

V. AZ EULER-SZÖGEK ÉS AZ IRÁNYKOSZINUSZOK

I. A forgatások parametrizálása Euler-szögek segítségével

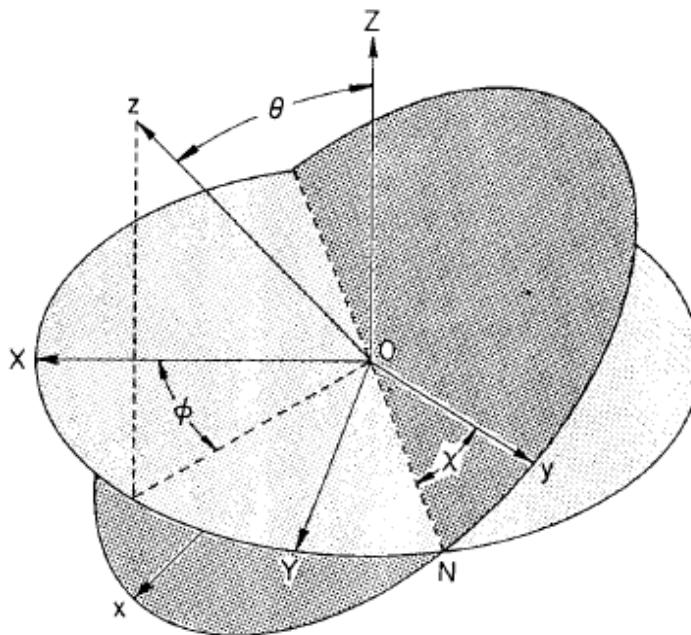


FIGURE 3.1 Euler angles ϕ , θ , and χ relating the space-fixed $F = XYZ$ and molecule-fixed $g = xyz$ frames.

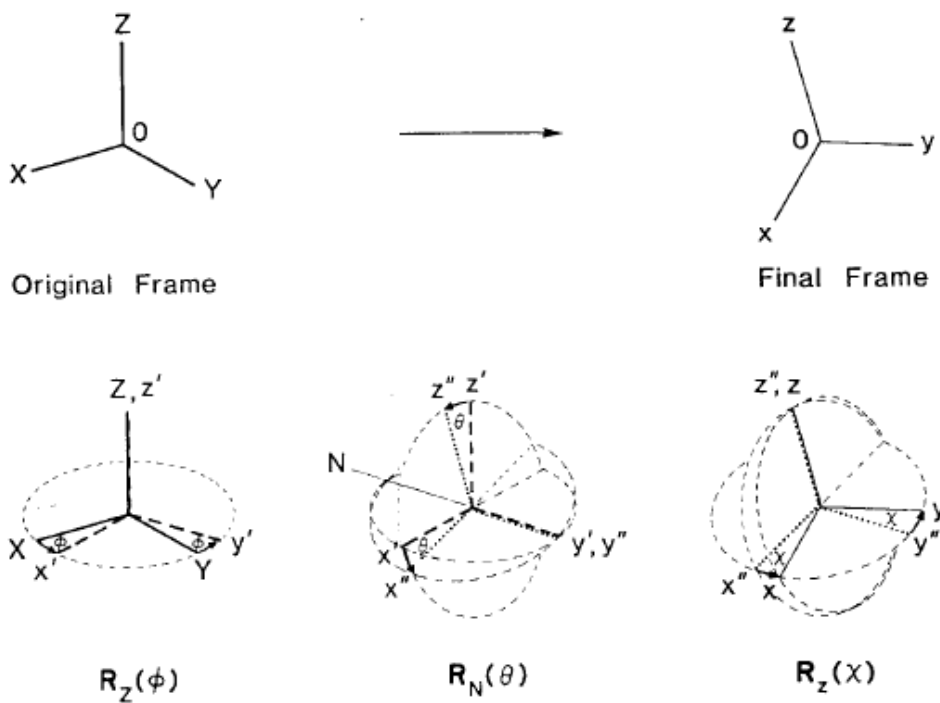


FIGURE 3.2 Transformation of the $F = XYZ$ frame to the $g = xyz$ frame having a common origin O by three successive rotations, first $R_z(\phi)$, then $R_N(\theta)$, and finally $R_z(\chi)$.

A három, egymás utáni, pozitív irányú, síkbeli forgatás:

$$(1) \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_Z(\phi) \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad (1a)$$

$$(2) \quad \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = R_N(\theta) \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (1b)$$

$$(3) \quad \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = R_z(\chi) \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} \quad (1c)$$

Megjegyzendő, hogy a második, közbülső tengely szerinti forgatásnál a megszokottól "eltérő" helyen szerepel a negatív előjel.

