

Metody rozwiązywania równań Focka i interpretacja rozwiązań

- Równania Focka trzeba rozwiązywać iteracyjnie aż do uzyskania zbieżności, tzw. samouzgodnienia.

Załóżmy, że znaleźliśmy spinorbitale φ_i , które są rozwiązaniami równań focka.

Co to oznacza?

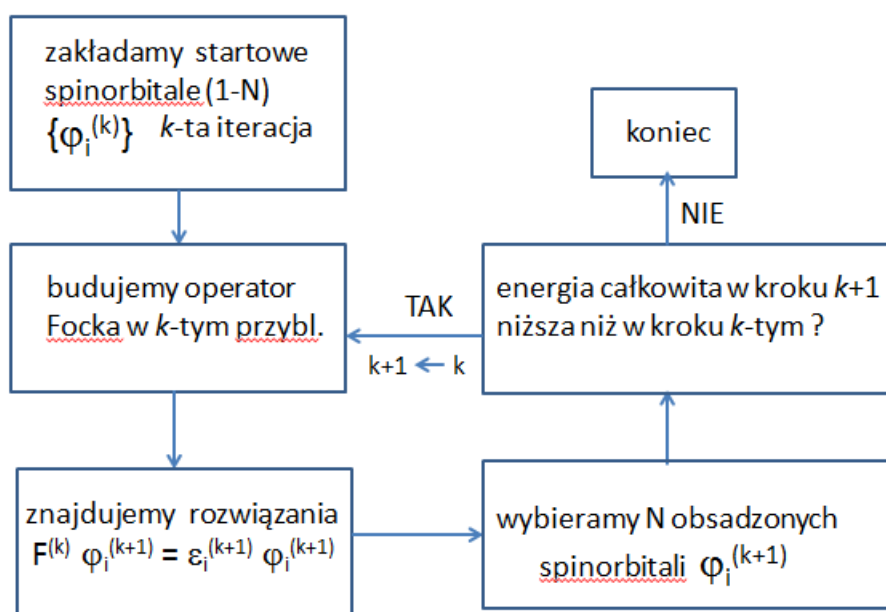
$$\hat{F}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

takie równanie (operator F ma na ogół nieskończone widmo funkcji i energii własnych, kolejne spinorbitale $(\varphi_{N+1}, \varepsilon_{N+1})(\varphi_{N+2}, \varepsilon_{N+2}) \dots$ nazywają się **wirtualnymi** a te od 1 - N : **obsadzonymi**;

tylko spinorbitale obsadzone „budują” operator Focka.

Spinorbitale wirtualne, mogą służyć do budowy funkcji wyznacznikowych (Slatera) odpowiadających stanom wzbudzonym układu N-elektronowego.

Schemat rozwiązania nazywa się metodą „pola samouzgodnionego”



a energia całkowita

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle] = \sum_i^N \varepsilon_i - \langle \Psi_{HF} | \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_{HF} \rangle$$

Techniki obliczeniowe:

- Równania Focka to równania różniczkowe II-go rzędu; można je rozwiązywać np. numerycznie na siatce – możliwe w zasadzie tylko dla atomów, gdzie do znalezienia pozostają tylko części radialne $R(r)$ – jedna zmienna ...
(jednak i w takim przypadku uzyskanie wysokiej dokładności wymaga bardzo gęstych siatek w pobliżu $r=0$ (osobliwy potencjał kulombowski jądra) oraz numerycznego całkowania dla dużych wartości r)
- Algebraizacja równań poprzez wyrażenie spinorbitali (w zasadzie orbitali) w jakiejś bazie (wodoropodobnej, Slaterowskiej [STO], Gaussowskiej [GTO],...); funkcji bazowych musi być przynajmniej N .

Metoda wariacyjna Ritza (stosowana nie tylko w tym przypadku)

Funkcję próbną Φ przedstawiamy w postaci liniowej kombinacji znanych funkcji bazowych $\{\psi_i\}$

$$\Phi = \sum_{i=1}^P c_i \psi_i$$

Funkcjonał energii budujemy tak:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \sum_{i=1}^P c_i \psi_i | H | \sum_{j=1}^P c_j \psi_j \rangle}{\langle \sum_{i=1}^P c_i \psi_i | \sum_{j=1}^P c_j \psi_j \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^P c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^P c_i^* c_j S_{ij}} = \frac{A}{B}$$

H_{ij} to elementy macierzowe hamiltonianu, a S_{ij} to macierz **całek nakrywania** gdyż baza nie musi być ortonormalna...

