

Кемеровский государственный университет

В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина
Е. Г. Газенаур

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное
пособие



Кемерово
2019

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (КемГУ)

В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Издатель:
Кемеровский государственный университет

ISBN 978-5-8353-2440-8

© В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина,
Е. Г. Газенаур, 2019
© Кемеровский государственный
университет, 2019

Кемерово 2019

УДК 541.67
ББК Г 511я73-4+В314я73-4
К 78

*Издается по решению редакционно-издательского совета
Кемеровского государственного университета*

Рецензенты:

Т. Г. Черкасова – д-р хим. наук, профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий ФГБУ ВО «Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева»;

Г. Н. Альтшулер – д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углеродной химии СО РАН»

Авторы:

Крашенинин Виктор Иванович – доктор физико-математических наук, профессор КемГУ
Кузьмина Лариса Владимировна – доктор физико-математических наук, профессор КемГУ
Газенаур Екатерина Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент КемГУ

Крашенинин В. И.

К 78 Квантовая химия: учебное пособие: / В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина,
Е. Г. Газенаур; Кемеровский государственный университет. – Кемерово:
КемГУ, 2019. – 82 с.

ISBN 978-5-8353-2440-8

Учебное пособие разработано по дисциплине «Квантовая химия» в соответствии с требованиями ФГОС ВО.

Рассмотрены основные понятия квантовой теории, большое внимание уделяется теории Н. Бора; точные и приближенные решения уравнения Шредингера; описаны классические методы численного решения уравнения для атомарных и молекулярных систем; математический аппарат квантовой механики; группы симметрии (элементы и операции точечных групп симметрии, приведены примеры использования таблиц характеров).

Предназначено обучающимся по направлению подготовки 04.03.01 Химия, а также может быть полезно обучающимся по специальности «Фундаментальная и прикладная химия» высших учебных заведений; специалистам, занимающимся проблемами теоретической химии с использованием квантовомеханических расчетов.

УДК 541.67
ББК Г 511я73-4+В314я73-4

ISBN 978-5-8353-2440-8

© В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина,
Е. Г. Газенаур, 2019
© Кемеровский государственный
университет, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ТЕОРИЮ	8
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 1	16
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1	18
ГЛАВА 2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ	22
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 2	30
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2	32
ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ ХИМИИ	36
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 3	40
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3	42
ГЛАВА 4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ	46
4.1. Возмущение стационарных состояний при отсутствии вырождения	46
4.2. Вариационный метод	47
4.3. D-функция	47
4.4. Приближение Борна-Оппенгеймера. Разделение движения ядер и электронов в молекулах	49
4.5. Самосогласованное поле. Метод Хартри-Фока	51
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 4	53
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 4	54
ГЛАВА 5. ГРУППЫ СИММЕТРИИ	57
5.1. Элементы симметрии	57
5.1.1. Центр инверсии (i)	57
5.1.2. Единичный элемент (E)	58
5.1.3. Ось вращения (C_n)	58
5.1.4. Зеркальная плоскость (σ)	59
5.1.5. Зеркально-поворотная ось (S_n)	60
5.2. Теория групп	61
5.3. Закон композиции для групп (таблица умножения)	62
5.4. Матричные представления групп симметрии. Таблицы характеров	63
5.5. Формула разложения	65
5.6. Оператор проектирования	65
5.7. Пространственная симметрия кристалла	68
5.8. Примеры групп симметрии	69
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 5	72
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 5	74
ПРИЛОЖЕНИЕ	79
1. Основные физические постоянные	79
2. Приставки к единицам СИ	79
3. Соотношение между единицами некоторых величин в системах СИ и СГС	80
4. Внесистемные единицы	80
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	81

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное издание предназначено для обучающихся высших учебных заведений по направлению подготовки «Химия».

В нем излагаются основы физических представлений и математического аппарата нерелятивистской квантовой механики и квантовой химии.

Особенностью этого учебного пособия и его достоинством является краткость (достигнутая авторами благодаря лаконичности изложения), которая позволила осветить весь круг вопросов университетской программы в сравнительно небольшом объеме.

Также достоинством пособия является строгий и последовательный характер изложения на основе сформулированных в явном виде положений и правил.

Физически строгое изложение использует во всех случаях только математический аппарат, известный обучающимся химических специальностей, приступившим к изучению дисциплины «Квантовая химия».

Данное учебное пособие рассчитано на то, что приступивший к его изучению уже знаком с рядом физических курсов, в частности с курсом общей физики.

Большое внимание в пособии уделяется методам вычислений, в частности приближенным методам (теории возмущений, вариационному методу, методу молекулярных орбиталей), не только схемам их использования, но и обсуждению условий применимости.

Потребность в издании учебного пособия такого рода в последние годы стала особенно ощутимой, поскольку квантовая механика находит применение во все более широких областях химии, и если учебников по данной дисциплине достаточно, то задачников по квантовой механике и квантовой химии очень мало.

Поэтому мы надеемся, что данное учебное пособие будет полезно также преподавателям, ведущим занятия по квантовой химии и широкому кругу экспериментаторов, не обладающих достаточным опытом при выполнении конкретных квантовомеханических расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

Квантовую механику и квантовую химию, как и любой другой раздел теоретической науки, невозможно изучить, ограничиваясь только рассмотрением теоретических положений.

Для того, чтобы изучить, а главное овладеть методами квантовой химии в учебном плане университетского курса соответствующей дисциплины наряду с лекциями предусмотрены еще и практические занятия, где обучающихся учат решать с помощью квантовой механики самые разнообразные задачи.

В данное учебное пособие включены разделы, в которых изложены:

- основные понятия квантовой теории (глава 1), большое внимание уделяется теории Н. Бора (решение таких задач позволит обучающимся адаптироваться к значениям физических величин в микромире);

- точные и приближенные решения уравнения Шредингера (глава 2 посвящена уравнению Шредингера и точному решению на его основе модельных задач, в главе 4 описаны классические методы численного решения уравнения для атомарных и молекулярных систем);

- математический аппарат квантовой механики (глава 3);

- группы симметрии (в главе 5 рассмотрены элементы и операции точечных групп симметрии, приведены примеры использования таблиц характеров).

В конце каждой главы предложены задачи различной сложности.

Для удобства читателя в пособии приводится математическое приложение справочного характера. В нем в компактном виде изложены основные физические постоянные, соотношения между единицами некоторых величин в системах СИ и СГС, внесистемные единицы.

Отметим некоторые особенности данного учебного пособия: его нельзя рассматривать как стандартный задачник, в котором лишь формулируется та или иная задача, во многих задачах развиваются соответствующие теоретические положения квантовой механики; теория, развиваемая при решении задач, практически охватывает курс квантовой механики, включая ее принципиальные законы.

Поэтому, внимательно читая учебное пособие, можно не только изучить квантовую механику, но и научиться применять ее к конкретным задачам.

В структуру учебного пособия включены задачи по некоторым разделам квантовой химии, являющиеся наиболее актуальными согласно специфике преподавания дисциплины «Квантовая химия».

Таким образом, основная цель учебного пособия – органически совместить теорию по квантовой химии и решение практических заданий.

В результате изучения материалов данного учебного пособия обучающиеся должны овладеть следующими компетенциями:

- владением системой фундаментальных химических понятий;
- способностью использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач;
- способностью применять основные естественнонаучные законы и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов.

Предлагаемое учебное пособие написано по материалам курса лекций и практических занятий «Квантовая химия» для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и на основе материалов ранее изданного учебного пособия «Квантовая химия и квантовая механика в применении к задачам» (авт. В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина)¹.

Учебное пособие может быть рекомендовано обучающимся по специальности «Фундаментальная и прикладная химия» и может быть полезно специалистам, занимающимся проблемами теоретической химии.

¹ Крашенинин, В.И. Квантовая химия и квантовая механика в применении к задачам : учебное пособие / В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина; Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2012. – 56 с. ISBN 978-5-8353-1298-6

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ТЕОРИЮ

При обсуждении электромагнитного излучения обычно пользуются понятием волн.

Волны связаны с тем или иным колебательным движением, которое характеризуется амплитудой, частотой (ν) или длиной волны (λ) и скоростью распространения (v).

Последние три характеристики связаны между собой соотношением:

$$\lambda \times \nu = v. \quad (1.1)$$

Если волны распространяются в вакууме, то $v=c$, где c – скорость света.

При изучении излучения пользуются понятием абсолютно чёрного тела.

Абсолютно чёрных тел в природе не существует. Понятие «абсолютно чёрного тела» является физической идеализацией, модель которого представляет собой непрозрачную замкнутую полость с небольшим отверстием, проходя через которое свет после многократных отражений полностью поглощается, и отверстие снаружи выглядит совершенно чёрным.

«Абсолютно чёрное тело» – тело, которое поглощает все падающее на него излучение (его поглощательная способность равна единице).

В то же время, если абсолютно чёрное тело находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой, оно не только поглощает излучение, но и излучает его. «Абсолютно чёрное тело», таким образом, является как поглотителем, так и излучателем энергии.

Изучение законов излучения «абсолютно чёрного тела» явилось одной из предпосылок появления квантовой механики.

Энергия излучения от абсолютно черного тела распределяется по непрерывному спектру. Положение максимума излучения зависит от температуры тела. Закон Стефана-Больцмана связывает полный поток излучения от абсолютно чёрного тела с его температурой:

$$j = \sigma \cdot T^4, \quad (1.2)$$

где j – мощность излучения, σ – постоянная Стефана-Больцмана.

