

I. A TÖMEGKÖZÉPPONT MOZGÁSÁNAK LEVÁLASZTÁSA

A) KÉT RÉSZECSCKE ESETÉN

Két kölcsönható részecske Hamilton operátora

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

ahol

$$\Delta_1 = \nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}.$$

Zárt rendszerben a V potenciális energia csak az $M = m_1 + m_2$ össztömegű részecskék relatív helyzetétől függ,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Vezessük be a tömegközéppont mozgását leíró \mathbf{R} és a relatív mozgást leíró \mathbf{r} koordinátákat:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M}(m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2) = \mathbf{i}X + \mathbf{j}Y + \mathbf{k}Z$$

és

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z.$$

Természetesen,

$$X = \frac{m_1}{M}x_1 + \frac{m_2}{M}x_2, \text{ stb.}$$

és

$$x = x_1 - x_2, \text{ stb.}$$

Képezzük a következő összeget:

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2}.$$

A közvetett függvény differenciálási szabályának (láncszabály) alkalmazásával

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot 1 + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{m_1}{M} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right) \Psi$$

és

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 \Psi = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{m_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi .$$

Mint hogy $\partial x / \partial x_1 = 1$ de $\partial x / \partial x_2 = -1$, így az x_2 szerinti deriváltaknál egyes esetekben előjelet kell váltani, továbbá a vegyes tag a két kifejezés összeadásakor kiesik:

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_1 + m_2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi .$$

Vezessük be a redukált tömeget:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} ,$$

így

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left[\frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi .$$

A további irányok szerinti deriváltak segítségével tehát a végeredmény:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\text{rel}} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\text{TKP}} + V(\mathbf{r}_{\text{rel}}) .$$

A Hamilton operátor összeg alakú, a megoldás hullámfüggvény egyszerű szorzat alakú, az energia két tag összege. A tömegközéppont (TKP) szabadon (potenciálmentesen) mozoghat, megoldásai a síkhullámok.

B) A TÖMEGKÖZÉPPONT MOZGÁSÁNAK LEVÁLASZTÁSA SOK RÉSZECSCKE ESETÉN

A kvantummechanikában a választott koordináták nem a részecskének egy jól meghatározott trajektória menti mozgását hivatottak leírni, mint a klasszikus mechanikában, a független változók a rendszer hullámfüggvényének valószínűségi leírását szolgálják.

Követeljük meg, hogy az N -részecske rendszer mozgása során a TKP helyben maradjon:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M} \mathbf{r}_i = 0,$$

ahol

$$M = \sum_{i=1}^N m_i.$$

Ha leválasztjuk a TKP mozgását, úgy bármely relatív (vagyis belső) koordinátát alkalmazhatunk a maradék mozgások leírására, pl. a kétatomos eset általánosításaként adódó ún. ortogonális Jacobi koordinátákat. Legyen az $N - 1$ részecske mozgását a TKP-hez képest leíró koordináta halmaz

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R} = \mathbf{r}_i - \sum_{j=1}^N \frac{m_j}{M} \mathbf{r}_j.$$

Újra első és második deriváltakat kell számolnunk a megfelelő \hat{H} elkészítéséhez, a láncszabály alkalmazásánál figyelembe véve, hogy jelen esetben

$$\frac{\partial x'_j}{\partial x_i} = \delta_{ij} - \frac{m_i}{M}.$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x'_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} = \frac{m_i}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x'_i} - \frac{m_i}{M} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x'_j}, \quad i=1, 2, \dots, N-1$$

és

$$\frac{\partial}{\partial x_N} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_N} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x'_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_N} = \frac{m_N}{M} \left(\frac{\partial}{\partial X} - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x'_j} \right)$$

az N -edik részecskére.

