III. AZ EULER-SZÖGEK ÉS AZ IRÁNYKOSZINUSZOK

I. A forgatások parametrizálása Euler-szögek segítségével

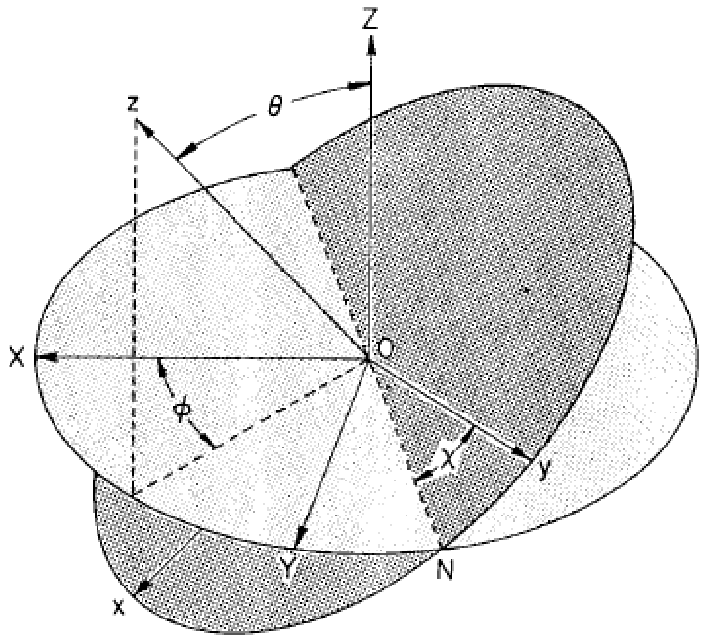

FIGURE 3.1 Euler angles ϕ, θ, and χ relating the space-fixed $F = XYZ$ and molecule-fixed $g = xyz$ frames.

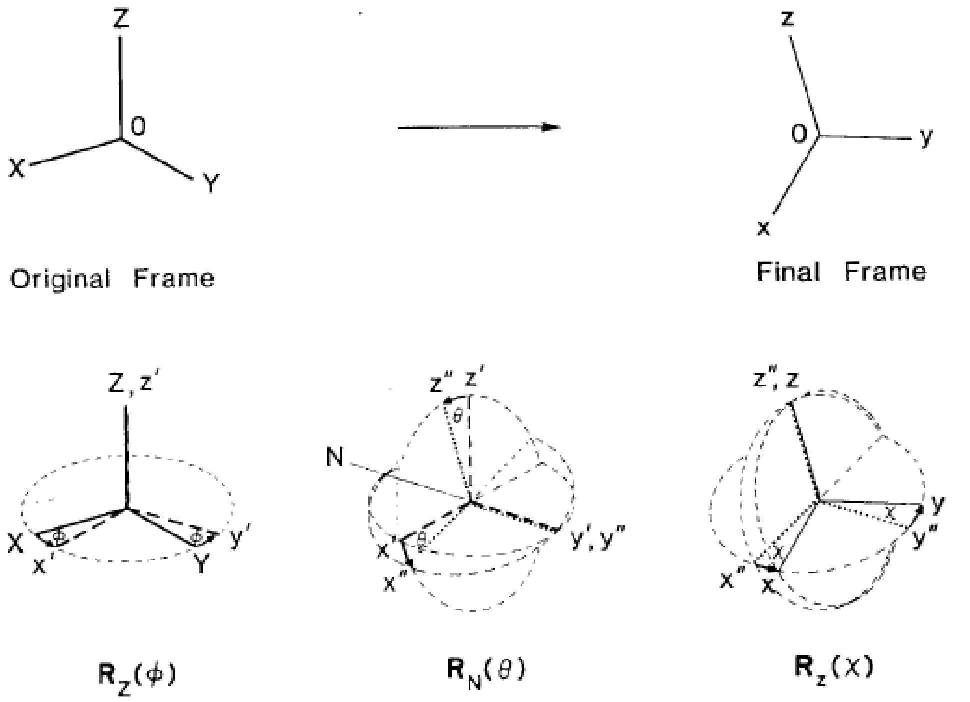

FIGURE 3.2 Transformation of the $F = XYZ$ frame to the $g = xyz$ frame having a common origin O by three successive rotations, first $R_Z(\phi)$, then $R_N(\theta)$, and finally $R_z(\chi)$.