Так, при температуре 100 К «абсолютно чёрное тело» излучает 5,67 Вт с квадратного метра своей поверхности.

Закон Стефана-Больцмана подтвержден экспериментально Л. Гретцем в 1880 г.

Результатом применения идей классической физики к излучению «абсолютно чёрного тела» явился закон Релея-Джинса, предполагающий квадратичное возрастание спектральной плотности излучения в зависимости от его частоты. Закон Релея-Джинса справедлив для длинноволновой области спектра и вполне адекватно описывает характер излучения, однако, в целом, показывает невозможность термодинамического равновесия между веществом и излучением. Объяснить факт такого соответствия можно лишь при использовании квантово-механического подхода, согласно которому излучение происходит дискретно. Интенсивность излучения «абсолютно чёрного тела» в зависимости от температуры и частоты определяется законом Планка.

Гипотеза Планка состояла в следующем: излучение может происходить тогда, когда исследуемая система переходит из одного энергетического состояния в другое, при этом излучение происходит дискретными порциями. Существует минимальное количество энергии, которое излучает (поглощает) система в одном акте – квант.

Используя предположение о дискретном излучении энергии, Планк получил уравнение излучения «абсолютно чёрного тела», во всей области спектра полностью совпадающего с кривой, построенной на основании экспериментальных данных [3].

Несмотря на то, что предположение Планка было ясным и простым, оно противоречило классической физике: энергия должна передаваться непрерывно, а не порциями.

В 1905 году Эйнштейн выдвинул предположение, что электромагнитное излучение не только испускается, но и распространяется в пространстве порциями и состоит из частиц, называемых в настоящее время фотонами. Объединение соотношений Эйнштейна и Планка качественно связывает энергию светового кванта с его частотой или длиной волны и скоростью света.

При изучении излучения «абсолютно чёрного тела» экспериментально были получены зависимости плотности энергии (ρ_ν), приходящейся на единицу интервала частот, от частоты.

Закон Вина:

$$\rho_\nu = \alpha \nu^3 \exp\left(-\frac{\beta \nu}{T}\right) \quad (1.3)$$

дает возможность описать кривую при высоких частотах, где α и β – эмпирические постоянные.

Закон Рэлея-Джинса описывает кривую при низких частотах:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3}, \quad (1.4),$$

где k – постоянная Больцмана.

В 1900 г. Макс Планк получил соотношение, которое полностью позволило воспроизвести всю экспериментальную кривую распределения:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^3}{c^3} \frac{h}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad (1.5),$$

где h – постоянная Планка.

Наиболее важный результат заключался в том, что вывод уравнения потребовал, чтобы частота принимала дискретные значения (квантование).

В 1905 г. Эйнштейн, изучая фотоэлектрический эффект, и его совместная работа с Дебаем по теплоемкости твердых тел привели к подтверждению квантовой энергии:

$$E = h\nu. \quad (1.6)$$

Явление внешнего фотоэффекта было открыто еще Г. Герцем (1887 г.): проскакивание искры между шариками разрядника значительно облегчается, если один из шариков осветить УФ лучами. Фундаментальные исследования проведены А. Г. Столетовым (1888–1889 гг.). Объяснение фотоэффекта было дано Эйнштейном, выдвинувшим предположение, что свет имеет прерывистую структуру и поглощается порциями; интенсивность света пропорциональна кванту света в световом пучке. При фотоэффекте часть падающего электромагнитного излучения от поверхности металла отражается, а часть проникает внутрь и там поглощается. Поглотив

фотон, электрон получает от него энергию и, совершая работу выхода, покидает металл.

Итак, фотоэффект – это вырывание электронов из вещества под действием электромагнитного излучения.

Электроны, вылетающие из вещества при внешнем фотоэффекте – фотоэлектроны.

Электрический ток, возникающий при упорядоченном движении фотоэлектронов – фототок.

Перечислим законы фотоэффекта [1, 3]:

1. Сила фототока прямо пропорциональна плотности светового потока (закон Столетова).

2. Максимальная кинетическая энергия вырываемых светом электронов линейно возрастает с частотой света и не зависит от его интенсивности.

3. Для каждого вещества существует красная граница фотоэффекта, то есть минимальная частота света (или максимальная длина волны), при которой ещё возможен фотоэффект.

Из закона сохранения энергии, при представлении света в виде фотонов, следует формула Эйнштейна для фотоэффекта:

$$h\nu = A + \frac{mv^2}{2}, \quad (1.7)$$

где A – работа выхода (минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из вещества); ν – частота излучения; h – постоянная Планка.

Таким образом, энергия фотона расходуется на ионизацию атома вещества и на работу, необходимую для «вырывания» электрона, а остаток переходит в кинетическую энергию электрона.

Фотоэффект используется для регистрации и измерения световых потоков; непосредственного преобразования энергии света в электрическую энергию; преобразования световых сигналов в электрические.

Считают, что простейшим из всех атомов является атом водорода. Его спектр, как и спектр любого другого атома, состоит из очень резких линий (линейчатый), соответствующих поглощению или испусканию электромагнитного излучения при дискретных значениях частоты.

В видимой части спектра эти линии приходятся на длины волн и частоты: $1,52 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($4,57 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$); $2,06 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($6,17 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$); $2,3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($6,9117 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$) и $2,44 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($7,3217 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$).

$$\nu = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (1.8)$$

где n – целое число больше 2, R – постоянная Ридберга.

К 1910 г. была установлена еще одна серия в инфракрасной части спектра (серия Пашена), удовлетворяющая выражению:

$$\nu = R\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2}\right). \quad (1.9)$$

Для объяснения этого спектра в 1913 г. Нильс Бор, работая с Резерфордом, выдвинул простую теорию. Энергия электрона определялась как сумма кинетической и потенциальной (кулоновской), а момент импульса M определен как:

$$M = n\hbar, \quad (1.10)$$

где n – принимало значения 1, 2, 3,....

Приравнявая центробежную и центростремительную силы, и, с учетом (1.9), были получены соотношения:

$$v = \frac{Ze^2}{n\hbar}, \quad (1.11)$$

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{Ze^2m}, \quad (1.12)$$

$$E = -\frac{e^4mZ^2}{2n^2\hbar^2}. \quad (1.13)$$

Теория Бора правильно предсказывает спектры атома водорода, а также любого одноэлектронного иона, однако попытки распространить ее на многоэлектронные атомы потерпели неудачу.

В 1925 г. Луи де Бройль, рассуждая простейшим образом, приравнял эту энергию микрочастицы к энергии из эйнштейновской теории относительности:

$$E = mc^2. \quad (1.14)$$

И из соотношения Планка:

$$E = h\nu \quad (1.15)$$

получается:

$$mc = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.16)$$

Из этого делается вывод, что для частицы, движущейся со скоростью v , можно также записать:

$$mv = p = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.17)$$

«Закон о невозможных измерениях» позволил Вернеру Гейзенбергу записать соотношения неопределенности:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq \hbar \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \hbar \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \hbar \\ \Delta t \Delta E &\geq \hbar \end{aligned} \right\}, \quad (1.18)$$

где знак Δ обозначает неопределенность.

Из формулы (1.18) следует, что чем меньше неопределенность одной величины, тем больше неопределенность другой. Возможно состояние, в котором одна из переменных имеет точное значение, тогда другая переменная оказывается совершенно неопределенной, т. е. ее неопределенность равна бесконечности, и наоборот.

Таким образом, для микрочастицы не существует состояний, в которых ее координаты (время) и импульс (энергия) имели бы одновременно точные значения.

Отсюда следует и невозможность одновременного измерения координат, импульса и энергии микрообъекта с любой предварительно заданной точностью [2].

Покажем, что для описания движения макроскопических тел с абсолютной достоверностью можно пользоваться законами классической механики.

Подставив в (1.18) вместо импульса p_x произведение mv_x , получим соотношение:

$$\Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m. \quad (1.19)$$

Из соотношения (1.19) следует, что чем больше масса частицы, тем меньше неопределенность ее координаты и скорости, следовательно, тем с большей точностью можно применять к этой частице понятие траектории.

Например, для пылинки массой 10^{-12} кг и линейными размерами 10^{-6} м, координата которой определена с точностью до 0,01 ее размеров ($\Delta x = 10^{-8}$ м), неопределенность скорости по (1.19) равна $\Delta v_x = 6,62 \cdot 10^{-14}$ м/с, т. е. не сказывается при всех скоростях движения пылинки, что касается микроскопических тел, например, электрона, движущегося в атоме водорода.

Пусть неопределенность координаты электрона $\Delta x = 10^{-10}$ м (это порядок размера атома), тогда, согласно формуле (1.19), неопределенность скорости составит $\Delta v_x = 7,27 \cdot 10^7$ м/с.

В классической физике показано, что при движении электрона вокруг ядра по круговой орбите, радиусом $0,5 \cdot 10^{-10}$ м, его скорость составляет $2,3 \cdot 10^6$ м/с.

Таким образом, неопределенность скорости в несколько раз больше самой скорости.

Следовательно, нельзя говорить о движении электронов в атоме по определенной траектории, т. е. для описания движения электронов в атоме нельзя пользоваться законами классической физики.

Квантовый осциллятор. Это пример системы в квантовой механике, способной совершать гармонические колебания.

Для систем, колеблющихся около положения равновесия, есть общее: энергия складывается из двух частей (потенциальной и кинетической).