A három rotáció végső eredményét a következőképpen reprezentálhatjuk:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = R_z(\chi) R_N(\theta) R_Z(\phi) \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad (2)$$

vagy

$$r_{\mathbf{g}} = \sum_{\mathbf{F}} \Phi_{\mathbf{gF}}(\phi, \theta, \chi) r_{\mathbf{F}} \quad \text{és} \quad r_{\mathbf{F}} = \sum_{\mathbf{g}} \Phi_{\mathbf{Fg}}(\phi, \theta, \chi) r_{\mathbf{g}}, \quad (3)$$

ahol

$r_{\mathbf{g}} \in (x, y, z)$	Testcentrál (<i>body-fixed</i>) koordináták
$r_{\mathbf{F}} \in (X, Y, Z)$	Tércentrál (<i>space-fixed</i>) koordináták
$\Phi_{\mathbf{gF}}(\phi, \theta, \chi)$	Íránykoszinusz mátrix ($\Phi_{\mathbf{gF}}^{-1} = \Phi_{\mathbf{Fg}}$)

Az iránykoszinusz mátrix elemei (ld. (1) egyenletek) a következők:

g/F	X	Y	Z
x	$\cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi$	$\sin \phi \cos \theta \cos \chi + \cos \phi \sin \chi$	$-\cos \chi \sin \theta$
y	$-\cos \phi \cos \theta \sin \chi - \sin \phi \cos \chi$	$-\sin \phi \cos \theta \sin \chi + \cos \phi \cos \chi$	$\sin \chi \sin \theta$
z	$\sin \theta \cos \phi$	$\sin \theta \sin \phi$	$\cos \theta$

Az iránykoszinusz mátrix unitér voltából adódó összefüggések:

$$\sum_{\mathbf{F}} \Phi_{\mathbf{gF}} \Phi_{\mathbf{g'F}} = \delta_{\mathbf{gg}'} \quad (4)$$

és

$$\sum_{\mathbf{g}} \Phi_{\mathbf{gF}} \Phi_{\mathbf{gF'}} = \delta_{\mathbf{FF'}} \quad (5)$$

VI. A TRANSZLÁCIÓS, A REZGŐ ÉS A FORGÓ MOZGÁS SZÉTVÁLASZTÁSA

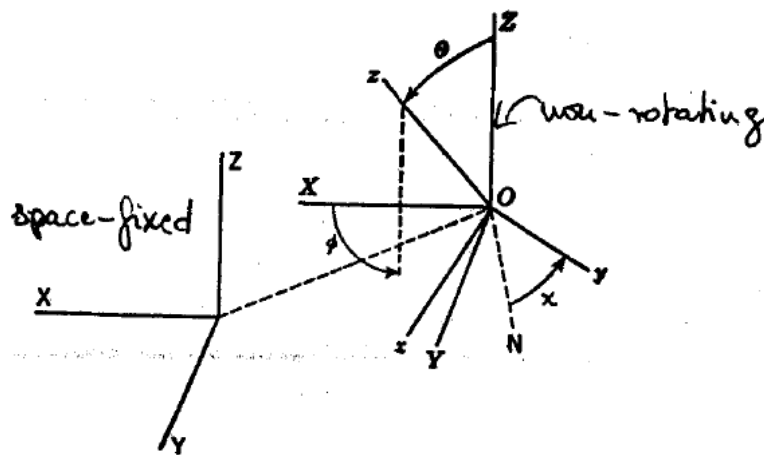


FIG. I-1. Coordinate axes and Eulerian angles.

Induljunk ki a *kvantummechanikai* kinetikus energia operátor Descartes-koordinátákbeli alakjából. Az α -dik részecske (elektron és mag) helyét adja meg az \mathbf{r}_α vektor egy O ponthoz, a molekulát alkotó részecskék tömegközéppontjához képest. Az O pontot definiálja azon \mathbf{R} vektor, melynek origója a térben rögzített. Az m_α tömegű α -dik részecske egyensúlyi helyzetét (referencia konfiguráció) írja le az \mathbf{a}_α vektor, melyet a tömegközépponttal forgó koordinátarendszerben írunk le az Euler-szögek és az iránykoszinusz mátrix segítségével. A $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ elmozdulásvektor definíciója tehát

$$\boldsymbol{\rho}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{a}_\alpha \quad (1)$$

Ha bármely pillanatban a *forgó koordinátarendszer* szögsebessége $\boldsymbol{\omega}$ és a *forgó koordinátarendszerben* a \mathbf{v}_α sebességvektor komponensei \dot{x}_α , \dot{y}_α és \dot{z}_α , akkor az α -dik részecske sebessége a *térbeli koordinátarendszerben*

$$\dot{\mathbf{q}}_\alpha = \dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{r}}_\alpha = \dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{v}_\alpha \quad (2)$$