A három, egymásutáni, pozitív irányú, síkbeli forgatás:

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

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

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

Megjegyzendő, hogy a második, közbülső tengely szerinti forgatásnál a megszokottól "eltérő" helyen szerepel a negatív előjel. Ez azonban teljesen rendben van, ha figyelembe vesszük, hogy *x*, *y*, *z* a ciklikus sorrend.

A három rotáció végső eredményét a következőképpen reprezentálhatjuk:

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

vagy

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

ahol

$r_{\mathbf{g}} \in (x,y,z)$	Testcentrált (*body-fixed*) koordináták
$r_{\mathbf{F}} \in (X,Y,Z)$	Tércentrált (*space-fixed*) koordináták
$\Phi_{\mathbf{gF}}(\phi,\theta,\chi)$	Iránykoszinusz 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:

$$\sum_{\mathbf{F}} \Phi_{\mathbf{gF}} \Phi_{\mathbf{g'F}} = \delta_{\mathbf{gg'}} \tag{4}$$

és

$$\sum_{\mathbf{g}} \Phi_{\mathbf{gF}} \Phi_{\mathbf{gF'}} = \delta_{\mathbf{FF'}} . \tag{5}$$

Iránykoszinuszok átlagolása
az összes lehetséges orientáció figyelembe vételével

Bizonyos alkalmazásoknál (pl. Raman intenzitások számolása) szükség van az iránykoszinuszok minden irányt figyelembe vevő orientációs átlagaira. Gyakorlásképpen számítsuk ki a $\overline{\Phi_{\mathrm{Fi}}^2\Phi_{\mathrm{F'i}}^2}$ és $\overline{\Phi_{\mathrm{Fi}}\Phi_{\mathrm{F'i}}\Phi_{\mathrm{Fj}}\Phi_{\mathrm{F'j}}}$ átlagokat, ahol esetünkben i (i = 1, 2, 3) a forgó molekula fő tehetetlenségi tengelyeit, míg F = (X, Y, Z) a tércentrált Descartes koordinátákat jelöli. Az egyszerű végeredmények: $\overline{\Phi_{\mathrm{Fi}}^2\Phi_{\mathrm{F'i}}^2} = 1/15$ és $\overline{\Phi_{\mathrm{Fi}}\Phi_{\mathrm{F'i}}\Phi_{\mathrm{Fj}}\Phi_{\mathrm{F'j}}} = -1/30$.

Bizonyítás:

Tekintsük a legegyszerűbb $\mathbf{F} = \mathbf{F}'$ esetet, amikoris polár koordinátákban a következőt írhatjuk (hiszen $\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta\, d\phi = 4\pi$ és $\sin\theta\, d\theta = -d\cos\theta$):

$$\overline{\Phi_{\mathrm{Fi}}^4} = \overline{\cos^4\theta} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cos^4\theta \sin\theta\, d\theta\, d\phi = \frac{1}{5}. \tag{6}$$

A $\Phi_{\mathbf{Fi}}$ koefficiensek ortogonális transzformációban szerepelnek, így

$$\Phi_{\mathbf{Xi}}^2 + \Phi_{\mathbf{Yi}}^2 + \Phi_{\mathbf{Zi}}^2 = 1. \tag{7}$$

A (7) egyenletet négyzetre emelve és átlagolva, valamint a szimmetriát felhasználva azt kapjuk, hogy

$$3\overline{\Phi_{\mathbf{Fi}}^4} + 6\overline{\Phi_{\mathbf{Fi}}^2\Phi_{\mathbf{F'i}}^2} = 1 \qquad \mathbf{F} \neq \mathbf{F}', \tag{8}$$

amiből (6) figyelembe vételével az következik, hogy

$$\overline{\Phi_{\mathbf{Fi}}^2\Phi_{\mathbf{F'i}}^2} = \frac{1}{15}. \tag{9}$$

A (9) eredmény nyilvánvalóan azonos $\overline{\Phi_{Fi}\Phi_{F'i}\Phi_{Fj}\Phi_{F'j}}$ -vel, amennyiben $i = j$. Hogy kiszámíthassuk $\overline{\Phi_{Fi}\Phi_{F'i}\Phi_{Fj}\Phi_{F'j}}$ -t amennyiben $i \neq j$, használjuk fel a további ortogonalitási feltételeket, jelen esetben

$$\Phi_{\mathbf{Xi}}\Phi_{\mathbf{Xj}} + \Phi_{\mathbf{Yi}}\Phi_{\mathbf{Yj}} + \Phi_{\mathbf{Zi}}\Phi_{\mathbf{Zj}} = 0 \tag{10}$$

alakban.