Потенциальная энергия равна:

$$П = \frac{kx^2}{2}, \quad (1.20)$$

где x — величина отклонения от положения равновесия;
 k — жесткость осциллятора (коэффициент упругой силы).

Второе слагаемое — кинетическая энергия, может быть записано в виде:

$$Т = \frac{m \dot{x}^2}{2}, \quad (1.21)$$

где $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$.

Как бы не был конкретно устроен осциллятор, угловая частота ($\omega = 2\pi\nu$) и период колебаний (T_1) выражаются через k и m :

$$\omega = \sqrt{k/m}, T_1 = 2\pi \sqrt{m/k}. \quad (1.22)$$

Для применения квантовой механики несущественно, как реализован осциллятор; энергия осциллятора (E) равна:

$$E = \frac{m \dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2}. \quad (1.23)$$

Введем длину волны (λ) волнового процесса, связанного с колеблющейся частицей массы (m). Согласно соотношению Луи де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m \dot{x}}. \quad (1.24)$$

Если частица движется в области от $-x$ до x , то для того, чтобы образовалась стоячая волна, на длине $2x$ должно укладываться целое число полуволен.

При точном расчете для полной энергии квантового осциллятора получим выражение:

$$E_n = h\nu(n + \frac{1}{2}), \quad (1.25)$$

где $n=0, 1, 2, 3$. Число n называется колебательным квантовым числом.

Энергия осциллятора изменяется не непрерывно, а порциями величины $h\nu$. Таким образом, подтверждена гипотеза М. Планка, с которой началось зарождение квантовой физики.

Когда энергия минимальна, классический осциллятор находится в покое в положении равновесия, квантовый осциллятор в состоянии с минимальной энергией при $n=0$ совершает колебания – «нулевые колебания».

Энергия колебаний равна $h\nu/2$. Кинетическая и потенциальная энергии не могут одновременно равняться нулю, это противоречило бы соотношениям неопределенностей [1–3].

Химия традиционно развивается в двух направлениях – как фундаментальная наука (создание и изучение теоретических основ хи-

мического знания) и как наука прикладная (решение практических задач применительно к различным химическим соединениям) [6].

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 1

1. Электрон находится в водородоподобном ионе с зарядом ядра Z . Как боровский радиус зависит от Z ?

- а) как Z ;
- б) как \sqrt{Z} ;
- в) как $\frac{1}{Z}$;
- г) как $\frac{1}{\sqrt{Z}}$.

2. Боровский радиус – это

- а) $\frac{h^2}{mc^2}$;
- б) $\frac{e^2}{mh^2}$;
- в) $\frac{h^2}{e^2c^2}$;
- г) $\frac{h^2}{me^2}$.

3. В некоторый момент времени свободная частица находится в состоянии с определенным значением координаты $x=a$. Является ли это состояние стационарным?

- а) да;
- б) нет;
- в) зависит от a ;
- г) зависит от энергии.

4. Частица находится в n -ом стационарном состоянии в бесконечно глубокой потенциальной яме. Как среднее значение координаты частицы зависит от n ?

- а) возрастает с ростом n ;
- б) убывает с ростом n ;

- в) не зависит от n ;
- г) сначала возрастает, потом убывает с ростом n .

5. По гипотезе Планка, энергия кванта пропорциональна:

- а) частоте излучения;
- б) импульсу;
- в) кинетической энергии;
- г) потенциальной энергии.

6. Кто открыл фотоэффект?

- а) Столетов;
- б) Герц;
- в) Эйнштейн;
- г) Ломоносов.

7. Положение пылинки, массой $m = 10^{-9}$ кг, можно установить с неопределенностью $\Delta x = 0,1$ мкм, тогда неопределенность скорости Δv_x (в м/с) будет не менее:

- а) $1,05 \cdot 10^{-21}$;
- б) $1,05 \cdot 10^{-27}$;
- в) $1,05 \cdot 10^{-18}$;
- г) $1,05 \cdot 10^{-24}$.

8. Электрон локализован в пространстве в пределах $\Delta x = 0,1$ мкм, тогда неопределенность скорости Δv_x (в м/с) составляет не менее:

- а) 8,7;
- б) 0,11;
- в) 115;
- г) 11,5.

9. Время жизни атома в возбужденном состоянии $\Delta t = 10$ нс, то ширина энергетического уровня (в эВ) составляет не менее:

- а) $1,5 \cdot 10^{-8}$;
- б) $1,5 \cdot 10^{-10}$;
- в) $6,6 \cdot 10^{-10}$;
- г) $6,6 \cdot 10^{-8}$.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1

Задача 1.1

Вычислить скорость и кинетическую энергию электрона при температурах 300 К и 500 К.

Задача 1.2

Представьте в графической форме законы смещения Вина, Рэлея-Джинса и Планка при температуре 1200 К до частоты $6 \cdot 10^{14}$ Гц. В законе Вина примите $\alpha = 8nh/e^3$ и $\beta = h/k$.

Задача 1.3

Покажите, что закон Планка в пределе низких частот сводится к закону Рэлея-Джинса, а в пределе высоких частот – к закону Вина.

Задача 1.4

Вычислите кинетическую энергию, импульс и дебройлевскую длину волны для каждого из следующих случаев:

- А. Пуля массой 10 г, движущаяся со скоростью 500 м/с.
- Б. Черепаха массой 1 кг, движущаяся со скоростью 1 см/с.
- В. Человек массой 90 кг, движущийся со скоростью 2 м/с.
- Г. Самолет массой 5000 кг, движущийся со скоростью 100 м/с.
- Д. Земля при движении вокруг Солнца.
- Е. Электрон, движущийся со скоростью $7 \cdot 10^6$ см/с.
- Ж. Электрон, движущийся со скоростью $2 \cdot 10^{10}$ см/с (соответствует скорости электрона в атоме цинка при $n = 1$).
- З. Нейтрон, движущийся со скоростью $1 \cdot 10^7$ см/с.

Задача 1.5

Покажите, что на боровских орбитах укладывается целое число дебройлевских волн.

Задача 1.6

Определите скорости электрона в ионе He^+ на боровских орбитах при $n = 1, 2$ и 3 .

Задача 1.7

Определите, какие переходы электрона в атоме водорода обеспечивают свечение синее, желтое и красное.

Задача 1.8

Вычислите постоянную Ридберга, используя выкладки теории Бора.

Задача 1.9

Радиус первой боровской орбиты составляет $0,529\text{\AA}$: вычислите неопределенность импульса и сравните с его значением. Можно ли в этом случае употреблять термин «орбита»?

Задача 1.10

Выведите соотношение (1.10 – 1.12) в системе СИ.

Задача 1.11

Определите длину волны фотона, испускаемого электроном, при переходе его с 4 на 1 уровень в атоме водорода.

Задача 1.12

Как связана дебройлевская длина волны электрона в атоме водорода с квантовым числом на 1 и 2.

Задача 1.13

Во сколько раз масса электрона больше массы фотона с длиной волны 300 нм?

Задача 1.14

Вычислите кинетическую энергию электронов, с которой они вылетают с поверхности металла при облучении фотонами с длиной волны 200 нм, если работа выхода составляет 3 эВ.

Задача 1.15

Вычислите кинетическую энергию, дебройлевскую длину волны электрона при температуре 300 и 500 К.

Задача 1.16

Для первых двух уровней атома водорода в рамках теории Бора вычислите кинетическую и потенциальную энергии.

Задача 1.17

Оценить промежуток времени τ , за который электрон, движущийся вокруг ядра атома водорода по окружности радиуса $r=0,529 \text{ \AA}$, упал бы на ядро из-за потери энергии E на излучение. Следует учесть, что в соответствии с классической электродинамикой потеря энергии заряженной частицы на излучение в единицу времени определяется формулой:

$$-\frac{dE}{d\tau} = \frac{2e^2}{3c^3} \left(\frac{e^2}{mr^2} \right)^2, \text{ где } c - \text{ скорость света.}$$

Задача 1.18

Определить максимальное значение скорости движения осциллятора с длиной волны 10^{-5} м и массой 10^{-24} г .

Задача 1.19

Еще одна теоретическая модель для описания спектров и потенциалов ионизации атомов щелочных металлов основывается на предположении, что единственный валентный ns -электрон в этих атомах находится на водородоподобной орбите вокруг «экранированного» ядра (т. е. ядро, заряд которого изменен внутренними электронами) с эффективным зарядом $Z-s$, где s – постоянная экранирования. Исходя из потенциала ионизации ns -электрона, вычислите постоянную экранирования и энергию перехода $(n+1)s \leftarrow ns$ в атомах Li и Na .

Задача 1.20

Частота и масса осциллятора составляют соответственно 10^{13} с^{-1} и 10^{-25} г . Определить численное значение коэффициента упругой силы.

Задача 1.21

Пучок электронов, выстреливаемый электронной пушкой, летит со скоростью 10^7 см/с в горизонтальном направлении, диаметр его

составляет 5 мм. После щели (см. рисунок) пучок попадает в электрическое поле, вектор напряженности которого направлен вертикально (ϵ). В отсутствие поля пучок попадает в центр мишени с диаметром 5 см, находящейся на расстоянии 50 см от щели. Определите значение напряженности электрического поля, при котором центр пучка попадет в край мишени.