A teljes molekula T kinetikus energiáját ebből a sebességből adhatjuk meg a következő alakban:

$$\begin{aligned}
2T &= 2(T_T + T_R + T_V + T_{TR} + T_{TV} + T_{RV}) = \\
&= \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \\
&\quad 2\dot{\mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\omega} \times \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} + 2\dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha} (m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha})
\end{aligned} \tag{3}$$

Az O pont az egész molekula tömegközéppontja, és a molekulamozgás bármely időpillanatában megköveteljük, hogy

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = 0, \tag{4}$$

azaz a mozgás során a tömegközéppont nem mozdul el. Ebből azonnal adódik az is, hogy

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} = 0. \tag{5}$$

Bizonyítás:

$$\begin{aligned}
\text{Ha } \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = 0, \text{ akkor } \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha} &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} [(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) + \mathbf{v}_{\alpha}] = 0, \text{ vagyis} \\
\boldsymbol{\omega} \times \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} = 0
\end{aligned}$$

Ezek a feltételek nem definiálják teljesen a forgó koordinátarendszert. Ha a molekula merev test volna, úgy a forgási tengelyeket valamilyen jól meghatározott módon el tudnánk helyezni. Azonban a molekula nem (teljesen) merev, az összes atom mozoghat egyensúlyi helyzete körül. Eckart (1935) javasolt egy további feltételt a forgó koordinátarendszer felvételére:

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha} = 0, \tag{6}$$

ahol $\mathbf{a}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha}$ természetesen impulzusmomentum jellegű mennyiség.

Ez majdhogynem azt jelenti, hogy nem léphet fel impulzusmomentum a forgatási tengelyekhez képest. Az ún. Eckart-feltételek eredménye, hogy a rezgéseket a (molekulával együtt) forgó koordinátarendszerben írhatjuk le, mintha a molekula egésze se forgó, se haladó mozgást nem végezne.

Helyettesítsük \mathbf{r}_α -t $(\mathbf{a}_\alpha + \boldsymbol{\rho}_\alpha)$ -val a (3) kifejezés utolsó tagjában, valamint alkalmazzuk a (4), (5) és (6) feltételeket:

$$2T = 2(T_T + T_R + T_V + T_{RV}) = \\ = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\boldsymbol{\rho}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha}), \quad (7)$$

ahol világos módon $\mathbf{v}_{\alpha} \equiv \dot{\boldsymbol{\rho}}_{\alpha}$.

Külső erőtértől mentes esetben az első tag, a molekula transzlációs energiája, szeparálható. A második tag nyilvánvalóan a forgási energia, míg a harmadik nyilvánvalóan a rezgési energia. Az utolsó tag pedig a rezgés és forgás kölcsönhatását, csatolódását jelenti, neve Coriolis energia.

Ha a (7) egyenletben leválasztjuk a haladó mozgást, majd a benne szereplő tagokat kifejtjük, úgy a következőt írhatjuk:

$$2T = I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2 - 2I_{xy}\omega_x\omega_y - 2I_{yz}\omega_y\omega_z - 2I_{zx}\omega_z\omega_x + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \\ + 2\omega_x \cdot \sum_{\alpha} (m_{\alpha} \boldsymbol{\rho}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha})_x + 2\omega_y \cdot \sum_{\alpha} (m_{\alpha} \boldsymbol{\rho}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha})_y + 2\omega_z \cdot \sum_{\alpha} (m_{\alpha} \boldsymbol{\rho}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha})_z$$

Ebben az egyenletben \mathbf{I} az x , y és z tengelyekre vonatkozó tehetetlenségi nyomaték tenzorelemeit jelöli, melyek a részecskék pillanatnyi pozícióinak és a részecskék tömegének függvényei.

Bizonyítás:

Előbb $A \cdot (B \times C) = B \cdot (C \times A) [= C \cdot (A \times B)]$ majd

$A \times (B \times C) = (A \cdot C)B - (A \cdot B)C$ felhasználásával:

$$2T_R = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) = \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\mathbf{r}_{\alpha} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha})) = \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I}'$$

$$\mathbf{I}' = \sum_{\alpha} m_{\alpha} [\mathbf{r}_{\alpha} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha})] = \sum_{\alpha} m_{\alpha} [\boldsymbol{\omega} r_{\alpha}^2 - \mathbf{r}_{\alpha} (\mathbf{r}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\omega})]$$

$$I'_x = \left[\sum_{\alpha} m_{\alpha} (r_{\alpha}^2 - x_{\alpha}^2) \right] \omega_x - \left[\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} y_{\alpha} \right] \omega_y - \left[\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{\alpha} \right] \omega_z \quad \text{stb.}$$

Tehát ezzel megkaptuk a molekulák szabad forgásának megfelelő, jól ismert Hamilton operátort a merev rotátor közelítésben (utóbbi nem csoda, hiszen nereknek tételeztük fel az egyensúlyi konfigurációt).