Dla każdego $k = 1, 2, \dots, P$ żądamy

$$0 = \frac{\partial E}{\partial c_k^*}$$

co w rezultacie prowadzi do (pochodne ilorazów)

$$\sum_{j=1}^P c_j (H_{kj} - E S_{kj}) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, P$$

a to jest układ równań liniowych, algebraicznych, jednorodnych na współczynniki C_j

$$|\mathbb{H} - ES| = 0,$$

ma on rozwiązanie gdy

$$\det(H_{kj} - ES_{kj}) = 0$$

W przypadku równań Focka, w zadanej bazie wyrażamy każdy orbital,

rolę E grają energie orbitalne ε_i

gdy baza jest ortogonalna to musimy jedynie zdiagnozować macierz hamiltonianu (albo macierz operatora Focka)

jeśli w bazie jest $M > N$ funkcji, to otrzymamy M rozwiązań; N z nich to orbitale obsadzone (i tylko z nich można budować operator F), a $M-N$ to orbitale wirtualne;

Orbitale wirtualne można użyć do budowy funkcji wyznacznikowych przybliżających stany odpowiadające konfiguracjom wzbudzonym, np.

$$\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\}$$

to orbitale obsadzone, a

$$\{\varphi_{N+1}, \varphi_{N+2}, \dots, \varphi_M\}$$

to orbitale wirtualne;

funkcja GS

$$\Psi_{GS} = \Psi_0 = \det|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_j, \dots, \varphi_N|,$$

możliwa funkcja N-elektronowego stanu wzbudzonego (jednokrotnie)

$$\Psi_{Exc-1} = \det|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_{N+k}, \dots, \varphi_N|$$

możliwa funkcja N-elektronowego stanu wzbudzonego (dwukrotnie)

$$\Psi_{Exc-2} = \det|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N+l}, \dots, \varphi_{N+k}, \dots, \varphi_N|$$

Bazy funkcyjne:

- funkcje wodoropodobne
- STO (tylko część radialna)

$$R(r) = N_{norm} r^{n-1} e^{-\xi r}$$

n – rola głównej liczby kwantowej

- GTO

$$g(\mathbf{r}) = f(x, y, z) e^{-\xi r^2}$$

Korelacja elektronowa

Funkcja metody HF jest tylko przybliżeniem do funkcji ścisłej $\Psi_{HF} \approx \Psi$, będącej rozwiązaniem $H\Psi = E\Psi$, także E_{HF} jest przybliżeniem do E ścisłej, różnicę

$$E_{corr} = E - E_{HF}$$

nazywamy energią korelacji elektronowej;

Co to jest korelacja elektronowa?

Klasycznie rozumiany ruch elektronów w układzie N-elektronowym powinien być *skorelowany*, tak ze względu na ich kulombowskie odpychanie jak i zakaz Pauliego (spinowy).

Cechy ścisłej (dobrej) funkcji falowej N-elektronowej:

„dziura kulombowska” – zmniejszone prawdopodobieństwo znalezienia się dwóch elektronów dokładnie w tym samym miejscu przestrzeni,

„dziura Fermiego” zerowe prawdopodobieństwo tego, że elektrony „o tej samej współrzędnej spinowej” mogłyby znaleźć się w tym samym miejscu.

Funkcja metody HF nie odzwierciedla dziury kulombowskiej.

Przykład: stan podstawowy He.

$$\Psi_{HF}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$$

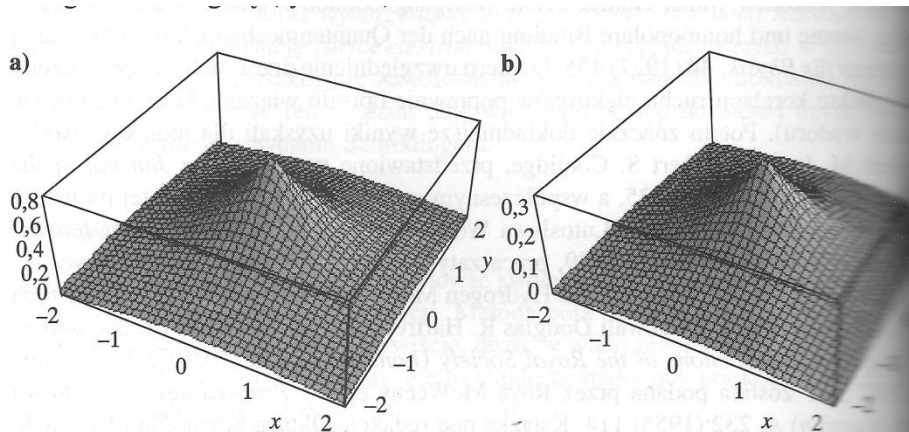
$\varphi_1 = \phi\alpha$, $\varphi_2 = \phi\beta$, ϕ – orbital 1s, zatem