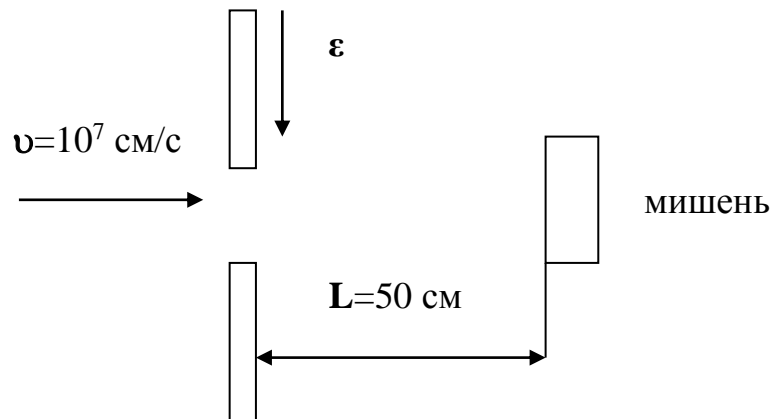


Рис. к задаче 1.21

ГЛАВА 2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ

В 1926 г. Ирвин Шредингер для описания движения микрочастицы, обладающей волновыми свойствами, получил уравнение, не зависящее от времени (одномерный случай):

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi + \frac{\hbar^2}{2m}(E - U)\phi = 0, \quad (2.1)$$

где E , U – полная и потенциальная энергии частицы, ϕ – волновая функция.

Уравнение Шредингера является основным уравнением движения частицы в квантовой механике. Это уравнение не может быть выведено из других соотношений и его рассматривают как исходное основное предположение, справедливость которого подтверждается тем, что все вытекающие из него следствия подтверждаются опытным путем.

Уравнение Шредингера является математическим выражением корпускулярно-волнового дуализма микрочастиц.

В предельном случае, когда длины волн де Бройля значительно меньше размеров рассматриваемого движения, уравнение Шредингера позволяет описывать движение частиц по законам классической механики [1–2].

Позднее, развивая аппарат квантовой механики, уравнение (2.1) стали записывать в виде:

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad (2.2)$$

где $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 d^2}{2mdx^2} + U$ – гамильтониан, E_n и φ_n – собственные значения и функция, n – квантовое число.

Для системы, состоящей из нескольких частиц, расположенных вне центра системы координат запишем:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{d^2}{m_i dx_i^2} + \sum_j U_j. \quad (2.3)$$

Пример. Молекула водорода (рис. 2.1).

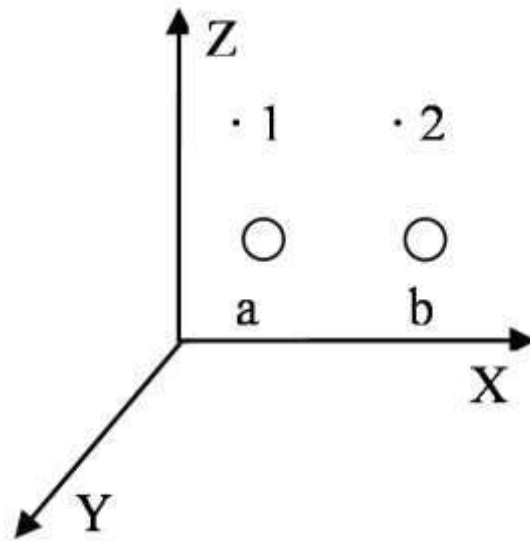


Рис. 2.1. Молекула водорода (ядра a и b, электроны 1, 2)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{m_b} \nabla_b^2 + \frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \right) +$$

$$+ \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}}$$

Здесь $\nabla_i^2 = \frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2} = \Delta$ – лапласиан,

r_{ij} – расстояние между частицами.

Волновая функция описывает стоячую волну в пространстве, поэтому формально ее можно представить в виде синуса, или косинуса, или в виде их линейной комбинации.

Однако более удобно представлять волновую функцию в виде экспоненты с мнимой единицей $i = \sqrt{-1}$:

$$\varphi = A e^{\pm i \alpha x}, \quad (2.4)$$

где A – нормировочный множитель, α – постоянная.

Согласно соотношению Эйлера, ее можно также представить в виде линейной комбинации синуса и косинуса: $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \cdot \sin x$.

Поскольку φ содержит мнимую единицу, то она не может иметь физического смысла, но $\varphi^* \varphi$ имеет физический смысл и является функцией плотности вероятности (ρ) нахождения микрочастицы в какой-то точке пространства:

$$\varphi^* \varphi = \frac{d\rho}{dV}. \quad (2.5)$$

Поэтому:

$$\rho = \int_{\Omega} \varphi^* \varphi \cdot dV. \quad (2.6)$$

Если интеграл равен единице, то его называют условием нормировки, из которого определяют нормировочный множитель.

Из вероятностного смысла волновой функции следует, что квантовая механика имеет статистический характер, т. е. с помощью волновой функции, которая является решением уравнения Шредингера, нельзя точно описать траекторию движения квантовой частицы, можно лишь сказать, какова вероятность обнаружить эту частицу в разных областях пространства [2].

Кроме гамильтониана, оператора импульса:

$$\hat{P} = -i\hbar \left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} + \frac{d}{dz} \right), \quad (2.7)$$

а также момента импульса (\hat{M}) есть операторы умножения.

Операторы: $\hat{x} = x$, $\hat{y} = y$, $\hat{z} = z$, $\hat{U} = U$.

Квадрат момента импульса в классической механике записывается в виде:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2. \quad (2.8)$$

Оператор, соответствующий ему, можно записать как:

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\}. \quad (2.9)$$

В сферических координатах проекции момента импульса записываются:

$$\hat{M}_x = -i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (2.10)$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (2.11)$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (2.12).$$

Пример 1. Свободная частица.

Свободная частица – термин, который используется в физике для обозначения частиц, которые не взаимодействуют с другими телами [3, 4].

В этом случае потенциальная энергия $U=0$, а кинетическая энергия $T=mv^2/2$.

Поскольку точно известен импульс, то, согласно соотношению неопределенности Гейзенберга, не определена координата, поэтому интервал значений координаты будет от $+\infty$ до $-\infty$.

Запишем уравнение Шредингера для одномерной задачи:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi = 0. \quad (2.13)$$

Выберем волновую функцию в виде, который полностью соответствует требованиям, предъявляемым к ней

$$\varphi = A e^{i\alpha x}, \quad (2.14)$$

где A – нормировочный множитель, α – постоянная.

Подставим (2.14) в (2.13), что дает возможность определить величину α , как

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (2.15)$$

С учетом кинетической энергии

$$\alpha = \pm \frac{p_x}{\hbar}. \quad (2.16)$$

Так как свободная частица пространственно не ограничена, то вероятность ее нахождения $+\infty$ до $-\infty$ равна единице.

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-i\alpha x} A e^{i\alpha x} dx = 1. \quad (2.17)$$

Это уравнение называется условием нормировки, из решения которого находим значение нормировочного множителя A .

Получаем

$$A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx = 1. \quad (2.18)$$

$$A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}. \quad (2.19)$$

Таким образом, волновая функция свободной частицы:

$$\varphi = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{\pm i \frac{p_x}{\hbar} x}. \quad (2.20)$$

Пример 2. Частица в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Большая часть химических задач, где применяется квантовая механика, включает связанные состояния, когда движение частицы ограничено определенными областями пространства.

Наличие или отсутствие этих состояний определяется видом потенциальной части гамильтониана. Существование связанных состояний возможно в случае, если имеются области, где потенциальная энергия меньше, чем в остальных областях.

Простейшей из подобных задач является задача о частице в одномерной потенциальной яме. В этом случае предполагается, что потенциальная энергия U имеет нулевое значение в ограниченной стенками области, а за ее пределами бесконечна [1, 4].

Пусть электрон совершает движение в одном измерении (по оси x) между двумя потенциальными барьерами. Пусть высота барьеров на концах ямы бесконечна. Электрон, как и в атоме, совершает финитное движение. Как оно описывается в квантовой механике? Как ведет себя импульс и энергия частицы?

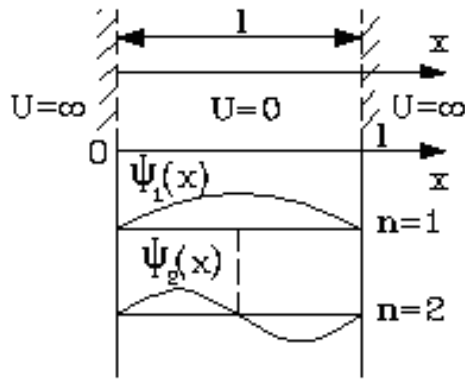


Рис. 2.2. Электрон в потенциальной яме $U=\infty$

В данной задаче функция $U(x)$ имеет разрывный вид: она равна нулю между стенками, а на краях ямы (на стенках) обращается в бесконечность. При $x = 0$ и $x = 1$ функция $U=\infty$, а при $0 < x < 1$ — $U=0$.

Пусть импульс электрона по модулю будет определённым и постоянным, но при отражении от стенки он будет изменять знак.

Данную задачу можно решить в шредингеровском описании, если наложить определенные ограничения на свойства волновой функции, а именно она непрерывна, конечна, однозначна, непрерывно дифференцируема.

Таким свойствам соответствует волновая функция, записанная в виде:

$$\Psi = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x. \quad (2.21)$$

Вне потенциальной ямы вероятность нахождения частицы равна нулю, поэтому и сама волновая функция равна нулю.