A megfelelő második deriváltak ennek megfelelően

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{m_i^2}{M^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \sum_{j,k=1}^{N-1} \frac{\partial^2}{\partial x'_j \partial x'_k} - 2 \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x'_j} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x_i'^2} + 2 \frac{m_i}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x'_i} - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial^2}{\partial x'_j \partial x'_i} \right)$$

és

$$\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} = \frac{m_N^2}{M^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \sum_{j,k=1}^{N-1} \frac{\partial^2}{\partial x'_j \partial x'_k} - 2 \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x'_j} \right).$$

A kifejezéseket a megfelelő tömegekkel elosztva, majd azokat összeadva és kissé átalakítva azt kapjuk, hogy

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i'^2} - \frac{1}{M} \sum_{i,j=1}^{N-1} \frac{\partial^2}{\partial x_i' \partial x_j'}.$$

Tehát a tömegközéppont mozgása ismételten leválasztódik (ez jó), de a belső koordinátákban vegyes tagok most már szerepelnek a kifejezésben.

Végezetül a Hamilton-operátor alakja:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M} \Delta_R + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{m_i} \Delta_{i'} - \frac{1}{M} \sum_{i,j=1}^{N-1} \nabla_{i'} \nabla_{j'} \right).$$

Nyilván, ha $M = \infty$, úgy a zavaró vegyes tag eltűnik (atomoknál a mag sokkal nehezebb, mint az elektronok, ekkor ez a tag természetes módon válik kicsivé, vagy hanyagolhatjuk el, amikor is a Born–Oppenheimer közelítés áll elő).

II. AZ IDŐTŐL FÜGGETLEN ROVIBRONIKUS SCHRÖDINGER-EGYENLET

A teljes molekuláris Hamilton-operátor a molekulát alkotó magok és elektronok alábbi tulajdonságai alapján építhető fel:

m_r	az egyes részecskék tömege (elektronokra $m_r = m_e$)
$C_r e$	az egyes részecskék töltése (elektronokra $C_r = -1$)
g és $\hat{\mathbf{s}}_i$	az i -edik elektron g -faktora és spinje
g_α és $\hat{\mathbf{I}}_\alpha$	az α -adik mag g -faktora és spinje
$Q_{ab}^{(\alpha)}$	az α -adik mag elektromos kvadrupólus momentumának komponensei
	magasabb elektromos és mágneses momentumok, polarizálhatóság, stb.

Egy l részecskéből álló, M össztömegű rendszer Hamilton operátora:

$$\hat{H} = (\hat{T}_{\text{TKP}} + \hat{T}^0 + \hat{T}') + V + \hat{H}_{\text{es}} + \hat{H}_{\text{hfs}}, \quad (1)$$

ahol

$$\hat{T}_{\text{TKP}} = -(\hbar^2 / 2M) \nabla_{\text{CM}}^2 \quad (2a)$$

$$\hat{T}^0 = -(\hbar^2 / 2) \sum_{r=2}^l (\nabla_r^2 / m_r) \quad (2b)$$

$$\hat{T}' = (\hbar^2 / 2M) \sum_{r,s=2}^l \nabla_r \cdot \nabla_s. \quad (2c)$$

A molekuláris Hamilton operátor \hat{H}_{es} tagja az elektron spin mágneses momentumának az alábbi tagokkal való kölcsönhatásának eredménye:

- (a) az elektronok pályamozgása által generált mágneses momentum (a saját pályamozgással való kapcsolat a legfontosabb, ezt hívjuk mindennapian elektron spin-pálya kölcsönhatásnak)
- (b) a magok pályamozgása által generált mágneses momentum
- (c) a többi elektron spin mágneses momentuma (elektron spin-spin kölcsönhatás, beleértve a Fermi-kontakt kölcsönhatást)

