémás, S_1 mátrixelemei túl nagyok lesznek és így $\tilde{H}^{(2)}$ -höz, stb. túl nagy hozzájárulásokat adnak. Ekkor választásunk $\langle a | S_1 | b \rangle = 0$.

A fenti egyenletek definiálják számunkra, hogy milyenek kell azon S_1 -nek lennie, mely számunkra a megfelelő unitér transzformációt adja. Ezen összefüggéseket a megfelelő kifejezésbe behelyettesítve megkaphatjuk a transzformált Hamilton-mátrix elemeit a kívánatos blokkokon belül:

$$\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(0)} | k \rangle = \langle j | \mathbf{H}^{(0)} | k \rangle = E_j \delta_{jk} ,$$

$$\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(1)} | k \rangle = \langle j | \mathbf{H}^{(1)} | k \rangle ,$$

valamint

$$\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(2)} | k \rangle = \sum_{\alpha \neq j, k} \frac{\left[\frac{1}{2}(E_j + E_k) - E_\alpha \right] \langle j | \mathbf{H}^{(1)} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{H}^{(1)} | k \rangle}{(E_j - E_\alpha)(E_k - E_\alpha)} .$$

A legtöbb gyakorlati alkalmazás esetén elegendő, ha csupán a másodrendű korrekció formuláit alkalmazzuk. Megjegyzendő ugyanakkor, hogy nagyon fontos további egyszerűsítés érhető el, ha a kölcsönható blokkok közötti energiaszeparáció lényegesen nagyobb, mint az azonos blokkon belüli energiaszint-különbségek. Ekkor azt mondhatjuk, hogy az adott blokkon belüli szintek kvázidegeneráltak a blokkok közötti szeparációhoz képest.

Másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2)

Ha a molekulacentrált koordinátatengelyeket mint az egyensúlyi magkonfigurációhoz tartozó főtengetyeket választjuk, akkor az alábbi sorfejtést írhatjuk fel az inverz tehetetlenségi nyomaték tenzorra:

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(e)} + \sum_r \mu_{\alpha\beta}^{(r)} q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \mu_{\alpha\beta}^{(r,s)} q_r q_s + \dots,$$

ahol

$$\mu_{\alpha\beta}^{(e)} = (1/I_\alpha) \delta_{\alpha\beta},$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(r)} = (\partial \mu_{\alpha\beta} / \partial q_r) = -a_r^{(\alpha\beta)} / \gamma_r^{1/2} I_\alpha I_\beta,$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(r,s)} = (\partial^2 \mu_{\alpha\beta} / \partial q_r \partial q_s) = \sum_\xi 3(a_r^{(\alpha\xi)} a_s^{(\beta\xi)} + a_r^{(\alpha\xi)} a_s^{(\beta\xi)}) / 4\gamma_r^{1/2} \gamma_s^{1/2} I_\alpha I_\beta I_\xi,$$

és $I_\alpha = I_{\alpha\alpha}^{(e)}$ az a főtengety szerinti egyensúlyi tehetetlenségi nyomaték, valamint $a_r^{(\alpha\beta)} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial q_r)$, a tehetetlenségi nyomaték tenzor elemeinek normálkoordináták szerinti deriváltja. A $\gamma_r = 2\pi c \omega_r / \hbar$ skálafaktort már megismertük a normálkoordináták tárgyalásakor, míg

$$\pi_\alpha = \sum_{r,s} \xi_{r,s}^{(\alpha)} q_r q_s (\omega_s / \omega_r)^{1/2},$$

ahol $\xi_{r,s}^{(\alpha)}$ az ún. Coriolis-kölcsönhatási állandók. Watson mutatta meg, hogy az U_W korrekciós tagot az alábbi módon adhatjuk meg:

$$U_W = -(\hbar^2 / 8) (\mu_{xx} + \mu_{yy} + \mu_{zz}),$$

ami ismételten sorbafejthető a $\mu_{\alpha\beta}$ -ra megismert összefüggés segítségével, de általában ezt a tagot szokás elhanyagolni kicsiny volta miatt.

A perturbációs analízis eredményét úgy is felfoghatjuk, mint a spektroszkópai állandókra vonatkozó képletek sorozatát. A lényeg, hogy a transzformált vagy effektív energiaoperátor koefficiensei az eredeti Hamilton-operátorban megjelenő paraméterek –frekvenciák, anharmonikus erőállandók stb. – függvényei. Ezen egyenletek száma túl nagy és alakjuk túl bonyolult ahhoz, hogy itt azokat részletesen leírjuk.

