Для линейных многоатомных М., симметричных и сферич. волчков кроме упомянутых угл. моментов используются также колебат. угл. моменты l_t для каждого вырожденного колебания и полный колебат. угл. момент $l = \sum_t l_t$. Для симметричных волчков важное значение имеет квантовое число K проекции вращат. угл. момента на выделенную ось симметрии М.; $K = 0$ в невырожденных колебат. состояниях и $K = l$ в вырожденных колебат. состояниях линейных М. Для асимметричных волчков K теряет смысл, а для обозначения вращат. уровней используют символ $J_{K_aK_c}$, где K_a и K_c являются проекц. квантовыми числами для предельных случаев вытянутого (a) и сплюснутого (c) симметричного волчка. Для сферич. волчков K также не имеет смысла, и вместо него используют типы симметрии уровней с данными J и их кратность.

Разл. электронные уровни с заданным L линейной М. обозначают $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \ldots$ в соответствии со значениями $\Lambda = 0,1,2,3,\ldots$ Между типами симметрии и значениями Λ имеется взаимно однозначное соответствие, поэтому неприводимые представления точечных групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ также обозначаются $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$. Мультиплетность уровня, определяемая значениями $2S + 1$, записывается слева сверху Λ. Напр., $^3\Sigma$ обозначает уровень с $\Lambda = 0$ и $S = 1$, а $^2\Pi$ обозначает уровень с $\Lambda = 1$ и $S = {}^1/_2$. К этому символу добавляется значение J, N или F для каждого вращат. подуровня, а если необходимо, то ещё и номер колебат. уровня v. Для нелинейных М. Λ не имеет смысла, вместо Λ используется тип симметрии, а остальные обозначения сохраняются.

В простейшем приближении каждому нормальному колебанию М. ν_k сопоставляется гармонический осциллятор с энергией

$$\omega_k\left(v_k + \frac{1}{2}\right), \tag{1}$$

где ω_k — волновое число, v_k — колебат. квантовое число. Состояние М., в к-ром возбуждено неск. колебаний, обозначают набором чисел v_k. Напр., состояние (1, 2, 1) М. H_2O характеризуется числами $v_1 = 1$, $v_2 = 2$ и $v_3 = 1$ (иногда такое состояние обозначают $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$). Если возбуждены вырожденные колебания, то квантовые числа v_t снабжаются также верхним индексом l_3, указывающим квантовое число колебат. углового момента, равное $\pm v_t$, $\pm(v_t - 2)$, ...: напр., состоянию $(2, 3^{\pm 1}, 1)$ отвечают квантовые числа $v_1 = 2$, $v_2 = 3$, $l_2 = \pm 1$, $v_3 = 1$.

Вращательные уровни энергии М. в $^1\Sigma$-состоянии. Вращат. уровни М. качественно описываются в рамках модели жёсткого волчка. Вращат. энергия жёсткой (т. е. колебания её атомных ядер незначительны) двухатомной М. в $^1\Sigma$-состоянии

$$\mathscr{E}_r = BJ(J + 1); \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 Ic} (\text{см}^{-1}), \tag{2}$$

где B — вращат. постоянная, I — момент инерции. Ф-ла (2) справедлива также для жёсткой линейной М. и для жёсткого сферич. волчка в $^1\Sigma$-состоянии, причём каждый J — уровень сферич. волчка $(2J + 1)$-кратно вырожден по проекции J на одну из осей М. (для линейной М. эта проекция равна нулю). Для жёсткого симметричного волчка два из трёх гл. моментов инерции равны между собой и энергия

$$\mathscr{E}_r = B_x J(J + 1) + (B_z - B_x)K^2, \tag{3}$$

где z — выделенная ось симметрии волчка, а ось x перпендикулярна z. Оси инерции М. принято обозначать также буквами a, b, c, причём $I_a \leqslant I_b \leqslant I_c$, а вращат. постоянные буквами $A \geqslant B \geqslant C$. В зависимости от соответствия между осями x, y, z и a, b, c симметричные волчки разделяются на два класса — вытянутые, для к-рых энергия

$$\mathscr{E}_r = BJ(J + 1) + (A - B)K_a^2, \tag{4}$$

и сплюснутые, для к-рых

$$\mathscr{E}_r = BJ(J + 1) + (C - B)K_c^2. \tag{5}$$

В качестве оси квантования вращат. угл. момента в (4) выбрана ось a ($I_b = I_c$), а в (5) — ось c ($I_a = I_b$).