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{es}} = & \frac{g\mu_{\text{B}}}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \sum_{j \neq i} (-e) R_{ij}^{-3} \left[(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \times \left(\frac{\hat{\mathbf{P}}_i}{2} - \hat{\mathbf{P}}_j \right) \right] \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \\
& + \frac{g\mu_{\text{B}}}{4\pi\epsilon_0 c^2} \sum_{\alpha, i} (C_\alpha e) R_{i\alpha}^{-3} \left[(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_\alpha) \times \left(\frac{\hat{\mathbf{P}}_i}{2m_e} - \frac{\hat{\mathbf{P}}_\alpha}{m_\alpha} \right) \right] \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \\
& + \frac{g^2 \mu_{\text{B}}^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \sum_{j > i} \left\{ \begin{aligned} & (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j) R_{ij}^{-3} - 3[\hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)][\hat{\mathbf{s}}_j \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] R_{ij}^{-5} \\ & - \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j) \end{aligned} \right\}
\end{aligned} \quad (3)$$

ahol $\mu_{\text{B}} = \hbar e / 2m_e$ a Bohr-magneton és c a fénysebesség.

A molekuláris Hamilton operátor \hat{H}_{hfs} tagja az ún. mag hiperfinom kölcsönhatási tag, és a (nemzérus spinnel rendelkező) magok mágneses és elektromos momentumainak a molekula egyéb mágneses és elektromos momentumaival való nagyszámú kölcsönhatásának eredménye. Az 1-gyel illetve annál nagyobb spinnel rendelkező magok elektromos kvadrupólus momentummal, a 3/2 illetve annál nagyobb spinnel rendelkező magok mágneses oktapólus momentummal, a magasabb spinű magok még magasabb elektromos és mágneses momentumokkal rendelkeznek.

Tehát a molekulát alkotó részecskék közötti elektromágneses kölcsönhatást a V , \hat{H}_{es} és \hat{H}_{hfs} tagok írják le.

Továbbá,

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}_{\text{rve}} + \hat{H}_{\text{es}} + \hat{H}_{\text{hfs}} , \quad (4)$$

és a spinmentes rovibronikus Hamilton operátor

$$\hat{H}_{\text{rve}} = \hat{T}^0 + \hat{T}' + V , \quad (5)$$

ahol természetesen

$$V = \sum_{r < s = 1}^l \frac{C_r C_s e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{rs}} . \quad (6)$$

Az időtől független rovibronikus Schrödinger-egyenlet alakja tehát

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=2}^l \frac{\nabla_r^2}{m_r} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{r,s=2}^l \nabla_r \cdot \nabla_s + \sum_{r<s=1}^l \frac{C_r C_s e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{rs}} - E_{\text{rve}} \right\} \Phi_{\text{rve}}(X_2, \dots, Z_l) = 0 \quad (7)$$

Ez tehát l részecske esetén egy $(3l - 3)$ dimenziós másodrendű parciális d.e. és $l \geq 2$ esetében explicite nem oldható meg.

Két lehetséges megoldási stratégia: direkt és indirekt módszer.

A **direkt módszer** valamely alkalmas numerikus matematikai eljárást jelent, mely nem vesz tudomást mindazon fizikai intuíciónról, amivel a molekulák kapcsán rendelkezünk. Egy lehetséges direkt eljárás:

Osszuk fel a $(3l - 3)$ koordináta irány, X_2, \dots, Z_l , mindegyikét ekvidisztáns módon $(2n + 1)$ pontra (n nagy). Helyezzünk el minden egyes grid-ponton egy Gauss függvényt (DGB, *distributed Gaussian basis*):

$$g_h(X_2) = \exp\left[-a(X_2 - X_2^{(h)})^2\right], \quad X_2^{(h)} = h\Delta, \quad (8)$$

ahol a (pozitív) a paramétert szabadon választhatjuk meg. Így a hullámfüggvény a következő szorzat alakban írható fel:

$$\Phi_{\text{rve}}(X_2, \dots, Z_l) = \sum_a^{(2n+1)^{(3l-3)}} c_a \prod_{r=2}^l g_{h_{X_r}}(X_r) g_{h_{Y_r}}(Y_r) g_{h_{Z_r}}(Z_r). \quad (9)$$