Свойство однозначности волновой функции определяют следующие краевые условия.

Волновая функция подходит к точке $x=0$ с левой стороны со значением нуль. В силу свойства однозначности значение волновой функции уже в потенциальной яме в точке $x=0$ также равно нулю ($\Psi(0)=0$).

Аналогично при $x=a$ ($\Psi(a)=0$). В этом случае выбираем в выражении (2.21) первое слагаемое, поскольку $\sin \alpha x = 0$ при $x=0$.

Второе граничное условие выполняется в случае, если

$$\alpha a = n\pi, \quad (2.22)$$

где $n=1, 2, 3 \dots$

Тогда волновая функция примет вид:

$$\varphi_n = A \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (2.23)$$

Нормировочный множитель определяем из условия нормировки:

$$\int_0^a A^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1. \quad (2.24)$$

После интегрирования получим $A = (1/2a)^{1/2}$.

Уравнение Шредингера (с учетом того, что в яме $U=0$) запишем

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_n + \frac{2m}{\hbar^2} E_n \varphi_n = 0. \quad (2.25)$$

В выражение (2.25) подставляем (2.23) и решаем относительно энергии E :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (2.26)$$

Таким образом. При пространственном ограничении частицы было получено квантование кинетической энергии [5, 6].

Пример 3. Жесткий плоский ротатор.

Определение «жесткий» обусловлено неизменностью радиуса r , а определение «плоский» связано с тем, что вращательное движение частицы происходит всегда в некоторой постоянной плоскости, перпендикулярной оси вращения (направление оси и ориентация плоскости задаются начальными условиями).

Цель решения этой задачи показать, что энергия и момент импульса вращательного движения квантуется, т. е. его спектры, как и для электронных переходов, линейчатые, которые позволяют идентифицировать молекулу.

При решении этой задачи перейдем к полярным сферическим координатам. Для плоского жесткого ротатора уравнение Шредингера записывается в виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi + \frac{2m}{\hbar^2} E \Phi = 0. \quad (2.27)$$

Волновую функцию выбираем в виде:

$$\Phi = A \cdot e^{i\alpha\varphi}. \quad (2.28)$$

Выражение (2.28) подставляем в (2.27) и определяем α :

$$\alpha = \pm \frac{M_z}{\hbar}, \quad (2.29)$$

где M_z – проекция момента импульса на ось z .

Из условия нормировки находим нормировочный множитель

$$\int_0^{2\pi} A e^{-i \frac{M_z}{\hbar} \varphi} \cdot A e^{i \frac{M_z}{\hbar} \varphi} d\varphi = 1, \quad (2.30)$$

откуда получаем

$$A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}. \quad (2.31)$$

Таким образом, определена волновая функция плоского жесткого ротатора:

$$\Phi = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot e^{\pm i \frac{M_z}{\hbar} \varphi}. \quad (2.32)$$

Из свойства однозначности волновой функции вытекает условие:

$$e^{i \frac{M_z}{\hbar} \varphi} = e^{i \frac{M_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)}, \quad (2.33)$$

или

$$e^{i \frac{M_z}{\hbar} \varphi} = e^{i \frac{M_z}{\hbar} \varphi} \cdot e^{i \frac{M_z}{\hbar} 2\pi}, \quad (2.34)$$

т. е.

$$e^{i \frac{M_z}{\hbar} 2\pi} = 1. \quad (2.35)$$

Такое возможно, если в уравнении Эйлера $e^{i \sin x} = 0$, поэтому

$$e^{i \frac{M_z}{\hbar} 2\pi} = \cos \frac{M_z}{\hbar} 2\pi = 1. \quad (2.36)$$

Отсюда следует, что $M_z/\hbar = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ (2.37)

Это квантовое число было названо магнитным (m_e).

Если подставить волновую функцию, заменив M_z/\hbar на m_e , то для энергии получим выражение

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot m_e^2}{2mr^2}. \quad (2.38)$$

Таким образом, и момент импульса, и энергия плоского жесткого ротатора квантуются.

Пример 4. Линейный гармонический осциллятор.

Это система, совершающая одномерное движение под действием квазиупругой силы, и является моделью, используемой во многих задачах классической и квантовой теории. Пружинный, физический и математический маятники являются примерами классических гармонических осцилляторов.

Рассмотрим одномерное движение частицы по оси x под воздействием возвращающей силы $-kx$, где k – силовая постоянная.

Потенциальная энергия U связана с силой F соотношением

$$F = \frac{dU}{dx}. \quad (2.39)$$

Тогда для U запишем:

$$U = \int_0^x kx \cdot dx = \frac{kx^2}{2}. \quad (2.40)$$

Сформулируем уравнение Шредингера

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{kx}{2} \right) \Psi = 0. \quad (2.41)$$

При решении уравнения (2.41) получаем собственные значения и собственные функции:

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \nu, \quad (2.42)$$

$$\Psi_n = c_n H_n \exp[-\nu^2 / 2], \quad (2.43)$$

$$\nu = (k / \hbar)^{\frac{1}{2}} x, \quad (2.44)$$

где c_n – нормировочный множитель, H_n – полиномы Эрмита.

Из выражения (2.43) видно, что, в отличие от вращательного движения, колебательное никогда не затухает.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 2

1. Гамильтониан частицы зависит от времени. Волновая функция частицы в начальный момент времени нормирована на 2. Что можно сказать о нормировке волновой функции в последующие моменты времени?

- а) в любой момент нормирована на 2;
- б) в любой момент (кроме начального) нормирована на единицу;

- в) нормировка возрастает со временем;
- г) нормировка убывает со временем.

2. Закон сохранения вероятности есть следствие того, что

- а) волновая функция не зависит от времени;
- б) оператор координаты не зависит от времени;
- в) нормировка волновой функции не зависит от времени;
- г) оператор Гамильтона не зависит от времени.

3. Для однозначного нахождения решения временного уравнения Шредингера нужно задать:

- а) волновую функцию во всех точках в начальный момент;
- б) волновую функцию и ее первую производную по времени во всех точках в начальный момент;
- в) волновую функцию, ее первую и вторую производные по времени во всех точках в начальный момент;
- г) волновую функцию, ее первую, вторую и третью производные по времени во всех точках в начальный момент.

4. Потенциальная энергия частицы не зависит от времени. Волновая функция частицы в начальный момент времени совпадает с одной из собственных функций оператора Гамильтона частицы. Как зависит от времени среднее значение координаты частицы?

- а) растет;
- б) убывает;
- в) не зависит от времени;
- г) зависит от конкретного вида потенциала.

5. Гамильтониан квантовой системы не зависит от времени. Частица находится в состоянии, когда среднее значение любой физической величины не зависит от времени. Что будет обнаружено в результате измерений энергии частицы?

- а) любое число из некоторого интервала значений;
- б) все собственные значения гамильтониана с равными вероятностями;
- в) некоторое собственное значение гамильтониана с единичной вероятностью;

г) информации для ответа не достаточно.

6. Энергия квантовой системы является интегралом движения, если:

- а) оператор Гамильтона коммутирует с оператором импульса;
- б) оператор Гамильтона коммутирует с оператором координаты;
- в) оператор Гамильтона коммутирует сам с собой;
- г) оператор Гамильтона не зависит от времени.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2

Задача 2.1

Записать гамильтониан для следующих систем (начало координат находится вне системы):

- а) атом водорода;
- б) молекула водорода;
- в) два электрона и два протона;
- г) атом бериллия;
- д) атом бора;
- ж) атом лития;
- з) молекула гидрида лития.

Задача 2.2

Покажите, что значение функции плотности вероятности свободной частицы не зависит от координаты.

Задача 2.3

Постройте зависимость волновой функции от координаты и функцию плотности вероятности для частицы в одномерной потенциальной яме для $n=1, 2, 3$.

Задача 2.4

Вычислите вероятность нахождения свободной частицы на интервале $0 \div \infty$.

Задача 2.5

Что общего между волновой функцией и длиной волны Луи де Бройля (рассмотрите на примере свободной частицы).

Задача 2.6

Вычислите вероятность нахождения электрона:

а) на интервале $1/4a \div 3/4a$ в одномерной потенциальной яме (a – длина ямы) на первых трех энергетических уровнях;

б) в кубе с ребром $\frac{1}{2}a$, находящимся по центру кубического потенциального ящика, на первых трех уровнях.

Задача 2.7

Запишите волновую функцию свободной частицы для трехмерного случая.

Задача 2.8

Вычислите вероятность нахождения жесткого ротатора в интервале углов $0 \div \pi$.

Задача 2.9

Известно, что длина волны излучения квантового осциллятора при переходе его с первого на нулевой уровень составляет 2200 нм. Вычислите энергию фотона в единицах эВ.

Задача 2.10

Постройте плоское изображение следующих орбиталей атома водорода:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \vartheta; \\ & \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \varphi \cdot \sin \vartheta; \\ & \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \varphi \cdot \sin \vartheta. \end{aligned}$$

Задача 2.11

Вычислите приведенную массу в атоме водорода. Во сколько раз она превышает массу свободного электрона?

Задача 2.12

В атоме водорода Н. Бор считал орбиты плоскими, поэтому для вычисления кинетической энергии электрона можно использовать модель жесткого ротатора. Для первой боровской орбиты вычислите значение кинетической энергии и сравните его со значением mv^2 / z , где v – скорость. Объясните результат.