При промежуточных значениях B уровни с разл. значениями пары чисел K_a, K_c при заданном J не пересекаются, поэтому символ $J_{K_aK_c}$ является однозначной характеристикой вращат. уровней асимметричного волчка, когда $I_a \neq I_b \neq I_c$. Числа J, K_a и K_c тесно связаны с числом и ориентацией узлов волновой ф-ции асимметричного волчка. Энергия увеличивается с ростом K_a и уменьшается с ростом K_c, т. е. энергия растёт в соответствии с последовательностью квантовых чисел:

$$J_{0,J}, J_{1,J}, J_{1,J-1}, J_{2,J-1}, J_{2,J-2}, \ldots, \ldots, J_{J-1,2}, J_{J-1,1}, J_{J,1}, J_{J,0}. \tag{6}$$

Сумма $K_a + K_c$ равна J (при чётном J) или $J + 1$ (при нечётном J). Асимметрия волчка характеризуется параметром:

$$\chi = (2B - A - C)/(A - C); \quad -1 \leqslant \chi \leqslant 1, \tag{7}$$

к-рый равен -1 для вытянутого и $+1$ для сплюснутого симметричных волчков. Поэтому вместо $J_{K_aK_c}$ пишут также $J_{K_{-1}K_{+1}}$. Энергия асимметричного волчка определяется только численно как собств. значения матрицы энергии, записанной в базисе волновых ф-ций симметричного волчка. Отличные от нуля элементы этой матрицы равны:

$$\langle J,K|H|J,K\rangle = \frac{1}{2}(B_x + B_y)J(J+1) + \left[B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y)\right]K^2, \tag{8}$$

$$\langle J,K \pm 2|H|J,K\rangle = \frac{1}{4}(B_x - B_y)\{[J(J+1) - K(K \pm 1)]\cdot[J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]\}^{1/2}. \tag{9}$$

Вырождение уровней по знаку K_a и K_c, присущее симметричному волчку, для асимметричного волчка снимается недиагональными элементами в (9). Получающееся при этом расщепление наз. K-удвоением: величина K-удвоения максимальна при $K = 1$ и падает с ростом K.

Модель жёсткого волчка является грубым приближением к реальной М. Реально М. при вращении искажается, и такое центробежное искажение даёт существенный вклад в её энергию. В случае двухатомной М. основная (квартичная) центробежная поправка к (3) равна

$$-D_J J^2(J+1)^2, \tag{10}$$

где $D_J = 4B^3/\omega^2$, и если $B = 1$ см$^{-1}$ и $\omega = 1000$ см$^{-1}$, то $D_J = 4\cdot 10^{-6}$ см$^{-1}$ = 120 кГц, поправка к энергии при $J = 10$ равна 1,2 ГГц. Для сферич. волчка (напр., М. CH_4) квартичная центробежная поправка состоит из двух частей:

$$-D_J J^2(J+1)^2 - D_t f(J,K), \tag{11}$$

из к-рых первая — изотропная и не зависит от проекции J, а вторая — анизотропная и расщепляет уровень с заданным J на подуровни разл. типов симметрии. Напр., для CH_4 $D_t = 132$ кГц и уровень с $J = 2$ расщепляется на компоненты с интервалом между ними 60 D_t. Ф-ция $f(J, K)$ определяется численно. Она $\sim J^4$, и расщепление быстро растёт с ростом J: при заданном J её мин. значение равно $-4J^2(J+1)^2$, а макс. значение равно $+8J^2(J+1)^2$. Для симметричных волчков