Ha nagy számú ponttal (n nagy) és így sok Gauss függvénnyel dolgozunk, úgy pontos hullámfüggvényt számíthatunk, amennyiben a Hamilton mátrix diagonalizálásánál figyelembe vesszük, hogy a

$$\prod_{r=2}^l g_{h_{X_r}}(X_r) g_{h_{Y_r}}(Y_r) g_{h_{Z_r}}(Z_r) \quad (10)$$

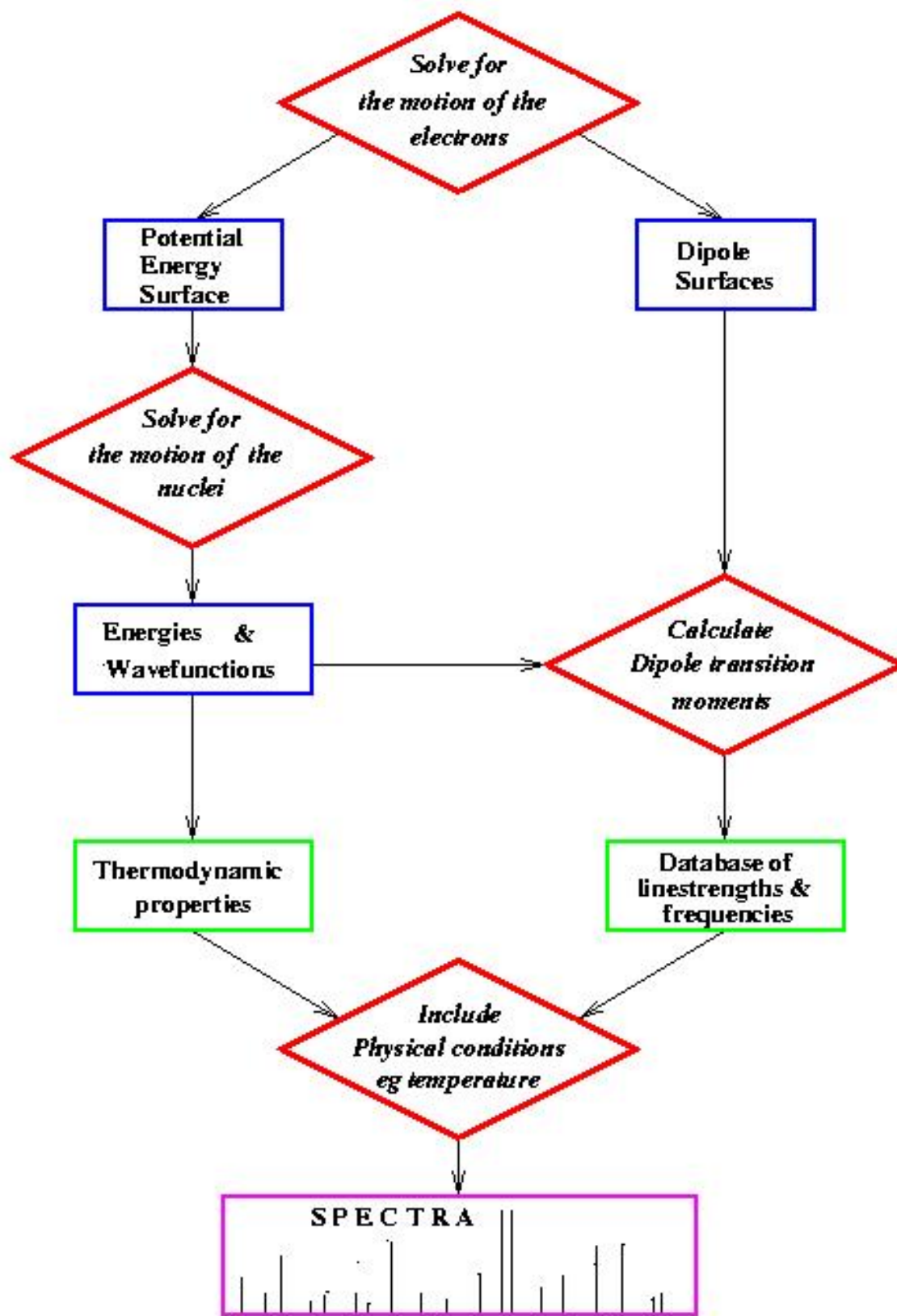
bázisfüggvények nem normáltak és nem ortogonálisak. Három illetve négy részecske esetén várható el nagyobb számú konvergens megoldás.

