Mechanika kwantowa IV

Opracowanie:
Barbara Pac, Piotr Petelenz

Atom wodoru

W układzie środka mas równanie Schrödingera dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych ma postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V\right)\psi = E\psi \qquad \text{[W.3.84]}$$

gdzie:

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{r} \qquad \text{[W.3.85]}$$

Δ - operator Laplace'a zdefiniowany wzorem [W.3.71]

Sferycznie symetryczny potencjał w równaniu [W.3.84] umożliwia rozdzielenie w nim zmiennych; funkcję ψ można zapisać w postaci iloczynu:

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \qquad \text{[W.3.86]}$$

Funkcjami Y występującymi we wzorze [W.3.86] są funkcje kuliste zdefiniowane wzorami [W.3.75-77]. Z przyczyn zwyczajowych zastępujemy występujące w nich liczby kwantowe J i M liczbami kwantowymi l i m ($Y_{J,M} \longrightarrow Y_{l,m}$).

Funkcja *R(r)*- tzw. *funkcja radialna*– jest zdefiniowana następująco:

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-Zr/na_0} F\left(l-n+1;\ 2l+2;\ \frac{2Zr}{na_0}\right) \qquad \text{[W.3.87]}$$

gdzie:

n- główna liczba kwantowa (*n*= 1,2,3…)

l- poboczna (orbitalna) liczba kwantowa (*l*= 0,1,2….*n*-1)

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2}$$

[W.3.88]

$F(a,b;x)$ to zwyrodniała funkcja hipergeometryczna zdefiniowana wzorem:

$$F(a,b;x) = 1 + \frac{a}{b\cdot 1!}x + \frac{a(a+1)}{b(b+1)2!}x^2 + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)3!}x^3 + \ldots.. \qquad \text{[W.3.89]}$$

W interesującym nas przypadku tj. $F\left(l-n+1;\ 2l+2;\ \frac{2Zr}{na_0}\right)$ funkcja ta jest wielomianem stopnia *n*-*l*-1 zmiennej $\frac{2Zr}{na_0}$.

Energia własna atomu wodoru (i jonów wodoropodobnych) jest kwantowana tylko przez liczbę kwantową *n*:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2\hbar^2} \qquad \text{[W.3.90a]}$$

Wzór ten w jednostkach atomowych przyjmuje postać:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \qquad \text{[W.3.90b]}$$

Funkcje ψ_{nlm} są równocześnie funkcjami własnymi hamiltonianu, kwadratu momentu pędu i składowej zetowej momentu pędu:

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm} \qquad \text{[W.3.91]}$$

$$\hat{M}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} \qquad \text{[W.3.92]}$$

$$\hat{M}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm} \qquad \text{[W.3.93]}$$

Prawdopodobieństwo napotkania elektronu w elemencie *dv* można zapisać jako:

$$dP(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}^2(r)\,|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2\ r^2\sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi \qquad \text{[W.3.94]}$$

Scałkowanie powyższego wyrażenia po współrzędnych ϑ i φ daje:

$$dP(r) = R_{nl}^2(r)r^2 dr \qquad \text{[W.3.95]}$$

W takim razie *radialna* (czyli zależna tylko od zmiennej *r*) *gęstość prawdopodobieństwa* to:

$$\rho(r) = \frac{dP(r)}{dr} = R_{nl}^2(r)r^2 \qquad \text{[W.3.96]}$$

Przykład 6

1. Znajdź jawne postaci orbitali $3p_1$ i $3p_{-1}$ dla atomu wodoru.
2. Utwórz z powyższych funkcji odpowiednie orbitalne rzeczywiste.
3. Które z wymienionych wielkości fizycznych: energia, kwadrat momentu pędu, składowa zetowa momentu pędu nie są ostro zadane w stanach opisanych orbitalami $3p_1$, $3p_{-1}$ i orbitalami wyprowadzonymi w punkcie 2.
4. Oblicz wartość a) średnią, b) najbardziej prawdopodobną odległości elektronu znajdującego się na orbitalu $3p_x$ od jądra.