Задача 2.13

Найти решение временного уравнения Шредингера для свободной частицы с массой m , движущейся с импульсом p в направлении оси x .

Рекомендации.

1. Уравнение Шредингера имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

2. Волновую функцию представить в виде $\psi(x, \tau) = \phi(\tau) f(x)$.

Задача 2.14

Рассчитайте энергию квантового осциллятора на первых трех уровнях, если частота 10^{12} с^{-1} , масса 10^{-25} г (см. соотношение 1.22).

Задача 2.15

Определите значение r , соответствующее максимуму вероятности для электронной плотности, как функцию атомного номера Z у следующих орбиталей водорода: $1s$, $2s$, $2p_y$, $2p_z$ (не забудьте о сферическом элементе объема).

Задача 2.16

Построить контурные карты электронной плотности в плоскостях xz , xy , yz для следующих орбиталей атома водорода.

орбиталь				орбиталь			
№	n	ℓ	m_ℓ	№	N	ℓ	m_ℓ
1)	2	1	0	3)	3	2	0
2)	3	1	0	4)	4	3	0

Задача 2.17

Вывести соотношение для энергии частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, если существует потенциальная энергия ($U=\text{const}$) с конечным значением.

ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Квантовая химия – это раздел физической химии, в котором химические проблемы решаются при помощи методов квантовой механики. Появилась эта наука в 30-х годах 20-го столетия, но наиболее бурно стала развиваться в конце 50-х годов, и затем получила новые импульсы развития в 70-х и начале 90-х годов прошлого столетия. Благодаря квантовой химии компьютер становится столь же эффективным орудием химика, как традиционные пробирки и колбы.

Еще великий Ломоносов мечтал «выверить химию математикой». Современная квантовая химия начинает приближаться к осуществлению его мечты.

Квантовая химия является сравнительно сложной математической дисциплиной, обладающей сложным математическим аппаратом.

Рассмотрим понятие и свойства операторов в квантовой механике.

Оператором \hat{L} называется действие, которое ставит соответствие между двумя функциями:

$$\hat{L}\psi = f. \quad (3.1)$$

Следует отметить, что не на всякую функцию можно действовать любым оператором. Когда определяют оператора, то указывают функции, на которые он действует. Говорят, что оператор определен на некотором классе функций, своем для каждого оператора. Оператор считается заданным, если указано не только правило или формула, с помощью которой он преобразует одну функцию в другую, но и то множество функций, на которое он действует, или, иначе говоря, когда задана область определения оператора.

Так оператор $\frac{d}{dx}$ определен на классе дифференцируемых функций.

Произведение двух одинаковых операторов $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}$ есть $\hat{\mathbf{L}}^2$,

$$\underbrace{\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}\dots\hat{\mathbf{L}}}_{n \text{ раз}} = \hat{\mathbf{L}}^n$$

Сумма или разность операторов означает, что $\hat{\mathbf{L}} \pm \hat{\mathbf{F}}$:

$$(\hat{\mathbf{L}} \pm \hat{\mathbf{F}})\varphi_{(\mathbf{x})} = \hat{\mathbf{L}}\varphi_{(\mathbf{x})} \pm \hat{\mathbf{F}}\varphi_{(\mathbf{x})}. \quad (3.2)$$

В квантовой механике большую роль играют операторы определенного класса – линейные самосопряженные (*эрмитовы*) операторы.

1. Свойство линейности означает, что:

$$\hat{\mathbf{L}}(\mathbf{c}_1\varphi_1 + \mathbf{c}_2\varphi_2) = \mathbf{c}_1\hat{\mathbf{L}}\varphi_1 + \mathbf{c}_2\hat{\mathbf{L}}\varphi_2, \quad (3.3)$$

где \mathbf{c}_1 и \mathbf{c}_2 – постоянные.

Например. Оператор $\hat{\mathbf{A}}$ возведения в квадрат не линейен:

$$(\varphi_1 + \varphi_2)^2 \neq \varphi_1^2 + \varphi_2^2,$$

оператор интегрирования $\hat{\mathbf{B}} = \int()d\mathbf{x}$ – линейен, так как:

$$\int(\mathbf{c}_1\varphi_1 + \mathbf{c}_2\varphi_2)d\mathbf{x} = \int\mathbf{c}_1\varphi_1d\mathbf{x} + \int\mathbf{c}_2\varphi_2d\mathbf{x}.$$

2. Самосопряженным (*эрмитовым*) называется оператор $\hat{\mathbf{L}}$, для которого выполняется равенство:

$$\int \varphi_m^* \hat{\mathbf{L}} \varphi_n dV = \int \varphi_n \hat{\mathbf{L}}^* \varphi_m^* dV. \quad (3.4)$$

Знак * над оператором означает, что если в операторе имеется мнимая единица (i), то перед ней следует изменить знак.

Условие комплексности очень важно в определении (3.4).

Так, например, оператор $\frac{d}{dx}$ не является эрмитовым. Покажем

это.

Интеграл $I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^* \frac{d}{dx} \varphi_n dx$ сравним с интегралом

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n \frac{d}{dx} \varphi_m^* dx.$$

Последний интеграл можно преобразовать с помощью формулы интегрирования по частям.

Полагая $\varphi_n = u$, $\frac{d}{dx} \varphi_m^* dx = dv$, получим:

$$I_2 = \varphi_m^* \varphi_n \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^* \frac{d}{dx} \varphi_n dx.$$

Первое слагаемое этого выражения равно нулю, поэтому $I_1 = -I_2$, т. е. $I_1 \neq I_2$.

3. В квантовой механике все собственные значения операторов определяются по формуле, которая называется математическим ожиданием измеряемой величины, что подчеркивает вероятностный характер результата, т. е. вычисляется среднее значение.

Пусть \hat{L} – оператор, \hat{L}_n , φ_n – собственное значение и функция оператора. Запишем волновое уравнение:

$$\hat{L} \varphi_n = L_n \varphi_n. \quad (3.5)$$

Умножим его на φ_n^* , проинтегрируем и решим относительно \hat{L}_n :

$$\bar{L}_n = \frac{\int \varphi_n \varphi_n^* \hat{L} dv}{\int \varphi_n \varphi_n^* dv} \quad (3.6)$$

или в обозначениях Дирака:

$$\bar{L}_n = \frac{\langle n | \hat{L} | n \rangle}{\langle n | n \rangle}. \quad (3.7)$$

Если известны нормировочные множители, то знаменатель по условию нормировки равен единице.

4. Изменение последовательности действий операторов на функцию может не менять результат. В этом случае говорят, что операторы коммутируют, в противном случае – не коммутируют.

Если два оператора коммутируют, то

- они имеют одну и ту же собственную функцию;
- одновременно можно точно измерить их собственные значения;
- если собственное значение одного оператора является интегралом движения, то и собственное значение второго оператора также является интегралом движения.

Интегралом движения называется величина, которая не меняется во времени.

Для коммутирующих операторов выполняется соотношение:

$$\hat{A}\hat{B}\varphi - \hat{B}\hat{A}\varphi = 0. \quad (3.8)$$

Формально вычисляется коммутатор $[\hat{A}, \hat{B}]$.

Проекции оператора момента импульса можно записать, используя определитель:

$$\begin{vmatrix} \bar{l} & \bar{J} & \bar{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix},$$

для чего вычеркиваем первую строку и нужный столбец, а остающийся определитель размером 2×2 записываем в строку.

Например, для записи выражения \bar{M}_x вычеркиваем первую строку и первый столбец, получим

$$\hat{M}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{d}{dz} - z \frac{d}{dy} \right). \quad (3.9)$$

Перечислим свойства волновой функции [1, 3]:

- однозначна;
- конечна;
- непрерывна;
- непрерывно дифференцирована;
- нормирована;
- ортогональна.

Примеры.

1. Вычислить среднюю координату \bar{x} свободной частицы.

Волновая функция свободной частицы имеет вид (одномерный случай):

$$\varphi = \sqrt{\frac{1}{2\infty}} \exp(-i \frac{p_x}{\hbar} x)$$

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{1}{2\infty}} \exp(+i \frac{p_x}{\hbar} x) \hat{x} \sqrt{\frac{1}{2\infty}} \exp(-i \frac{p_x}{\hbar} x) dx.$$

Вынесем нормировочные множители за знак интеграла, заменим \hat{x} на x (оператор умножения), перемножим экспоненты, получим:

$$\bar{x} = \frac{1}{2\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x dx = \frac{1}{2\infty} \frac{x^2}{2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \frac{1}{2\infty} (\infty - \infty) = 0.$$

2. Вычислить коммутатор $[\hat{x}, \hat{p}_x]$.

Записываем:

$$x(-i\hbar \frac{d}{dx})\varphi - (-i\hbar \frac{d}{dx})x\varphi = -i\hbar(x\varphi' - x\varphi' - \varphi) = i\hbar\varphi.$$

Тогда $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, т. е. операторы \hat{x} и \hat{p}_x не коммутируют и их

собственные значения одновременно точно измерить нельзя, это соответствует соотношению неопределенности Гейзенберга.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 3

1. Коммутатор операторов координаты и проекции импульса

$[\hat{x}, \hat{p}_x]$ равен

- а) \hat{x} ;
- б) \hat{p}_x ;
- в) $i\hbar$;
- г) 0.

2. Оператор импульса \hat{p}_x в импульсном представлении – это

- а) $-i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}$;
- б) $i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}$;

- в) p_x ;
- г) умножение на p_x .