$$\Psi_{HF}(1,2) = \phi(1)\phi(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

zbadajmy gęstość prawdopodobieństwa (warunkowego), takiego, że elektron (1) jest w różnych miejscach przestrzeni, ale takich, dla których $|\phi(1)|^2 = C^2$ - [warstwica stałej gęstości elektronowej] i ma współrzędną spinową $\frac{1}{2}$, a elektron (2) ma współrzędną spinową $-\frac{1}{2}$ i znajduje się gdziekolwiek:

$$|\Psi_{HF}(1,2)|^2 = \left[\phi(1)\phi(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\} \right]^2 = \frac{1}{2} C^2 \phi^2(x_2, y_2, z_2),$$

elektron (1) „porusza się” w przestrzeni 3D po trajektorii zapewniającej stałą gęstość C^2 , i nie ma to żadnego wpływu na elektron (2).



Rys. 10.1. Ilustracja korelacji ruchów elektronów w atomie helu poprzez umieszczenie elektronu nr 1 w wybranym punkcie i obserwowanie powstałego rozkładu gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu nr 2. Wizualizacja przekroju funkcji falowej elektronu nr 2 płaszczyzn przy założeniu, że elektron nr 1 jest umieszczony w pewnym punkcie przestrzeni: a) w punkcie $(0, 0, 0)$; b) w punkcie $(1, 0, 0)$. W obu przypadkach rozkład elektronu nr 2 jest identyczny z rozkładem do stałego czynnika! Elektron 2 nie reaguje na ruch elektronu 1! Z rysunków wynika brak korelacji ruchów elektronów, jeśli całkowita funkcja falowa jest funkcją Hartree-Focka.

Funkcje stanów wzbudzonych konfiguracji $1s2s$ (3S i 1S) odzwierciedlają w pewnym stopniu dziurę Fermiego – energie tych stanów są różne.

Metody uwzględniające efekty korelacji elektronowe (wyjście poza przybliżenie HF)

Metoda oddziaływania konfiguracji

Zbudowane z obsadzonych i wirtualnych spinorbitali (nieskończenie wiele) funkcje wyznacznikowe (lub ich kombinacje) można potraktować jako funkcje bazowe N-elektronowe (np. dla termów o określonej symetrii ^{2S+1}L , tzw. *symetrycznie adaptowanych*)

$$\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_M, \dots$$

W takiej bazie można wyrazić funkcję próbną metody wariacyjnej Ritza (ale zastosowaną teraz do hamiltonianu N-elektronowego, a nie do operatora Focka)

(*)

$$\Phi = \sum_{I=0} c_I \Psi_I$$

W ogólności Ψ_I nie muszą być zbudowane ze spinorbitali HF, wystarczy, że do ich konstrukcji wykorzystamy dowolną jednocząstkową bazę orbitalną (najlepiej zapewniającą ortonormalność wyznaczników Slatera).

Macierzowo problem wygląda tak:

$$|\mathbb{H} - E\mathbb{S}| = 0$$

(macierze MxM), a rozwiązaniem jest M wartości własnych $\tilde{E}_0, \tilde{E}_1, \dots, \tilde{E}_M$ można uporządkować je w kolejności rosnącej

$$\tilde{E}_0 \leq \tilde{E}_1 \leq \tilde{E}_2 \leq \dots \leq \tilde{E}_M$$

mają one tę własność, że każda z nich stanowi górne ograniczenie do energii kolejnych stanów wzbudzonych układu N-elektronowego (o zadanej symetrii)

$$E_i \leq \tilde{E}_i$$

gdzie E_i - ściśle wartości własne hamiltonianu H,

jest to tzw. *twierdzenie MacDonalda-Undheima-Hylleraasa-Löwdina*.

Twierdzenie Brillouina

Jeśli Ψ_0 jest rozwiązaniem problemu HF a Ψ_1 jest jednowzbudzonym wyznacznikiem Slatera ze spinorbitalem φ'_i ortogonalnym (np. wirtualnym) ortogonalnym do wszystkich w Ψ_0 , to

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = 0$$

co oznacza, że uwzględnienie w rozwinięciu (*) tylko konfiguracji jednowzbudzonych nie poprawia energii HF;

Dowód:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle i | \hat{h} | i' \rangle + \sum_j^N (\langle ij | i'j \rangle - \langle ij | ji' \rangle)$$

ale z drugiej strony to jest równe elementowi macierzowemu operatora Focka, F ,

$$\langle i | \hat{F} | i' \rangle$$

jednak z hermitowskości F : $\langle i | \hat{F} | i' \rangle = \langle Fi | i' \rangle = \varepsilon_i \langle i | i' \rangle = \varepsilon_i \delta_{ii'}$.