Ad.1

Orbitale $3p_1$ i $3p_{-1}$ (czyli ψ_{311} i ψ_{31-1}) możemy (wzór [W.3.86]) zapisać w postaci:

$$\psi_{311}(r,\vartheta,\varphi) = R_{31}(r)Y_{11}(\vartheta,\varphi) \qquad [3.6.1a]$$

$$\psi_{31-1}(r,\vartheta,\varphi) = R_{31}(r)Y_{1-1}(\vartheta,\varphi) \qquad [3.6.1b]$$

Funkcja $R_{31}(r)$ przyjmie (wzór [W.3.87]) postać:

$$R_{31}(r) = N_{31}\left(\tfrac{2r}{na_0}\right)e^{-r/3a_0}F\left(-1;\ 4;\ \tfrac{2r}{3a_0}\right) \qquad [3.6.2a]$$

gdzie: $N_{31} = \frac{1}{3!}\sqrt{\frac{4!}{6\cdot 1!}}\left(\frac{2}{3a_0}\right)^{3/2} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{3a_0}\right)^{3/2}$ [3.6.2b]

$$F(-1,4;\tfrac{2r}{3a_0}) = 1 - \tfrac{1}{4}\tfrac{2r}{3a_0} \qquad [3.6.2c]$$

W takim razie:

$$R_{31}(r) = \tfrac{1}{3}\left(\tfrac{2}{3a_0}\right)^{3/2}\left(\tfrac{2r}{3a_0}\right)e^{-r/3a_0}(1-\tfrac{r}{6a_0}) = \tfrac{4}{81\sqrt{6}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0} \qquad [3.6.2d]$$

Postaci funkcji $Y_{11}(\vartheta,\varphi)$ oraz $Y_{1,-1}(\vartheta,\varphi)$ zostały wyprowadzone w przykładzie 5 (wzory [3.5.8a] i [3.5.8b]):

$$Y_{11}(\vartheta,\varphi) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2\pi}}\sin\vartheta e^{i\varphi} \qquad [3.5.8a]$$

$$Y_{1,-1}(\vartheta,\varphi) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2\pi}}\sin\vartheta e^{-i\varphi} \qquad [3.5.8b]$$

Ostatecznie zatem:

$$3p_1 = \tfrac{4}{81\sqrt{6}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}\,\tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2\pi}}\sin\vartheta e^{i\varphi} = \tfrac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}\sin\vartheta e^{i\varphi} \qquad [3.6.3a]$$

$$3p_{-1} = \tfrac{4}{81\sqrt{6}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}\,\tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2\pi}}\sin\vartheta e^{-i\varphi} = \tfrac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}\sin\vartheta e^{-i\varphi} \qquad [3.6.3b]$$

Ad.2

Orbitalami rzeczywistymi będą kombinacje liniowe podanych orbitali zespolonych $3p_1$ i $3p_{-1}$ o postaci: $N'(3p_1+3p_{-1})$ i $N''(3p_1-3p_{-1})$ gdzie N' i N'' są stałymi normującymi odpowiednią kombinację.

Taka postać orbitali rzeczywistych wynika ze wzorów Eulera:

$$e^{im\varphi} + e^{-im\varphi} = 2\cos(m\varphi) \qquad [3.6.4a]$$

$$e^{im\varphi} - e^{-im\varphi} = 2i\sin(m\varphi) \qquad [3.6.4b]$$

Stosując je w naszym przypadku mamy:

$$N'(3p_1+3p_{-1}) = N'\tfrac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}\sin\vartheta(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}) = N'\tfrac{2}{81\sqrt{\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}r\sin\vartheta\cos\varphi$$

[3.6.5]

Stała normalizująca kombinacji (N') jest równa $\frac{1}{\sqrt{2}}$ (porównaj: Przykład 1, punkt 5a). Unormowaną, rzeczywistą funkcję o podanej niżej postaci oznaczymy jako orbital $3p_x$ (w nawiązaniu do współrzędnych sferycznych, w których mamy $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$).

$$3p_x = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(3p_1+3p_{-1}) = \tfrac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad [3.6.6]$$

Analogicznie:

$$N''(3p_1-3p_{-1}) = N''\tfrac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}r(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}\sin\vartheta(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}) = N'\tfrac{2i}{81\sqrt{\pi}}\left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2}(6-\tfrac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}r\sin\vartheta\sin\varphi$$

[3.6.7]

Aby utworzony orbital był unormowanym orbitalem rzeczywistym: $N'' = -\frac{i}{\sqrt{2}}$

Unormowaną, rzeczywistą funkcję o podanej niżej postaci oznaczymy jako orbital $3p_y$ (we współrzędnych sferycznych $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$).

$$3p_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(3p_1 - 3p_{-1}) = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2}(6-\frac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad [3.6.8]$$

Ad.3

Aby móc określić wartość energii, kwadratu momentu pędu i składowej zetowej momentu pędu dla elektronu znajdującego się na danym orbitalu musimy znać wartości liczb kwantowych- odpowiednio *n, l* i *m* [wzory W.3.90-94].