VII. A rezgési-forgási kinetikus energia operátor 1.

A rezgő és forgó molekula klasszikus kinetikus energiájának felírásához használjuk fel az eddig megismerteket (N jelöli az m_i tömegű atommagokat, N_e az m_e tömegű elektronokat, \mathbf{p}_i az elmozdulásvektorokat), de formálisan is tegyük meg a magok és elektronok szétválasztását:

$$2T = \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{p}_i \times \dot{\mathbf{p}}_i) + 2m_e \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{j=1}^{N_e} (\mathbf{r}_j \times \dot{\mathbf{r}}_j) + m_e \sum_{j=1}^{N_e} \dot{\mathbf{r}}_j \cdot \dot{\mathbf{r}}_j + \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i$$

Ugyancsak az előzőekben elmondottaknak megfelelően (valamint α, β és γ felveszi x, y és z -t és $\alpha \neq \beta \neq \gamma$)

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_{i=1}^N m_i (r_{i\beta}^2 + r_{i\gamma}^2) + m_e \sum_{j=1}^{N_e} (r_{j\beta}^2 + r_{j\gamma}^2)$$

$$I_{\alpha\beta} = - \sum_{i=1}^N m_i r_{i\alpha} r_{i\beta} - m_e \sum_{j=1}^{N_e} r_{j\alpha} r_{j\beta} .$$

Az első tag a forgási energiát reprezentálja, a második a forgás és rezgés kölcsönhatását (a legegyszerűbb alakra hozva az Eckart-feltételek segítségével), a harmadik a forgás és az elektronmozgás csatolódása, végül az utolsó tag írja le az atommagok rezgéseit.

Vezessük be a normálkoordinátákat a következő módon:

$$r_{i\alpha} - a_{i\alpha} (\equiv \rho_{i\alpha}) = m_i^{-1/2} \sum_{k=1}^{3N-6} \ell_{i\alpha,k} Q_k .$$

Ekkor a kinetikus energia kifejezése a következő alakúvá válik:

$$2T = \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} + 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_{\alpha} \sum_{i,k,l} (\ell_{i\beta,k} \ell_{i\gamma,l} - \ell_{i\gamma,k} \ell_{i\beta,l}) Q_k \dot{Q}_l +$$

$$+ 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \Omega_{\alpha} \omega_{\alpha} + m_e \sum_{\alpha,j=1}^{j=N_e} \dot{r}_{j\alpha}^2 + \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2$$

α, β és γ ciklikusan veszi fel x, y és z -t, továbbá

$$\Omega_{\alpha} = m_e \sum_{j=1}^{N_e} (r_{j\beta} \dot{r}_{j\gamma} - r_{j\gamma} \dot{r}_{j\beta}) .$$

Vezessük be az ún. Coriolis kölcsönhatási paramétereket:

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

Ekkor tovább írhatjuk a kinetikus energia kifejezését:

$$2T = \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} + 2 \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \sum_{k,l} \zeta_{kl}^{\alpha} Q_k \dot{Q}_l + 2 \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha} \omega_{\alpha} + m_e \sum_{\alpha,j=1}^{j=N_e} \dot{r}_{j\alpha}^2 + \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 =$$

$$= \sum_{\alpha,\beta} I'_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} + \sum_k \left(\dot{Q}_k + \sum_{\alpha,l} \omega_{\alpha} \zeta_{lk}^{\alpha} Q_l \right)^2 + \sum_{\alpha,j=1}^{j=N_e} m_e [\dot{r}_{j\alpha} + (\omega_{\beta} r_{j\gamma} - \omega_{\gamma} r_{j\beta})]^2$$

ahol

$$I'_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha} - \sum_{k,l,m} \zeta_{km}^{\alpha} \zeta_{lm}^{\alpha} Q_k Q_l - m_e \sum_{j=1}^{N_e} (r_{j\beta}^2 + r_{j\gamma}^2)$$

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{k,l,m} \zeta_{km}^{\alpha} \zeta_{lm}^{\beta} Q_k Q_l + m_e \sum_{j=1}^{N_e} r_{j\alpha} r_{j\beta} .$$

Tehát az $I'_{\alpha\beta}$ mátrix nem függ az elektron koordinátáktól, csak a magok mozgását leíró normálkoordinátáktól.