Az **indirekt** eljárás során szintén bázisfüggvényeket használunk a hullámfüggvény reprezentálására, de a rendszer Hamilton operátorának felírása során egyszerűsítésekkel élünk. Ennek megfelelően az így kapott Φ_{rve}^0 sajátfüggvények nem egyeznek meg a valódi Φ_{rve} rovibronikus sajátfüggvényekkel.

A főbb fenomenológikus egyszerűsítések:

- Born–Oppenheimer közelítés (előbb az elektronmozgás Schrödinger egyenletét oldjuk meg, aztán a magok rezgését-forgását vizsgáljuk)
- az elektronmozgás tárgyalása során molekulapályák bevezetése (egy-elektron molekulapálya függvények szorzata segítségével közelítjük a hullámfüggvényt)
- magmozgások (forgó és rezgő mozgás) szétválasztása
- merev rotátor közelítés forgási mozgásra
- harmonikus oszcillátor közelítés molekularezgésekre

Az egyszerűsítések révén kerülnek bevezetésre a következő mindennapi fogalmak: elektronállapot, molekulapálya, potenciális energia hiperfelület, egyensúlyi geometria, dipólusnyomaték függvény, molekularezgés.



III. ÁLTALÁNOS KOORDINÁTA TRANSZFORMÁCIÓK

Két lehetséges út a kvantummechanikai Schrödinger-egyenlet új koordináták segítségével történő felírására:

(I) (a) a klasszikus mechanikai Hamilton (Lagrange) függvényt írjuk fel az eredeti (többnyire Descartes) koordinátákban; (b) transzformáljuk a posztulátumok segítségével kvantummechanikai Hamilton (Lagrange) operátorrá; és (c) a láncszabály segítségével végezzük el a kvantummechanikai Hamilton operátor koordináta transzformációját.

(II) (a) a klasszikus mechanikai Hamilton (Lagrange) függvényt írjuk fel az eredeti (többnyire Descartes) koordinátákban; (b) végezzük el a koordináták cseréjét; és (c) a posztulátumok és az ún. Podolsky-trükk segítségével végezzük el a kvantummechanikai operátorra történő átalakítást.

A láncszabály:

$$(Q_1, Q_2, \dots, Q_n) \mapsto (q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial Q_j} = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} = \sum_{k,i} \left(\frac{\partial q_k}{\partial Q_j} \right) \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_k \partial q_i} + \sum_i \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial Q_j^2} \right) \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (13)$$

Az I. módszer (a láncszabály alkalmazása)

Használjuk a tércentrált (X, Y, Z) koordinátákat a protonból (1) és elektronból (2) álló H-atom leírására. A klasszikus energia képlete:

$$E = \frac{m_1}{2} (\dot{X}_1^2 + \dot{Y}_1^2 + \dot{Z}_1^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{X}_2^2 + \dot{Y}_2^2 + \dot{Z}_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 [(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2]^{1/2}}$$

A megfelelő Hamilton-függvény:

$$E = \frac{1}{2m_1} (P_{X_1}^2 + P_{Y_1}^2 + P_{Z_1}^2) + \frac{1}{2m_2} (P_{X_2}^2 + P_{Y_2}^2 + P_{Z_2}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 [(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2]^{1/2}}$$

A kvantummechanikai posztulátumok szerint $P_{X_1} \mapsto -i\hbar \partial / \partial X_1$, stb.:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 [(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2]^{1/2}}$$

és így a Schrödinger-egyenlet alakja

$$\hat{H}\Phi_n(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) = E_n \Phi_n(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2)$$

Cseréljük koordinátákat oly módon, hogy az tegye lehetővé a Schrödinger-egyenlet szétbontását explicite megoldható részekre.