Zestawy liczb kwantowych charakteryzujących orbitale $3p_1$, $3p_{-1}$, $3p_x$ i $3p_y$ podano w poniższej tabeli

orbital	*n*	*l*	*m*
$3p_1$	3	1	1
$3p_{-1}$	3	1	-1
$3p_x$	3	1	*
$3p_y$	3	1	*

Dla każdego z interesujących nas orbitali możemy określić wartości liczb *n* i *l*, a co za tym idzie wartości energii i kwadratu momentu pędu znajdujących się na nich elektronów. Wartość magnetycznej liczby kwantowej *m* jest jednoznacznie określona tylko dla orbitali $3p_1$ i $3p_{-1}$, a zatem dla znajdujących się na nich elektronów możemy określić wartość składowej zetowej momentu pędu.

Ad.4

Wartość średnia (porównaj wzór [W.3.3]) odległości elektronu znajdującego się na orbitalu $3p_x$ od jądra opisana jest wzorem:

$$\bar{r} = \langle 3p_x | r | 3p_x \rangle \qquad [3.6.9]$$

W takim razie:

$$\bar{r} = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2}(6-\frac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}r\sin\vartheta\cos\varphi\ r\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2}(6-\frac{r}{a_0})e^{-r/3a_0}r\sin\vartheta\cos\varphi\ r^2\sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi =$$

$$= \frac{4}{6561\cdot 2\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^5\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}(6-\frac{r}{a_0})^2 r^4 e^{-2r/3a_0}\sin^3\vartheta\cos^2\varphi\ dr d\vartheta d\varphi = \frac{2}{6561\cdot\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^5\int_0^\infty(6-\frac{r}{a_0})^2 r^5 e^{-2r/3a_0}dr\int_0^\pi\sin^3\vartheta d\vartheta\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi d\varphi = 12{,}5a_0$$

[3.6.10]

$$\int_0^\pi \sin^3\vartheta d\vartheta = 1\tfrac{1}{3} \qquad [3.6.11a]$$

$$\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi d\varphi = \pi \qquad [3.6.11b]$$

$$\int_0^\infty (6-\frac{r}{a_0})^2 r^5 e^{-2r/3a_0}dr = 30754{,}6875a_0^6 \qquad [3.6.11c]$$

Powyższe obliczenia można uprościć biorąc pod uwagę, że funkcję można rozbić na część radialną (zależną od interesującej nas zmiennej „*r*”) i „kątową” (zależną od zmiennych ϑ i φ). Każda z tych funkcji z osobna musi być unormowana.

Mamy zatem:

$$\bar{r} = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} 3p_x\ r 3p_x\ r^2\sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left(R_{31}(r)\right)^2\left(Y_1^{\#}(\vartheta,\varphi)\right)^2 r^3\sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi = \int_0^\infty R_{31}^2(r)r^3 dr\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left(Y_1^{\#}(\vartheta,\varphi)\right)^2\sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

[3.6.12]

Ponieważ, z warunku unormowania, druga całka musi być równa jedności to:

$$\bar{r} = \int_0^\infty R_{31}^2(r)r^3 dr \qquad [3.6.13]$$

Wstawiając postać funkcji $R_{31}(r)$ mamy:

$$\bar{r} = \int_0^\infty R_{31}^2(r) r^3 dr = \int_0^\infty \left(\tfrac{4}{81\sqrt{6}} \left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2} r(6 - \tfrac{r}{a_0}) e^{-r/3a_0} \right)^2 r^3 dr = \tfrac{8}{6561\cdot 3} \left(\tfrac{1}{a_0}\right)^5 \int_0^\infty (6 - \tfrac{r}{a_0})^2 e^{-2r/3a_0} r^5 dr = \tfrac{8}{6561\cdot 3} \left(\tfrac{1}{a_0}\right)^5 30754{,}6875 a_0^6 = 12{,}5 a_0$$

[3.6.14]

Radialną gęstość prawdopodobieństwa (wzór [W.3.96]) można w naszym przypadku zapisać jako:

$$\rho(r) = R_{31}^2(r) r^2$$ [3.6.15]