A kapott kinetikus energia kifejezést érdemes tovább átalakítani. Most cseréljük le az ω_α szögsebességeket impulzusnyomatékokra, valamint a \dot{Q}_k rezgési sebességeket (lineáris) rezgési nyomatékokkal.

Világos módon a magokra

$$P_k (\equiv \partial T / \partial \dot{Q}_k) = \dot{Q}_k + \sum_{\alpha,l} \omega_\alpha \zeta_{lk}^\alpha Q_l .$$

Hasonló módon a j -edik elektron $r_{j\alpha}$ koordinátájával konjugált $p_{j\alpha}$ impulzusra

$$p_{j\alpha} (\equiv \partial T / \partial \dot{r}_{j\alpha}) = m_e \dot{r}_{j\alpha} + m_e (\omega_\beta r_{j\gamma} - \omega_\gamma r_{j\beta}) .$$

Definiáljuk a J_α ($\alpha = x, y, z$) impulzusnyomatékot mint $J_\alpha = \partial T / \partial \omega_\alpha$.

Ekkor a T -re megadott kifejezések első majd második sora alapján

$$J_\alpha = \sum_{\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_\beta + \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l + \Omega_\alpha = \sum_{\phi=x,y,z} I'_{\alpha\beta} \omega_\beta + p_\alpha + \Pi_\alpha$$

ahol

$$p_\alpha = \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l \text{ és } \Pi_\alpha = \sum_{j=1}^{N_e} (r_{j\beta} p_{j\gamma} - r_{j\gamma} p_{j\beta}) .$$

Általában p_α -t rezgési impulzusnyomatéknak szokás nevezni (bár nem pontosan az), míg Π_α -t az elektronikus impulzusnyomatéknak.

A kinetikus energia kifejezése most már a következő alakú:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + m_e^{-1} \sum_{\alpha,j=1}^{j=N_e} p_{j\alpha}^2 + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - p_\alpha - \Pi_\alpha)(J_\beta - p_\beta - \Pi_\beta),$$

ahol $\mu_{\alpha\beta}$ az $I'_{\alpha\beta}$ inverze, s csak a normálkoordinátáktól függ, de nem függ az elektronok koordinátáitól. Egyszerű alak: 3 kvadratikus tag összege.

Most már ismerjük a rezgő és forgó molekula klasszikus kinetikus energiájának alakját, így készen állunk a megfelelő operátor megalkotására.

Tételezzük fel, hogy a \mathbf{q} általánosított koordináták esetén

$$2T = \sum_{i,j} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j .$$

Az általánosított koordinátákhoz konjugált momentumokkal ($p_i \equiv \partial T / \partial \dot{q}_i$) felírva

$$2T = \sum_{i,j} g^{ij} p_i p_j ,$$

és természetesen a g^{ij} elemek a g_{ij} elemeknek megfelelő mátrix inverzének elemeivel azonos.

A Podolsky-trükk értelmében a megadott kifejezésnek megfelelő kvantummechanikai alak

$$2\hat{T} = g^{1/4} \sum_{i,j} \hat{p}_i g^{-1/2} g^{ij} \hat{p}_j g^{1/4} ,$$

ahol $\hat{p}_i = -i\hbar \partial / \partial q_i$ és g a g^{ij} -knek megfelelő mátrix determinánsa.

Ahhoz hogy ezt a kifejezést a bennünket érdeklő klasszikus kinetikus energia kifejezésre alkalmazhassuk, a bevezetett Euler szögekhez (θ, ϕ, χ) konjugált kifejezéseket is meg kellene találnunk. Ez kicsit problémás, hiszen

$$J_\alpha (\equiv \partial T / \partial \omega_\alpha) = \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \omega_\alpha} \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} + \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial \omega_\alpha} \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} + \frac{\partial \dot{\chi}}{\partial \omega_\alpha} \frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}} = \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \omega_\alpha} p_\theta + \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial \omega_\alpha} p_\phi + \frac{\partial \dot{\chi}}{\partial \omega_\alpha} p_\chi ,$$

azaz

$$J_x = -\csc \theta \cos \chi p_\phi + \sin \chi p_\theta + \cot \theta \cos \chi p_\chi ,$$

$$J_y = \csc \theta \sin \chi p_\phi + \cos \chi p_\theta - \cot \theta \sin \chi p_\chi ,$$

$$J_z = p_\chi .$$

Megmutatható (Podolsky-trükk), hogy a korrekt kvantummechanikai alakja a forgó és rezgő molekula kinetikus energia operátorának a következő:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha - \hat{\Pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta - \hat{\Pi}_\beta) \mu^{1/4} + \\ + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_k \hat{P}_k \mu^{-1/2} \hat{P}_k \mu^{1/4} + \frac{1}{2} m_e^{-1} \sum_{j=1, \alpha}^{j=N_e} \hat{p}_{j\alpha}^2.$$