Konfiguracje jednowzbudzone odgrywają rolę w macierzy CI, ale tylko wtedy gdy występują z innymi, wyżej-wzbudzonymi konfiguracjami.

Ostrze korelacyjne

Rozważmy układ dwóch naładowanych i oddziałujących kulombowsko cząstek (np. 2e); w hamiltonianie, po odseparowaniu ruchu środka masy (podobnie jak dla wodoru) dostaniemy równanie Schrödingera (radialne) z hamiltonianem

$$H = -\frac{1}{2\mu} \Delta + \frac{q_i q_j}{r}$$

μ - masa zredukowana, q – ładunki, r – odległość między cząstkami

dla małych odległości między cząstkami funkcję można rozwinąć w szereg potęgowy $\Psi = C_0 + C_1 r + C_2 r^2 + \dots$, (to ma sens bo przecież funkcja wodorowa 1s też jest stała w $r=0$);

część radialna laplasjanu we współrzędnych sferycznych $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$;

działanie H na Ψ wygeneruje:

$$-\frac{C_1}{2\mu r} + C_0 \frac{q_i q_j}{r} + C_1 q_i q_j + O(r)..$$

ale funkcja falowa nie może dążyć do nieskończoności dla małych r , zatem dwa pierwsze człony muszą się kasować:

$$C_0 q_i q_j = C_1 / \mu ,$$

ale ponieważ $C_0 = \Psi(r = 0)$ a $C_1 = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r}\right)_{r=0}$ zatem

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r}\right)_{r=0} = \mu q_i q_j \Psi(r = 0)$$

dla mas elektronów ($m_1=m_2=1$, $\mu=1/2$, ładunki = -1 i -1, dostajemy

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r}\right)_{r=0} = \frac{1}{2} \Psi(r = 0)$$

a to nazywa się **warunkiem ostrza korelacyjnego** i oznacza, że funkcja falowa musi mieć postać:

$$\Psi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[1 + \frac{1}{2} r_{12} + \dots \right]$$

! powinna zależeć od r_{12}

Inne metody uwzględniania efektów korelacji elektronowej

- funkcje Hylleraasa – uwzględnić explicite odległość międzyelektronową w funkcji falowej, czyli w rozwinięciu CI wziąć wyznaczniki Slatera w postaci:

$$\Psi = \sum_i c_i A[r_{m,n}^{v_i} r_{k,l}^{u_i} \dots \Phi_i(1,2, \dots, N)]$$

(dla $v, u = 0$ - czysta funkcja metody CI).

- rachunek zaburzeń,
- metody funkcjonałów gęstości, (DFT)
- metoda sprzężonych klasterów (CC)

Molekuły

Hamiltonian:

$$H = -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq n} \frac{z_l z_n e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_n|} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$$

można podzielić tak

$$H = H_0 + H'$$

gdzie (0*)

$$H_0 = -\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq n} \frac{z_l z_n e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_n|}$$

$$H' = -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2$$

dla ustalonych położeń jąder zawsze można zapisać zagadnienie własne dla H_0 jako

$$H_0 \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}) = E_k^0(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R})$$

gdzie \mathbf{R} – symbolicznie zespół wszystkich współrzędnych położeniowych jąder;

zauważmy, że ostatni wyraz w H_0 nie zależy od r_i – jest zatem wyrazem addytywnym – tylko przesuwa na skali energie będące rozwiązaniami H_0

mamy typową sytuację z dwoma podukładami (oddziałującymi przez $V_{je} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$)

zatem zawsze można funkcję własną $H\Phi = E\Phi$ (*) zapisać jako

$$\Phi = \sum_m \Psi_m(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}) f_m(\mathbf{R})$$

Przybliżenie adiabatyczne

polega na założeniu funkcji w postaci: (**) [jeden składnik z sumy]

$$\Phi = \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}) f_k(\mathbf{R})$$

co oznacza, że zmiana odległości między jądrami nie będzie zmieniała STANU (k) elektronów w molekułe

uwaga: oczywiście będzie go modyfikowała (bo Ψ_k zależy od \mathbf{R}), ale stanu (k) nie zmieni (przykład ze studnią 1D...)

to założenie wynika z faktu, że jądra są dużo cięższe, zatem są bardziej bezwładne = poruszają się wolniej; ich powolne ruchy są „śledzone” przez szybkie elektrony, które modyfikują swój stan w „rytm” powolnych zmian \mathbf{R} , ale pozostają ciągle w tym samym stanie kwantowo mechanicznym [np. powolne *rozciąganie* studni].