Po wstawieniu jawnej postaci funkcji $R_{31}(r)$ otrzymujemy

$$\rho(r) = \left(\tfrac{4}{81\sqrt{6}} \left(\tfrac{1}{a_0}\right)^{5/2} r(6 - \tfrac{r}{a_0}) e^{-r/3a_0} \right)^2 r^2 = \tfrac{8}{6561\cdot 3} \left(\tfrac{1}{a_0}\right)^5 (6 - \tfrac{r}{a_0})^2 e^{-2r/3a_0} r^4 = C(6 - \tfrac{r}{a_0})^2 r^4 e^{-2r/3a_0}$$ [3.6.15a]

gdzie $C = \tfrac{8}{6561\cdot 3} \left(\tfrac{1}{a_0}\right)^5$

Naszym celem jest znalezienie maksimum rozkładu gęstości danego wzorem [3.6.15a]:

$$\rho'(r) = C(2(6r^2 - \frac{r^3}{a_0})(12r - \frac{3r^2}{a_0}) e^{-2r/3a_0} - \frac{2}{3a_0}(6r^2 - \frac{r^3}{a_0})^2 e^{-2r/3a_0}) = Ce^{-2r/3a_0}(6r^2 - \frac{r^3}{a_0})(24r - \frac{18r^2}{a_0} + \frac{2r^3}{3a_0^2}) =$$

$$= Ce^{-2r/3a_0} r^3 (6 - \frac{r}{a_0})(24 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{3a_0^2})$$ [3.6.16]

Miejsca zerowe funkcji $\rho'(r)$ to:

$$\rho'(r) = 0 \Leftrightarrow r = 0 \text{ lub } r = 6a_0 \text{ lub } r = \tfrac{27+15\sqrt{3}}{2} a_0 \text{ lub } r = \tfrac{27-15\sqrt{3}}{2} a_0$$ [3.6.17]

a jej maksima globalne przypadają dla

$$r = \tfrac{27-15\sqrt{3}}{2} a_0 \text{ i } r = \tfrac{27+15\sqrt{3}}{2} a_0$$ [3.6.18]

Zadania do samodzielnego rozwiązania:

Zadanie 8

Funkcja falowa elektronu na orbitalu 1s atomu wodoru ma postać:

$$\Psi(r,\vartheta,\varphi) = N\exp(-r)$$

gdzie r,ϑ,φ oznaczają odpowiednie współrzęne sferyczne, przy czym promień r liczony jest w jednostkach bezwymiarowych.

1. Znaleźć wartość stałej normującej N.
2. Obliczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w punkcie $r=1$; $\vartheta=0{,}2$; $\varphi=0{,}5$.
3. Obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia elektronu na zewnątrz sfery o promieniu $r=1$.
4. Naszkicować wykres zależności radialej gęstości prawdopodobieństwa ρ od r.
5. Obliczyć średnią wartość odległości elektronu od jądra.

Zadanie 9

Orbitale $3d_2$ i $3d_{-2}$ można zapisać w postaci iloczynu ich części radialnej i kątowej.

1. Wygenerować radialną część funkcji $3d_2$ i $3d_{-2}$
2. Wygenerować funkcje własne kwadratu momentu pędu i jego składowej zetowej potrzebne do zapisania jawnej postaci funkcji $3d_2$ i $3d_{-2}$
3. Zapisać jawne postaci orbitali $3d_2$ i $3d_{-2}$.
4. Zapisać jawne postaci orbitali rzeczywistych $3d_{xy}$ i $3d_{x^2-y^2}$, które można utworzyć z orbitali $3d_2$ i $3d_{-2}$.
5. Określić, jakie wartości energii, kwadratu momentu pędu, składowej zetowej momentu pędu można uzyskać w wyniku pojedynczego pomiaru tych wielkości dla elektronu znajdującego się na orbitalu:
   $\delta = \sqrt{\frac{2}{3}}3d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{3}}3d_{x^2-y^2}$

Przykład 7

Cząsteczka wodoru jest zamknięta w sześciennym pudle o rozmiarach makroskopowych.
Znaleźć jej stany własne, traktując cząsteczkę

1. Jako punkt materialny, poruszający się swobodnie w granicach pudła
2. Jako rotator sztywny o swobodnej osi obrotu, poruszający się swobodnie w granicach pudła
3. Jako rotator o swobodnej osi obrotu, poruszający się swobodnie w granicach pudła, przy czym ruch atomów wzdłuż osi wiązania należy potraktować jako drgania harmoniczne o małej amplitudzie.