Tudjuk, hogy \hat{J}_α a $\hat{p}_\theta = -i\hbar \partial / \partial \theta$, $\hat{p}_\phi = -i\hbar \partial / \partial \phi$ és $\hat{p}_\chi = -i\hbar \partial / \partial \chi$ operátoroktól függ, $\hat{p}_\alpha = -i\hbar \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \partial / \partial Q_l$, $\hat{\Pi}_\alpha = -i\hbar \sum_{k,l} (r_{j\beta} \partial / \partial r_{j\gamma} - r_{j\gamma} \partial / \partial r_{j\beta})$,

$\hat{P}_k = -i\hbar \partial / \partial Q_k$, $\hat{p}_{j\alpha} = -i\hbar \partial / \partial r_{j\alpha}$ és μ a $[\mu_{\alpha\beta}]$ mátrix determinánsa.

Ami az integrálási térfogatelemet illeti,

$$d\tau = \sin \theta d\theta d\phi d\chi \prod_k dQ_k \prod_j \prod_\alpha r_{j\alpha}.$$

Sajnos még mindig nem vagyunk a levezetés végén. Minthogy \hat{J}_α , $\hat{p}_{j\alpha}$ és $\hat{\Pi}_\alpha$ nem hatnak a rezgési koordinátákra, ők kommutálnak $[\mu_{\alpha\beta}]$ -val és μ -vel. Ennek megfelelően a rezgési-forgási-elektronmozgásra vonatkozó \hat{H}_{evr} Hamilton-operátor a következő alakot ölti:

$$\hat{H}_{\text{evr}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{p}_\alpha \mu_{\alpha\beta}) (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta - \hat{\Pi}_\beta) + \\ + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha, \beta} [\hat{p}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{p}_\beta \mu^{1/4})] + \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + \frac{1}{8} \mu^{-1} \sum_k (\hat{P}_k^2 \mu) - \frac{5}{32} \mu^{-2} \sum_k (\hat{P}_k \mu)^2 + \\ + \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\Pi}_\alpha \hat{p}_\beta - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\Pi}_\alpha (2\hat{J}_\beta - \hat{\Pi}_\beta) + \frac{1}{2} m_e^{-1} \sum_{j, \alpha} \hat{p}_{j\alpha}^2 + V_{r,Q}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) + V_Q(\mathbf{Q})$$

A zárójelek azt jelölik, hogy az operátorok csak azon belül hatnak.

Watson mutatta meg (1968), hogy az operátornak ez a komplikált alakja jelentősen egyszerűsíthető, így szokásos az egyszerűbb Hamilton operátort Watson-operátornak (Watsonian) nevezni.

Watson vette észre, hogy fennáll az alábbi összeg reláció a megfelelő kommutátorokra ($(\hat{p}_\alpha \mu_{\alpha\beta}) = [\hat{p}_\alpha, \mu_{\alpha\beta}]$):

$$\sum_{\alpha=x,y,z} (\hat{p}_\alpha \mu_{\alpha\beta}) = 0 .$$

Ő mutatta meg azt is, hogy

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha,\beta} [\hat{p}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{p}_\beta \mu^{1/4})] + \frac{1}{8} \mu^{-1} \sum_k (\hat{P}_k^2 \mu) - \frac{5}{32} \mu^{-2} \sum_k (\hat{P}_k \mu)^2$$

jelentősen egyszerűsíthető, mégpedig

$$\hat{U} = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha} .$$

A Watson-operátor alakja tehát

$$\begin{aligned} \hat{W}_{\text{evr}} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\Pi}_\alpha \hat{p}_\beta - \\ & - \frac{1}{2} \prod_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\Pi}_\alpha (2\hat{J}_\beta - \hat{\Pi}_\beta) + \frac{1}{2} m_e^{-1} \sum_{j,\alpha} \hat{p}_{j\alpha}^2 + V_{r,Q}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) + V_Q(\mathbf{Q}) . \end{aligned}$$

Ahogy az elvárható, a \hat{W} -n alapuló Schrödinger-egyenlet közelítően szeparálható két egyenletre. Egyikük az elektronmozgásra vonatkozik,

$$\left[\frac{1}{2m_e} \sum_{j,\alpha} \hat{p}_{j\alpha}^2 + V_{r,Q}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) - E_n^{(e)}(\mathbf{Q}) \right] \Psi_n^{(e)}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = 0 .$$

A második a magmozgásokra vonatkozik:

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha}) (\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + E_n^{(e)}(\mathbf{Q}) + V_Q(\mathbf{Q}) - E_n^{(vr)} \right]$$

$$\Psi_n^{(vr)}(Q, \theta, \phi, \chi) = 0; \quad j = 1, 2, \dots$$

Ez a szétbontás megfelel a Born–Oppenheimer közelítésnek nem-degenerált elektronállapot esetére, azaz feltételeztük, hogy $\Psi_n^{(evr)}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, \theta, \phi, \chi) = \psi_n^{(e)}(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) \psi_n^{(vr)}(\mathbf{Q}, \theta, \phi, \chi)$. Ahogy megszoktuk, $V_n(\mathbf{Q}) = E_n^{(e)}(\mathbf{Q}) + V_Q(\mathbf{Q})$ az n -edik elektronállapotra vonatkozó potenciális energia felület.

Megjegyzések.

- (1) Külső mágneses teret nem vezettünk be a levezetés során. A haladó, forgó és rezgő molekula teljes Hamilton operátora ismert állandó külső elektromágneses tér jelenléte esetén az 1970-es évek eleje óta. Változó elektromágneses tér esetére a megfelelő teljes Hamilton-operátor alakja ma sem ismert.
- (2) Az elektronok és a magok spin koordinátáit sem vettük be a levezetésbe. A különböző spin-állapotok közti átmeneteknek megfelelő energiák a rezgési-forgási energiáknál sok nagyságrenddel kisebbek. A rezgési-forgási átmenetek hiperfinom szerkezetének elméletét térmentes és állandó külső elektromágneses tér esetére kidolgozták.

VIII. A rezgési-forgási kinetikus energia operátor 2.

Jelölje \mathbf{x} a magok Descartes-koordinátáit, \mathbf{S} a (nemlineáris) N -atomos molekula $3N - 6$ belső (rezgési) koordinátáját, továbbá σ a molekula haladó, illetve forgó mozgását leíró három-három változót. Legyenek α és β általános indexek, melyek mind belső, mind külső koordinátákat jelölhetnek, míg n a Descartes, p illetve q a belső, i illetve j pedig a külső (haladó és forgó) mozgás koordinátáit jelöli.

A kinetikus energia felírásához szükséges másodrendű differenciál operátorok a láncszabály ismételt alkalmazásának segítségével a következőképpen adhatók meg:

$$\frac{\partial}{\partial x_n} = \sum_i \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n} \right) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} + \sum_p \left(\frac{\partial \mathcal{S}_p}{\partial x_n} \right) \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_p} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} = & \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial^2 \sigma_i}{\partial x_n^2} \right) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} + \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n} \right) \left[\sum_j \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_p \left(\frac{\partial \mathcal{S}_p}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \mathcal{S}_p} + \right] \right\} + \\ & \sum_p \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mathcal{S}_p}{\partial x_n^2} \right) \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_p} + \left(\frac{\partial \mathcal{S}_p}{\partial x_n} \right) \left[\sum_q \left(\frac{\partial \mathcal{S}_q}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_p \partial \mathcal{S}_q} + \sum_i \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_p \partial \sigma_i} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

A molekulaszpektroszkópiában széleskörűen alkalmazott, de egyelőre nem ismertett definíciók segítségével a következő egyszerűsítő jelöléseket írhatjuk fel a belső és külső koordináták szerinti deriváltakra:

$$B_n^p := \frac{\partial \mathcal{S}_p}{\partial x_n} \quad \text{és} \quad B_n^i := \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n}, \quad (3)$$

valamint

$$B_{nn}^p := \frac{\partial^2 \mathcal{S}_p}{\partial x_n^2} \quad \text{és} \quad B_{nn}^i := \frac{\partial^2 \sigma_i}{\partial x_n^2}. \quad (4)$$

Az egyes derivált tagokat a megfelelő inverz tömegekkel megszorozva, valamint a $3N$ koordináta szerint összegezve a következő kifejezést kapjuk:

$$\sum_{n=1}^{3N} \frac{1}{m_n} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} = \sum_p^{\text{belső}} h^p \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_p} + \sum_{pq}^{\text{belső}} G^{pq} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_p \partial \mathcal{S}_q} + \sum_i^{\text{külső}} h^i \frac{\partial}{\partial \sigma_i} + \sum_{ij}^{\text{külső}} G^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + 2 \sum_{ip}^{\text{belső,külső}} G^{ip} \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \mathcal{S}_p} \quad (5)$$

Az (5) egyenlet felírásakor a következő egyszerűsítő kifejezésekkel élünk:

$$G^{\alpha\beta} := \sum_{n=1}^{3N} \frac{B_n^\alpha B_n^\beta}{m_n} \quad \text{és} \quad h^\alpha := \sum_{n=1}^{3N} \frac{B_{nn}^\alpha}{m_n} . \quad (6)$$

Az (5) egyenlet közelítéseket nem tartalmaz, tetszőleges koordináta-rendszer esetén alkalmazható, de még nem a lehető legegyszerűbb alakú.