3. Если оператор некоторой физической величины не зависит от времени и коммутирует с оператором Гамильтона, то

- а) среднее значение этой величины в любом состоянии не зависит от времени;
- б) эта величина имеет определенное значение в любом состоянии;
- в) эта величина есть энергия;
- г) среднее значение этой величины не зависит от времени только в стационарных состояниях.

4. Собственное значение оператора вырождено, если

- а) этому значению отвечает одна собственная функция;
- б) этому значению отвечает две или более линейно независимых собственных функций;
- в) это значение равно 0;
- г) это значение не равно 0.

5. Чему равен коммутатор операторов $\frac{d}{d\phi}$ и умножения на функцию $f(x)$?

- а) оператору $\frac{d}{dx}$;
- б) оператору умножения на функцию $f(x)$;
- в) $f(x)$;
- г) оператору $\frac{d^2}{dx^2}$.

6. Чему равен оператор $(\hat{A}\hat{B})^+$?

- а) $\hat{A}^+ \cdot \hat{B}^+$;
- б) $\hat{A}^+ + \hat{B}^+$;
- в) $\hat{B}^+ \cdot \hat{A}^+$;
- г) $\hat{A}^+ - \hat{B}^+$.

7. Спектр собственных значений оператора является непрерывным. Это значит, что

- а) оператор не имеет собственных значений;
- б) оператор имеет конечное число собственных значений;
- в) собственные значения можно пересчитать, даже если их число бесконечно;
- г) собственным значением является любое число из некоторого интервала значений.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3

Задача 3.1

Доказать, что средняя координата частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками не зависит от квантового числа.

Задача 3.2

Вывести соотношение для энергии свободной частицы, используя формулу «математическое ожидание измеряемой величины».

Задача 3.3

Для жесткого плоского ротатора вычислить собственное значение и проекции на ось z оператора момента импульса ($m_\ell = 2$).

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}, \text{ где } \varphi \text{ — угол между осью } x \text{ и радиус-вектором.}$$

Задача 3.4

Определить среднюю координату (одномерный случай) свободной частицы.

Задача 3.5

Используя формулу математического ожидания измеряемой величины, вывести соотношение для энергии электрона в потенциальной одномерной яме с бесконечно высокими стенками и определить значение энергии (длина ямы 10 \AA) на первом и втором энергетических уровнях.

Задача 3.6

Получить соотношение для энергии плоского жесткого ротатора.

Задача 3.7

Докажите, что оператор $\frac{d^2}{dx^2}$ эрмитов.

Задача 3.8

Докажите, что коммутаторы равны 0

$$\left[\hat{M}^2, \hat{M}_x \right] = \left[\hat{M}^2, \hat{M}_y \right] = \left[\hat{M}^2, \hat{M}_z \right] = 0.$$

Задача 3.9

Докажите, что функция $\sin \vartheta \exp(i\varphi)$ – собственная функция оператора $\nabla_{\vartheta, \varphi}^2$.

Задача 3.10

Считая движение электрона по орбите в боровском атоме водорода как движение плоского жесткого ротатора, запишите выражение для оператора импульса \hat{p}_{xy} , вычислите его собственное значение на первой боровской орбите.

Задача 3.11

Постройте график спектра вращательной энергии для жесткого ротатора.

Задача 3.12

Можно ли использовать одну и ту же собственную функцию для нахождения собственных значений следующих операторов (плоский жесткий ротатор): \hat{p}_{xy} ; \hat{M}_z ; \hat{H} ?

Задача 3.13

Возможно ли одновременно точно измерить импульс и энергию свободной частицы?

Задача 3.14

Возвести в квадрат оператор $\frac{d}{dx} - x$.

Задача 3.15

Возвести в третью степень оператор $\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}$.

Задача 3.16

Найти коммутатор $\left[\frac{d}{dx}, \hat{x} \right]$.

Задача 3.17

Найти оператор эрмитово-сопряженный оператору $\frac{d}{dx}$.

Задача 3.18

Проверьте самосопряженность оператора Лапласа.

Задача 3.19

Доказать, что оператор умножения на вещественную функцию является самосопряженным.

Задача 3.20

Найти собственные функции и собственные значения оператора $\frac{\partial}{\partial \varphi}$.

Задача 3.21

Доказать самосопряженность проекции оператора момента импульса на ось x .

Задача 3.22

Докажите, что уравнение $\frac{d^2}{dx^2} \varphi = -\kappa^2 \varphi$ удовлетворяет функция $\varphi = \cos \kappa x$, а также линейная комбинация вида $\varphi = c_1 \cdot \sin \kappa x + c_2 \cdot \cos \kappa x$, где c_1 и c_2 – произвольные постоянные.

Задача 3.23

Покажите, что оператор $\frac{d^2}{dx^2}$ является самосопряженным.

Задача 3.24

Удовлетворяет ли функция $\varphi = \exp(a x)$ уравнению:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi = \text{const} \varphi ?$$

ГЛАВА 4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. Возмущение стационарных состояний при отсутствии вырождения

Для невозмущенной системы уравнение Шредингера запишем в виде:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (4.1)$$

с собственными значениями $E_n^{(0)}$ и $\psi_n^{(0)}$.

При наличии возмущения гамильтонион представляют как сумму

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^1, \quad (4.2)$$

а решение уравнения:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}^1) \psi_n = E_n \psi_n \quad (4.3)$$

ищут, разлагая собственные значения и собственные функции в ряд по малому параметру:

$$\left. \begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \dots \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} \dots \end{aligned} \right\}. \quad (4.4)$$

При уменьшении возмущения $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$, а $\psi_n \rightarrow \psi_n^{(0)}$. Добавку первого порядка $\psi_n^{(1)}$ к $\psi_n^{(0)}$ ищут в виде:

$$\psi_n^{(1)} = \sum C_{nm} \psi_m^{(0)}. \quad (4.5)$$

Ограничимся поправками первого порядка. В этом случае получены соотношения:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (4.6)$$

и

$$C_{nm}^{(1)} = \frac{H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.7)$$

В соотношениях (4.5–4.7) n – фиксированное квантовое число, а m – пробегает значения квантовых состояний невозмущенной системы.

4.2. Вариационный метод

Пусть задана система с гамильтонианом \hat{H} , соответственные значения $E_0 \leq E_1 \leq E_2$, им соответствуют собственные функции ψ_0, ψ_1, ψ_2 .

Из условия ортонормированности для произвольной функции следует:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (4.8)$$

Математическое ожидание значения энергии для функции ψ определится:

$$I = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (4.9)$$

Минимизируя ожидаемые значения энергии, получим систему уравнений:

$$dI/dc_i = 0 \quad (i=1, 2, 3), \quad (4.10)$$

определяющие значения параметров c_i .

Таким образом, можно определить собственные значения функции ψ_0 и собственное значение E_0 .

Иными словами, в волновую функцию можно вводить неизвестный параметр, варьируя которым можно получить минимальное значение интеграла I (4.9) [2].

4.3. D-функция

Гамильтониан нейтрального атома с N электронами имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{(0)} + \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_{e-o}, \quad (4.11)$$

$$\text{где } \hat{H}_i^{(0)} = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_i},$$

а $\hat{\mathbf{H}}_{\text{э-с}}, \hat{\mathbf{H}}_{\text{с-о}}$ описывают межэлектронное и спин-орбитальное взаимодействие соответственно.

В начале расчета в качестве невозмущенного гамильтониана обычно берут первый член в (4.11). Эта часть гамильтониана допускает разделение переменных отдельных атомов, поэтому в качестве функций нулевого приближения для заданной электронной конфигурации можно взять произведение волновых функций отдельных электронов.

В соответствии с принципом Паули для межэлектронной системы в этом случае волновая функция (D -функция) имеет вид:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\mathbf{n}_1, \ell_1, \mathbf{m}_{\ell_1}, \mathbf{m}_{s_1}}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{\mathbf{n}_2, \ell_2, \mathbf{m}_{\ell_2}, \mathbf{m}_{s_2}}(\mathbf{r}_1) & \cdots \\ \varphi_{\mathbf{n}_1, \ell_1, \mathbf{m}_{\ell_1}, \mathbf{m}_{s_1}}(\mathbf{r}_2) & \varphi_{\mathbf{n}_2, \ell_2, \mathbf{m}_{\ell_2}, \mathbf{m}_{s_2}}(\mathbf{r}_2) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \quad (4.12)$$

Эту функцию обычно сокращенно записывают, перечисляя лишь квантовые числа функций, стоящих по диагонали:

$$D = D_0 \{ (\mathbf{n}_1, \ell_1, \mathbf{m}_{\ell_1}, \mathbf{m}_{s_1}); (\mathbf{n}_2, \ell_2, \mathbf{m}_{\ell_2}, \mathbf{m}_{s_2}) \}. \quad (4.13)$$

Отметим, что D -функции строятся для данной электронной конфигурации (распределение электронов по $n \ell$ -оболочкам).

Количество наборов в D -функции определяется количеством электронов, а количество D -функций – числом возможных комбинаций \mathbf{m}_{ℓ} и \mathbf{m}_{s_i} . Каждая D -функция должна отличаться от другой хотя бы одним квантовым числом.