Első változtatás: $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) \rightarrow (X_0, Y_0, Z_0, X, Y, Z)$, hiszen a potenciális energia függvényről tudjuk, hogy az független a tömegközéppont (X_0, Y_0, Z_0) koordinátáitól. A belső mozgás Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (X^2 + Y^2 + Z^2)^{1/2}} \right] \Phi_{\text{int}}^{(n)}(X, Y, Z) =$$

$$= E_{\text{int}}^{(n)} \Phi_{\text{int}}^{(n)}(X, Y, Z)$$

és az $n = 1, 2, 3, \dots$ index a különböző megoldásokat jelöli, továbbá elhanyagoljuk m_2 , az elektron tömege, valamint a $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ redukált tömeg, ahol m_1 a proton tömege, közötti különbséget.

Második változtatás: $(X, Y, Z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$, hiszen a potenciál csak r -től függ, azaz a gömbi polárkoordináták bevezetésével (mely a láncszabály használatát követeli meg) további szeparációt érhetünk el. A belső mozgás Schrödinger-egyenletének új alakja:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Phi_{\text{int}}^{(n)}(r, \theta, \phi) =$$

$$E_{\text{int}}^{(n)} \Phi_{\text{int}}^{(n)}(r, \theta, \phi)$$

Megjegyzendő (és a különböző koordinátákban felírt Hamilton-operátorok esetén kötelezően vizsgálandó), hogy az integrálási térfogatelem $d\tau = dX dY dZ = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, mely a láncszabály alkalmazásával is levezethető. A belső mozgás Schrödinger-egyenletének új alakja alapján világos, hogy a megoldás két szeparált differenciálegyenletre vezet, melyek egzaktul megoldhatóak.

A II. módszer (a Podolsky-féle trükk)

Az előző megközelítésben a koordináta változtatásokat egy PDE-ben végeztük. A mostani megközelítésben a koordináta változtatást a klasszikus Hamilton (energia) függvényben végezzük el.

Első változtatás: $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) \rightarrow (X_0, Y_0, Z_0, X, Y, Z)$:

$$E = \frac{m_1 + m_2}{2} (\dot{X}_0^2 + \dot{Y}_0^2 + \dot{Z}_0^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (X^2 + Y^2 + Z^2)^{1/2}}$$

Itt ismételten elhanyagoltuk az elektron tömege (m_2) és a redukált tömeg közötti különbséget. Következő lépések: (a) $\dot{X}_0 = P_{X_0} / (m_2 + m_1)$ és (b) $P_{X_0} \mapsto -i\hbar\partial / \partial X_0$, és hasonlóan Y_0 -ra és Z_0 -ra. Ekkor a fenti egyenlet első tagja a translációs Hamilton operátornak fog majd megfelelni, míg a maradék a belső energia, E_{int} . Váltunk most át gömbi polár koordinátákra:

$$E_{\text{int}} = \frac{m_2}{2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Mielőtt a kvantummechanikai posztulátumok segítségével operátort gyártanánk, ezt a kifejezést át kell írni Hamilton-féle alakra, a gömbi polár koordináták és az ő konjugált momentumaik ($p_i = \partial(T - V) / \partial \dot{q}_i$) segítségével. A H-atom esetére (V nem függ a sebességektől):

$$P_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m_2 \dot{r}$$

$$P_\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = m_2 r^2 \dot{\theta}$$

$$P_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = m_2 r^2 \dot{\phi} \sin^2 \theta$$

A klasszikus energia Hamilton alakja a behelyettesítések után:

$$H_{\text{int}} = \frac{P_r^2}{2m_2} + \frac{P_\theta^2}{2m_2 r^2} + \frac{P_\phi^2}{2m_2 r^2 \sin^2 \theta} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} .$$

Most már jöhetne a klasszikus energia kifejezése “operátorosítása”.