Használjuk ki most annak következményeit, hogy a molekula tömegközéppontjának haladó mozgása egyenesvonalú (rektilineáris) koordinátákkal írható le. Ennek következményei: (1) a másodrendű B_{mn}^i deriváltak minden n -re szigorúan azonosak nullával, azaz h a haladó mozgásra eltűnik; (2) a molekula mint egész translációja a forgási és rezgési koordinátákat változatlanul hagyja, azaz nincs kinetikus csatolás a haladó, valamint a rezgési, illetve forgási koordináták között, tehát a $\mathbf{G}^{\text{haladó,forgó}}$ és $\mathbf{G}^{\text{haladó,rezgő}}$ mátrix elemek értéke is nulla; (3) ha a haladó mozgást a tömegközéppont \mathbf{R} koordinátájával írjuk le, úgy a megfelelő tisztán translációs \mathbf{G} mátrix elemeket M^{-1} és a 3×3 -as egységmátrix szorzatával kapjuk meg.

A translációs tagok megfelelő behelyettesítése után a kinetikus energia *operátorának* kifejezése a következő egyszerű alakot ölti:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{haladó}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{pq}^{\text{rezgő}} G^{pq}(\mathbf{S}) \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_p \partial \mathcal{S}_q} + \sum_p^{\text{rezgő}} h^p(\mathbf{S}) \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_p} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{ij}^{\text{forgó}} G^{ij}(\mathbf{S}, \boldsymbol{\sigma}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_i^{\text{forgó}} h^i(\mathbf{S}, \boldsymbol{\sigma}) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) - \hbar^2 \left(\sum_{ip}^{\text{rezg-forg}} G^{ip}(\mathbf{S}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \mathcal{S}_p} \right) \quad (7)$$

Ha a \mathbf{G} mátrixot, illetve a \mathbf{h} vektort sorba fejtjük adott $\mathbf{s} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ belső elmozdulás koordináták szerint, úgy a következő kifejezéseket kapjuk:

$$G^{\alpha\beta}(\mathbf{S}) = G_0^{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial G^{\alpha\beta}}{\partial \mathcal{S}_{\gamma}} \right)_0 s_{\gamma} + \dots, \quad (8a)$$

valamint

$$h^{\alpha}(\mathbf{S}) = h_0^{\alpha} + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial h^{\alpha}}{\partial \mathcal{S}_{\gamma}} \right)_0 s_{\gamma} + \dots \quad (8b)$$

Első rendben a rezgési és forgási \mathbf{B} vektorok egymásra ortogonálisnak választhatók, azaz $G_0^{ip} = 0$. Megjegyzendő, hogy a csatolási tagok (az ún. Coriolis-tagok) magasabb rendben nem fognak eltűnni.

Összefoglalva, az egzakt kinetikus energia operátor (EKE) a következő általános alakban írható fel:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N = & -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{haladó}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{ij}^{\text{forgó}} G_0^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_i^{\text{forgó}} h_0^i \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{pq}^{\text{rezgő}} G_0^{pq} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_p \partial \mathcal{S}_q} + \sum_p^{\text{rezgő}} h_0^p \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_p} \right) \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{ij}^{\text{forgó}} \Gamma^{ij}(\mathbf{s}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_i^{\text{forgó}} H^i(\mathbf{s}) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ip}^{\text{rezgőezgő}} \Gamma^{ip}(\mathbf{s}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \mathcal{S}_p} \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{pq}^{\text{rezgő}} \Gamma^{pq}(\mathbf{s}) \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_p \partial \mathcal{S}_q} + \sum_p^{\text{rezgő}} H^p(\mathbf{s}) \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_p} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

ahol Γ , illetve H jelöli a magasabb rendű G , illetve h tagokat.

Az első három tag a haladó, a merev test forgási, illetve a harmonikus rezgési mozgásoknak megfelelő nulladrendű operátorok, míg a további három tag a magasabb rendű effektusoknak is felfogható centrifugális torzulásnak, Coriolis-tagnak, illetve a rezgési anharmonicitásnak felelnek meg.

Megjegyzendő, hogy a rezgési kinetikus energia operátor, \hat{T}_V , alakja független a referencia koordináta-rendszer megválasztásától, míg a forgási (\hat{T}_R) és a rezgési-forgási (\hat{T}_C) operátorok attól függenek.