

Przybliżenie adiabatyczne pozwoliło nam na faktoryzację funkcji falowej na część elektronową i jądrową ( $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}; R)\phi(\vec{R})$ ).

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \Delta_R + E_n^0(R) + H'_{nn}(R) \right] \phi_n(\vec{R}) = E\phi_n(\vec{R})$$

Czym jest w istocie  $\phi_n(\vec{R})$ ? Powyższe równanie zapiszmy w bardziej zwartej i uniwersalnej postaci:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \Delta_R + V'_n(R) \right] \phi_n(\vec{R}) = E\phi_n(\vec{R})$$

gdzie:

$$V'_n(R) = E_n^0(R) \text{ (Born-Oppenheimer)}$$

lub:

$$V'_n(R) = E_n^0(R) + H'_{nn}(R) \text{ (przybliżenie adiabatyczne)}$$

$V'_n(R)$  to pewien potencjał, w którym poruszają się jądra. W przybliżeniu Borna-Oppenheimera będzie to jedynie zależność energii elektronowej od odległości międzyjądrowej, w przypadku przybliżenia adiabatycznego zawiera też poprawkę diagonalną  $H'_{nn}(R)$ .

W istocie w naszym równaniu da się wyróżnić odrębne części zależne od poszczególnych zmiennych  $(R, \theta, \phi)$ . Możemy więc zastosować znaną nam sztuczkę z rozdzielaniem zmiennych:

$$\phi_n(\vec{R}) = \mathcal{R}_n(R)Y_n(\theta, \phi)$$

Wstawmy teraz tę funkcję do równania (podaliśmy jawną postać laplasjanu we współrzędnych sferycznych):

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \left( \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V_n'(R) \right] \mathcal{R}_n(R)Y_n(\theta, \phi) =$$

$$= E \mathcal{R}_n(R)Y_n(\theta, \phi)$$

Łatwo zobaczyć, że możemy je podzielić na dwie części (mnożymy przez  $2\mu R^2$  i dzielimy przez  $\mathcal{R}_n(R)Y_n(\theta, \phi)$ ):

$$-\frac{1}{\mathcal{R}_n(R)} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \mathcal{R}_n(R)}{\partial R} \right) + 2\mu R^2 (V_n'(R) - E) =$$

$$= \frac{1}{Y_n(\theta, \phi)} \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial Y_n(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y_n(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right)$$

Możemy to zapisać jako dwa równania:

$$-\left[ \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \mathcal{R}_{nv}(R)}{\partial R} \right) + 2\mu R^2 (V'_n(R) - E) \right] \mathcal{R}_{nv}(R) = \alpha \mathcal{R}_{nv}(R)$$

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

Drugie równanie to po prostu równanie Schrödingera dla rotatora sztywnego! Znamy jego rozwiązania:  $Y(\theta, \phi)$  to tzw. harmoniki sferyczne, z kolei  $\alpha = -J(J+1)$ , gdzie  $J$  to kwantowa liczba rotacyjna. Po wstawieniu wartości  $\alpha$  do pierwszego równania, możemy przepisać je jako równanie na energię (całej cząsteczki):

$$-\left[ \frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \mathcal{R}_{nvJ}(R)}{\partial R} \right) + V_{nJ}(R) \right] \mathcal{R}_{nvJ}(R) = E_{nvJ} \mathcal{R}_{nvJ}(R)$$

gdzie:

$$V_{nJ}(R) = V'_n(R) + J(J+1) \frac{1}{2\mu R^2}$$

Wykres tego potencjału w funkcji  $R$  to **krzywa energii potencjalnej!**

Jeżeli  $\mathcal{R}_{nvJ}(R)$  zapiszemy jako  $\chi_{nvJ}(R)/R$ , powyższe równanie przejdzie nam na równanie oscylatora (choć nie harmonicznego):

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{nJ}(R) \right] \chi_{nvJ}(R) = E_{nvJ} \chi_{nvJ}(R)$$

Rozwiązując to równanie (w praktyce numerycznie lub przybliżając potencjał w pobliżu minimum parabolą), otrzymamy informacje o poziomach oscylacyjno - rotacyjnych cząsteczki<sup>1</sup>, czyli w praktyce o jej widmie IR lub Ramana<sup>2</sup>.

*Paweł Czachorowski. Zezwalam na dowolne wykorzystanie niniejszego pliku.*

<sup>1</sup>Nie jesteśmy w stanie rozdzielić rotacji od oscylacji - potencjał  $V_{nJ}$  zawiera człon zależny jednocześnie od rotacyjnej liczby kwantowej  $J$  oraz odległości  $R$ . Można to zrobić jedynie w sposób przybliżony, kładąc:

$$V_{nJ}(R) = V_n'(R) + J(J+1) \frac{1}{2\mu R_e^2} \quad (\text{gdzie } R_e \text{ to odległość równowagowa}).$$

<sup>2</sup>Aby na widmie pojawił się pik o energii obliczonej przez nas, muszą być spełnione dodatkowe reguły, które decydują, czy molekula może zaabsorbować (IR) lub rozproszyć (Raman) foton odpowiadający przejściu pomiędzy poziomami.