Azt gondolhatnánk, hogy a következő helyettesítések,

$$P_r \mapsto \hat{P}_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$$

$$P_\theta \mapsto \hat{P}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$P_\phi \mapsto \hat{P}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

után kapott kifejezés,

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2 r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2 r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} ,$$

megfelelő alakú. Azonban ez nem igaz! A helyes alakot az első módszerrel kaptuk:

$$\hat{H}_{\text{int}}^I = -\frac{\hbar^2}{2m_2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} .$$

Tehát bár a haladó mozgás Hamilton operátorát helyesen megkaptuk a megfelelő helyettesítésekkel, a belső mozgás Hamilton operátorának levezetése során valahol hibát követtünk el. Hol lehet a hiba?

Lényeg: a klasszikus kifejezésben a $p_i \mapsto -i\hbar \partial / \partial q_i$ helyettesítést csak akkor végezhetjük el, ha q_i Descartes koordináta! Esetünkben viszont (r, θ, ϕ) nem Descartes koordináták.

Podolsky (1928) megmutatta, hogyan lehet használni az eddigi formulákat, amennyiben ügyelünk arra, milyen alakban írjuk fel a klasszikus kifejezést. Ez a recept az ún. Podolsky-féle trükk.

Írjuk fel a klasszikus energiakifejezést általános q koordináták és \dot{q} sebességek segítségével:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + V(q_i) ,$$

ahol a g_{ij} koefficiensek a q_i koordináták függvényei. Minthogy $p_i = \partial(T - V) / \partial \dot{q}_i$, így

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g^{ij} p_i p_j + V(q_i) ,$$

ahol a g^{ij} koefficiensek a g_{ij} koefficiensek inverzei. [A \hat{H}_{int} képlet alapján H atomra gömbi polár koordinátákban $g^{rr} = m_2^{-1}$, $g^{\theta\theta} = m_2^{-1} r^{-2}$ és $g^{\phi\phi} = m_2^{-1} (r \sin \theta)^{-2}$.] Podolsky mutatta meg, hogy ha H -t átírjuk a

$$H = \frac{1}{2} g^{1/4} \sum_{i,j} p_i g^{-1/2} g^{ij} p_j g^{1/4} + V(q_i)$$

alakba (a klasszikus energia kifejezésében a koordináták és a momentumok felcserélhetőek), ahol g a g^{ij} mátrix determinánsa, úgy a molekuláris Hamilton-operátort helyesen kapjuk meg a $p_i \mapsto -i\hbar \partial / \partial q_i$ helyettesítésekkel:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} g^{1/4} \sum_{i,j} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \right) g^{-1/2} g^{ij} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} \right) g^{1/4} + V(q_i) .$$

Általános esetben, amikor az s integrálási súlyfüggvény $\neq 1$, a $p_i \mapsto -i\hbar \partial / \partial q_i$ helyettesítések elvégzése előtt érdemes még az alábbi átalakítást is elvégezni:

$$H = \frac{1}{2} s^{-1/2} g^{1/4} \left[\sum_{i,j} p_i g^{-1/2} g^{ij} p_j \right] g^{1/4} s^{1/2} + V(q_i) .$$

Ekkor a kapott sajátfüggvények már megfelelően normáltak lesznek. Az integrálási súlyfüggvény jelen esetben (H atom gömbi polar koordinátákban) $s = r^2 \sin \theta$.