Wstawienie (**) do (*), mnożąc z lewej strony przez Ψ_k^* i całkując po współrzędnych elektronowych dostaniemy:

(działanie operatora p^2 na iloczyn funkcji)

$$\int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})(H_0 + H')\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})f_k(\mathbf{R}) d\mathbf{r} =$$

$$E_k(\mathbf{R})f_k(\mathbf{R}) - \sum_l^{N_l} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 f_k(\mathbf{R}) + f_k(\mathbf{R}) \int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left(- \sum_l^{N_l} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 \right) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

$$+ \left[\int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left(- \sum_l^{N_l} \frac{\hbar^2}{M_l} \nabla_l \right) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] \sum_l^{N_l} \frac{\hbar^2}{M_l} \nabla_l f_k(\mathbf{R})$$

ostatni człon znika, gdyż (pochodna zmienia parzystość funkcji) albo formalnie

$$0 = \nabla \int \Psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

natomiast trzeci człon to wartość średnia operatora energii kinetycznej jąder w k -tym stanie elektronowym – odwrotnie proporcjonalny do masy jąder -> mała poprawka; zaniedbanie jej nazywa się przybliżeniem **Borna-Oppenheimera**.

Ostatecznie otrzymujemy: (***)

$$\left(- \sum_l^{N_l} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + E_k(\mathbf{R}) \right) f_k(\mathbf{R}) = E f_k(\mathbf{R})$$

Energia elektronów (jako funkcja położeń jąder = odległości między jądrami) stanowi energię potencjalną dla ruchu jąder w molekuale;

musimy pamiętać, że zgodnie z (0*) zawiera ona także kulombowskie odpychanie między jądrami.

INTERPRETACJA

Rotacje i oscylacje cząsteczek

Dla molekuły dwuatomowej,

można w równaniu (***) przejść do układu środka masy (całkowicie poprawnie trzeba byłoby to zrobić na samym początku, przed rozdzielaniem zmiennych elektronowych i jądrowych),

odseparować ruch środka masy i wówczas ma ono postać (****):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + U_k(R) \right] f_k(\mathbf{R}) = E f_k(\mathbf{R})$$

gdzie μ - masa zredukowana jąder, R – odległość między jądrami.

Jest to równanie, w którym energia potencjalna zależy tylko od odległości między jądrami (R), zatem $f_k(\mathbf{R})$ można zapisać jako

$$f_k(\mathbf{R}) = Y(\theta, \varphi) \Omega(R) = Y(\theta, \varphi) \chi_k(R) / R$$

(pomiąłem indeks k)

operator Laplace'a Δ we współrzędnych sferycznych ($r = R$):

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

działając (****) na $f_k(\mathbf{R}) = Y(\theta, \varphi) \Omega(R)$, dostaniemy (*5)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{Y}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \Omega}{\partial R} \right) + \frac{\Omega}{R^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] \right\} + Y \Omega U(R) = E Y \Omega$$

mnożąc (nieformalnie) z lewej strony przez $R^2 / (Y \Omega)$ dostajemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \Omega}{\partial R} \right) + U(R) R^2 - E R^2 = \frac{1}{Y} \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \right) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]$$

lewa strona zależy tylko od R prawa tylko od kątów, wprowadzamy „stałą separacji” λ jedno równanie tylko na funkcje kuliste:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda Y$$

którego rozwiązaniami są: $\lambda = J(J + 1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$

[porównaj z wykładem FK-I

$$L^2 = -\hbar^2 \Lambda^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right],$$

]

natomiast równanie „radialne” (zależne od odległości między jądrami) (*6)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \chi_k(R) + \left[U_k(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \chi_k(R) = E \chi_k(R)$$

[porównaj z wykładem FK-I dla atomu wodoru

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} f - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} f = E f.$$

]

Gdyby w równaniu (*5) ustalić na sztywno odległość R , wówczas znika człon z pochodnymi po R , zostaje równanie tylko kątowe, a energie takiego obiektu

zwanego „rotatorem” (albo rotorem) sztywnym są $E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$

gdzie I to moment bezwładności.

Jest to energia rotacji cząsteczki dwuatomowej – jest ona skwantowana, ruch rotacyjny jest skwantowany (podobnie jak ruch orbitalny elektronu w atomie wodoru); a to co pozostaje do rozwiązania (*6) to równanie opisujące **oscylacje** cząsteczki = oscylacje *długości wiązania* R ,

dlaczego oscylacje? zobaczmy jaki jest kształt energii potencjalnej $U(R)$