Ezt a kifejezést négyzetre emelve, átlagolva, majd a szimmetriát figyelembe véve kapjuk, hogy

$$3\overline{\Phi^2_{\mathbf{Fi}}}\,\overline{\Phi^2_{\mathbf{Fj}}} + 6\overline{\Phi_{\mathbf{Fi}}\Phi_{\mathbf{F'i}}}\,\overline{\Phi_{\mathbf{Fj}}\Phi_{\mathbf{F'j}}} = 0, \tag{11}$$

amiből (9) felhasználásával adódik a végeredmény:

$$\overline{\Phi_{\mathbf{Fi}}\Phi_{\mathbf{F'i}}}\,\overline{\Phi_{\mathbf{Fj}}\Phi_{\mathbf{F'j}}} = -\frac{1}{30} \qquad i \neq j\,. \tag{12}$$

Hasonló módon bizonyítható, hogy bármely négy iránykoszinusz mátrix elem szorzatából, amennyiben azokat az összes lehetséges orientációra átlagoljuk (azaz kiszámítjuk az orientációs átlagukat), mindösszesen az alábbi öt kombináció különbözik zérustól:

$$\overline{\Phi^4_{Fi}} = \frac{1}{5}$$

$$\overline{\Phi^2_{Fi}\Phi^2_{F'i}} = \frac{1}{15}$$

$$\overline{\Phi^2_{Fi}\Phi^2_{Fj}} = \frac{1}{15}$$

$$\overline{\Phi^2_{Fi}\Phi^2_{F'j}} = \frac{2}{15}$$

$$\overline{\Phi_{Fi}\Phi_{F'i}}\,\overline{\Phi_{Fj}\Phi_{F'j}} = -\frac{1}{30}\,.$$

Impulzusmomentum operátorok tércentrált és testcentrált referencia koordináta rendszerekben

J_X	$-i\cos\phi\left[-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\chi}\right]+i\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}$
J_Y	$-i\sin\phi\left[-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\chi}\right]-i\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}$
J_Z	$-i\frac{\partial}{\partial\phi}$
$J_\pm$	$-i\exp(\pm i\phi)\left\{\left[-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\chi}\right]\pm i\frac{\partial}{\partial\theta}\right\}$
$\mathbf{J}^2$	$-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{\partial^2}{\partial\chi^2}-2\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\chi}\right)$
Kommut. relációk	szokásosak
J_x	$-i\cos\chi\left[\cot\theta\frac{\partial}{\partial\chi}-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right]-i\sin\chi\frac{\partial}{\partial\theta}$
J_y	$i\sin\chi\left[\cot\theta\frac{\partial}{\partial\chi}-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right]-i\cos\chi\frac{\partial}{\partial\theta}$
J_z	$-i\frac{\partial}{\partial\chi}$
$J_\pm$	$i\exp(\mp i\chi)\left\{\left[-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\chi}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\mp i\frac{\partial}{\partial\theta}\right\}$
$\mathbf{J}^2$	$-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{\partial^2}{\partial\chi^2}-2\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\chi}\right)$
Kommut. relációk	Anomális, $J_xJ_y-J_yJ_x=\cot^2\theta\frac{\partial}{\partial\chi}+\frac{\partial}{\partial\theta}(\cot\theta)\frac{\partial}{\partial\chi}=-\frac{\partial}{\partial\chi}=-iJ_z$

A molekulacentrált J_x, J_y és J_z impulzusmomentum operátorok un. anomális kommutációs relációi nem anomáliák, hanem az idő megfordíthatóságából adódó szimmetria következményei. Többféle lehetőség is adódik e probléma elkerülésére, pl. az, hogy a molekulacentrált operátorokat tércentrált koordináta rendszerben fejezzük ki.