A rezgési-forgási csatolási állandókra, α_r^B , illetve az anharmonicitási állandókra, x_{rs} , vonatkozó kifejezéseket érdemes kiemelni. Aszimmetrikus pörgettyűkre az összefüggések a következők:

$$-\alpha_r^B = \frac{2B_e^2}{\omega_r} \left[\sum_{\xi} \frac{3(a_r^{(b\xi)})^2}{4I_{\xi}} + \sum_s (\xi_{r,s}^{(b)})^2 \frac{3\omega_r^2 + \omega_s^2}{\omega_r^2 - \omega_s^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_s \phi^{rrs} a_s^{(bb)} \frac{\omega_r}{\omega_s^{3/2}} \right]$$

és

$$x_{rs} = \frac{1}{4} \phi^{rssi} - \frac{1}{4} \sum_t \phi^{rrt} \phi^{sst} / \omega_t - \frac{1}{2} \sum_t (\phi^{rst})^2 \omega_t (\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2) / \Delta_{rst} + \left[A(\zeta_{r,s}^{(a)})^2 + B(\zeta_{r,s}^{(b)})^2 + C(\zeta_{r,s}^{(c)})^2 \right] \times [(\omega_r / \omega_s) + (\omega_s / \omega_r)]$$

ahol

$$\Delta_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)(\omega_r - \omega_s - \omega_t)(\omega_s - \omega_r - \omega_t)(\omega_t - \omega_r - \omega_s) .$$

Lineáris molekulák esetén a másodrendű perturbációs számítás a következő kifejezéseket eredményezi:

$$-\alpha_s = \frac{2B_e^2}{\omega_{sr}} \left[\frac{3a_s^2}{4I_e} + \sum_t \zeta_{st}^2 \frac{3\omega_s^2 + \omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_{s'} \phi^{sss'} a_{s'} \frac{\omega_s}{\omega_s^{3/2}} \right]$$

és

$$-\alpha_t = \frac{2B_e^2}{\omega_t} \left[\frac{1}{2} \sum_s \zeta_{st}^2 \frac{3\omega_t^2 + \omega_s^2}{\omega_t^2 - \omega_s^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_s \phi^{stt} a_s \frac{\omega_t}{\omega_s^{3/2}} \right],$$

valamint az anharmonicitási állandók diagonális tagjaira

$$x_{ss} = \frac{1}{16} \phi^{ssss} - \frac{1}{16} \sum_{s'} \phi^{sss'} \frac{8\omega_s^2 - 3\omega_{s'}^2}{\omega_s(4\omega_s^2 - \omega_{s'}^2)},$$

$$x_{tt} = \frac{1}{16} \phi^{tttt} - \frac{1}{16} \sum_s (\phi^{stt})^2 \frac{8\omega_t^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_t^2 - \omega_s^2)},$$

ahol az s , illetve s' indexek a nem-degenerált, míg a t index a degenerált normál rezgéseket jelöli.

A rezgési-forgási csatolási állandóra megadott kifejezést a kétatomos molekulákra vonatkozó

$$-\alpha^B = \frac{2B_e^2}{\omega} [3 + \phi_3 / (2B_e \omega)],$$

képlettel, az anharmonicitási állandókra vonatkozót az

$$-x = \phi_4 / 16 - 5\phi_3^2 / 48\omega$$

képlettel érdemes összevetni. A kifejezések hasonlósága nyilvánvaló. Az is látszik, hogy az α_r -ekre vonatkozó három tag közül kettő a harmonikus erőteréből számítható, továbbá a “valódi” anharmonicitási tag csak a diagonális és a szemidiagonális (ϕ^{ij}) köbös erőállandóktól függ.

Perturbáció-rezonancia számítás

Gerjesztett rezgési szintek számítására a gyakran fellépő rezonanciák miatt az egyszerű másodrendű rezgési perturbációszámítási (VPT2) módszer általában nehézkesen alkalmazható. Az ily módon különösen fontos szerephez jutó rezonancia kölcsönhatások két alapvető típusát szokás megkülönböztetni: a harmadrendű (kübös), illetve a negyedrendű (kvartikus) rezonanciákat. A köbös rezonanciát gyakran Fermi-rezonanciának is nevezik. A negyedrendű (kvartikus) rezonanciák egyik fontos típusa az ún. Darling–Dennison-rezonancia.

A rezonancia kölcsönhatásokat figyelembe kell venni a rezgési színeképek számításakor, ami általában annyit jelent, hogy a rezonancia tagokat el kell hanyagolni a VPT2 számítás alapján molekulaállandókat megadó komplex kifejezések alkalmazása során.

A VPT2 közelítésben számolt Hamilton-mátrix diagonális. A perturbációs és variációs színekép számítási módszer előnyeit bizonyos értelemben egyesítő rezgési energiaszint számítási eljárás, az ún. perturbációs-rezonancia (PERES) modell lényege az, hogy a Hamilton-mátrix diagonális elemeit továbbra is a szokásos VPT2 közelítés keretein belül számítjuk, míg a rezonancia kölcsönhatásoknak megfelelő diagonálison kívüli mátrixelemeket nem hanyagoljuk el, hanem a harmonikusan csatolt anharmonikus oszcillátorok modellje segítségével számítjuk. A javasolt modell további fontos részlete az ún. polyad pszeudokvantumszám (P) bevezetése, melyet például a víz esetére az alábbiak szerint definiálhatunk:

$$P = 2 \nu_1 + \nu_2 + 2 \nu_3 ,$$

ahol ν_1 , ν_2 és ν_3 a szimmetrikus nyújtási, a hajlítási, illetve az aszimmetrikus nyújtási mozgásra vonatkozó kvantumszámok. A rezonancia kölcsönhatásokat mindig csak egy adott polyad kvantumszámnak megfelelő blokkon belül vesszük figyelembe, a blokkok közötti kölcsönhatásokat elhanyagoljuk.