Ad.1

Zgodnie z warunkami zadania cząsteczkę wodoru należy potraktować jako punkt materialny poruszający się wewnątrz sześciennego pudła potencjału.
Hamiltonian naszej cząsteczki wodoru (w układzie środka mas) zapiszemy zatem (porównaj wzór [W.3.31]) jako:

$$H_{cz} = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{cz} \qquad [3.7.1]$$

gdzie $M=2m$
a m oznacza masę atomu wodoru.

Taki układ był już rozważany w przykładzie 3; funkcje własne i energie własne cząsteczki wodoru znajdującej się w sześciennym pudle potencjału o krawędzi l dane są (wyprowadzonymi wcześniej) wzorami [3.3.1] i [3.3.2]:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{l^3}}\sin\frac{n_x\pi}{l}x\cdot\sin\frac{n_y\pi}{l}y\cdot\sin\frac{n_z\pi}{l}z \qquad [3.3.1]$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8Ml^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) \qquad [3.3.2]$$

Ad.2

Ruch cząsteczki wodoru w opisanych warunkach będzie złożeniem jej ruchu translacyjnego (model: cząstka w pudle potencjału) i ruchu obrotowego (model: rotator sztywny)
Hamiltonian takiego układu możemy zatem zapisać w postaci sumy dwóch komutujących członów (każdy z nich działa na inne zmienne):

$$H = H_{cz} + H_{rot}$$

gdzie H_{cz} będzie częścią hamiltonianu związaną z ruchem translacyjnym, a H_{rot} częścią hamiltonianu związaną z ruchem rotacyjnym cząsteczki wodoru znajdującej się w opisanych warunkach.
Pierwsza część (zależna od współrzędnych środka masy cząsteczki x,y,z) ma postać opisaną wzorem [3.7.1], druga część (zależna od kątów ϑ i φ) jest identyczna jak we wzorze [W.3.73]

$$H_{rot} = -\frac{\hbar^2}{2I}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \qquad [3.7.2]$$

W takim razie

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2I}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \qquad [3.7.3]$$

$$\psi_{n_x n_y n_z, J, M}(x,y,z,\vartheta,\varphi) = \psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z)Y_M^J(\vartheta,\varphi) \qquad [3.7.4]$$

gdzie
$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z)$ - funkcje własne cząsteczki wodoru traktowanej jako cząstka w sześciennym pudle potencjału dane wzorem [3.3.1],
$Y_M^J(\vartheta,\varphi)$ -funkcje własne cząsteczki wodoru traktowanej jako rotator sztywny dane wzorami [W.3.75-79].
Energia naszego układu będzie sumą energii cząsteczki wodoru wynikającej z obu rodzajów ruchu:

$$E = E_{cz} + E_{rot} \qquad [3.7.5]$$

czyli (wzory [3.3.2] i [W.3.81])

$$E = \frac{\hbar^2}{8Ml^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) + \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad [3.7.6]$$

Ad.3

Ruch cząsteczki wodoru w opisanych warunkach będzie w przybliżeniu złożeniem jej ruchu translacyjnego (model: cząstka w pudle potencjału), ruchu obrotowego (model: rotator sztywny) i ruchu osylacyjnego (model: oscylator harmoniczny). Zakładając brak sprzężenia pomiędzy ruchem oscylacyjnym i rotacyjnym (drgania a małej amplitudzie) mamy:

$$H = H_{cz} + H_{rot} + H_{osc}$$

gdzie H_{cz} i H_{rot} dane są wzorami [3.3.1] i [3.7.2], a H_{osc} możemy zapisać (porównaj wzór [W.3.43]) jako:

$$H_{osc} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\zeta^2} + \frac{1}{2}k\zeta^2$$

$$\psi_{n_x n_y n_z, J, M, v}(x, y, z, \vartheta, \varphi, Q) = \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) Y_M^J(\vartheta, \varphi)\psi_v(Q)$$

gdzie

a $\psi_v(Q)$ to funkcje własne oscylatora harmonicznego

$$\psi_v(Q) = N_v e^{-Q^2/2} H_v(Q)$$

$$Q = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}\zeta$$

N_v i H_v są zdefiniowane wzorami [W.3.47] i [W.3.48].