D -функции обладают следующими свойствами:

- 1) ортонормированны;
- 2) изменяют знак при перестановке координат двух электронов или двух наборов квантовых чисел (при перестановке строк или столбцов в (4.11) соответственно);
- 3) обращаются в нуль при равенстве двух наборов квантовых чисел или координат двух электронов;

4) являются собственными функциями операторов.

$$\hat{\mathbf{L}}_z = \sum_{i=1}^N \hat{\ell}_{zi}; \quad \hat{\mathbf{S}}_z = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_{zi}.$$

Это значит, что:

$$\hat{\mathbf{L}}_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell i}, \mathbf{m}_{si})\} = \hbar \mathbf{L}_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell i}, \mathbf{m}_{si})\}$$

$$\hat{\mathbf{S}}_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell i}, \mathbf{m}_{si})\} = \hbar \mathbf{S}_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell i}, \mathbf{m}_{si})\},$$

где:

$$\mathbf{L}_z = \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_{\ell i}, \quad \mathbf{S}_z = \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_{si}.$$

Пример:

Написать D -функции для электронной конфигурации $1s^1 2s^1$.

В системе два электрона, поэтому D -функции будет только два набора квантовых чисел. Для $\ell = 0; \mathbf{m}_{\ell} = 0$, поэтому изменяться могут только \mathbf{m}_{si} .

Получим следующий набор функций:

$$D_1 = D_0\{(1, 0, 0, +1/2); (2, 0, 0, +1/2)\};$$

$$D_2 = D_0\{(1, 0, 0, +1/2); (2, 0, 0, -1/2)\};$$

$$D_3 = D_0\{(1, 0, 0, -1/2); (2, 0, 0, +1/2)\};$$

$$D_4 = D_0\{(1, 0, 0, -1/2); (2, 0, 0, -1/2)\}.$$

4.4. Приближение Борна-Оппенгеймера. Разделение движения ядер и электронов в молекулах

При решении уравнения Шредингера для атома начало системы координат помещают на ядро и, следовательно, можно не учитывать движение ядра и оператор кинетической энергии для него.

Однако в молекулах при наличии нескольких ядер это сделать уже невозможно. Если учесть, что масса электрона и масса самого легкого ядра (протона) различаются в 1836 раз, то приравнявая кинетические энергии обеих частиц, получим соотношение для скоростей электрона v_e и протона v_p :

$$\frac{v_e}{v_p} \approx 50. \quad (4.14)$$

Это дает возможность использовать приближение, когда скоростью ядра можно пренебречь.

Для более тяжелых ядер это приближение более оправдано, что позволяет описывать движение электронов и ядер в отдельности. Такое описание носит название *адиабатического приближения*.

Математически суть этого приближения заключается в следующем.

Запишем уравнение Шредингера для системы нескольких ядер и нескольких электронов:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_j} \sum_j^k \nabla_j^2 + V_u + V_{ij} + V_{jj} \right) \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots; R_1, R_2, R_3, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots; R_1, R_2, R_3, \dots). \quad (4.15)$$

Здесь ∇_i^2 означает дифференцирование по координатам электронов, а ∇_j^2 – по координатам ядер; V_u, V_{ij}, V_{jj} – суммы потенциальной энергии взаимодействия между электронами и ядрами и между ядрами соответственно; r_i и R_j – расстояние между началом координат и положением электронов и ядер соответственно.

Если волновую функцию представить в виде:

$$\Psi = \phi(r_1, r_2, r_3, \dots; R_1, R_2, R_3, \dots) \chi(R_1, R_2, R_3, \dots), \quad (4.16)$$

то подставляя эту функцию в уравнение (4.15), разделить его на два (ядерное и электронное движение) можно лишь в одном случае – пренебречь некоторыми слагаемыми во втором члене, а именно $\nabla_i^2 \Psi(r_1 \dots R_j \dots)$:

$$\nabla_j^2 \phi \chi = \nabla_i \nabla_j \phi \chi + \nabla_j (\phi \nabla_j \chi + \chi \nabla_j \phi) = \nabla_i \phi \nabla_j \chi + \phi \nabla_j^2 \chi + \nabla_j \chi \nabla_j \phi + \chi \nabla_i^2.$$

Таким образом, чтобы разделить уравнение Шредингера на электронное и ядерное «мешает» слагаемое, которое приравнивают к нулю,

$$\frac{\hbar^2}{M_j} (\nabla_j \phi \nabla_j \chi), \quad (4.17)$$

что является основой математического приближения.

4.5. Самосогласованное поле. Метод Хартри-Фока

В некотором приближении можно пренебречь движением ядер и рассматривать только электронную подсистему.

В случае двух электронов решение уравнения Шредингера было трудной задачей. Хартри предложил метод, который позволил перейти к одноэлектронной задаче [2, 4].

Сущность этого метода заключается в том, что, во-первых, сложная функция многоэлектронной системы ψ записывается в виде произведения волновых функций для каждого электрона:

$$\psi = \varphi_{1(r_1)} \varphi_{2(r_2)} \varphi_{3(r_3)} \dots \varphi_{N(r_N)}, \quad (4.18)$$

где $r_i(x, y, z)$ – радиус-вектор i -го электрона.

Во-вторых, энергия и собственные функции отдельных электронов определяются в поле ядра и остальных электронов, т. е. полагается, что на каждый электрон действует потенциал, обусловленный зарядом и Шредингеровским распределением зарядов всех остальных электронов.

Потенциальную энергию можно представить в следующем виде:

$$U_{i(r_i)} = -\frac{Ze^2}{r_i} + e_0 \sum_{j=1}^N \nu_j. \quad (4.19)$$

где ν_j – потенциал, созданный j -электроном.

В центрально-симметричном поле заряда для ν_j можно записать

$$\nu_j = -\int \frac{e_0}{r_{ij}} \left| \varphi_{j(r_j)} \right|^2 dV, \quad (4.20)$$

тогда:

$$U_{i(r_i)} = -\frac{Ze^2}{r_i} + e_0 \sum_{j=1}^N \nu_j + e_0^2 \sum_{j=1}^N \int \frac{\left| \varphi_{j(r_j)} \right|^2}{r_{ij}} dV_j. \quad (4.21)$$

Штрих у знака суммы означает, что слагаемое для $j=i$ не учитывается.

Уравнение Шредингера запишется в виде:

$$\left[\hat{H} + e_0^2 \sum_{j=1}^N \int \frac{|\varphi_{j(r_j)}|^2}{r_{ij}} - E_i \right] \varphi_{i(r_i)} = 0. \quad (4.22)$$

Итак, уравнения Хартри представляют собой одноэлектронные уравнения Шредингера и являются нелинейными интегрально-дифференциальными уравнениями.

Советский ученый В. Фок предложил волновую функцию многоэлектронной системы записывать в виде детерминанта Слейтера, после чего Гамильтониан в методе Хартри-Фока стали называть фотоном и ввели для него обозначение \hat{F} .

Пример применения вариационного метода. Атом гелия.

Собственная функция для атома гелия представляет собой произведение двух функций, описывающих орбиту 1s водородоподобного атома:

$$\Psi^{(0)}(r_1, r_2) = \varphi_{1s}(r_1) \cdot \varphi_{1s}(r_2). \quad (4.23)$$

Однако в этом случае пренебрегается взаимодействием между электронами. Для учета электронного взаимодействия введем величину эффективного заряда Z' , который можно использовать для получения пробной функции:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z' r / a_0}. \quad (4.24)$$

Для ожидаемого значения энергии запишем:

$$\bar{E} = \iint \Psi_{1s}(r_1) \Psi_{1s}(r_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1^2 + \Delta_2^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right] \Psi_{1s}(r_1) \Psi_{1s}(r_2) dv_1 dv_2. \quad (4.25)$$

После интегрирования получим:

$$E = -(Z'^2 + 2Z'(2 - Z') - \frac{5}{8}Z') \cdot \frac{e_2}{4\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (4.26).$$

Дифференцируя это выражение по dZ' получим из $dE/dZ' = 0$, $Z' = 27.116$. Подставляя полученное значение в (4.26), найдем $E = -77.45$ эВ. Это значение с точностью до 2 % совпадает с величиной, полученной экспериментально (-79.02 эВ) [3, 5].

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 4

1. Теория возмущений позволяет вычислить:

- а) оператор возмущения, если известно классическое выражение для возмущающего систему потенциала;
- б) поправки к энергиям стационарных состояний непрерывного спектра;
- в) поправки к энергиям стационарных состояний дискретного спектра;
- г) поправки к волновым функциям стационарных состояний дискретного спектра.

2. Какая из двух формул для поправки к энергии i -го стационарного состояния правильна?

а)
$$\Delta E_i^{(2)} = \sum_{k(k \neq i)} \frac{|V_{ik}|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_k};$$

б)
$$\Delta E_i^{(2)} = \sum_{k(k \neq i)} \frac{|V_{ki}|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_k}.$$

3. На квантовую систему накладывают малое возмущение \hat{V} , известно, что диагональный матричный элемент оператора возмущения с невозмущенными функциями основного состояния равен нулю. Увеличится или уменьшится при этом энергия основного состояния системы?

- а) увеличится;
- б) уменьшится;
- в) не изменится;
- г) мало информации для ответа.

4. Правильными функциями нулевого приближения являются:

- а) точные собственные функции невозмущенного гамильтониана;
- б) точные собственные функции возмущенного гамильтониана;
- в) точные решения возмущенного временного уравнения Шредингера;

г) приближенные собственные функции невозмущенного гамильтониана.

5. Некоторая квантовая система имеет вырожденный уровень. На систему накладывают возмущение, которое полностью снимает вырождение этого уровня. Будут ли правильные функции нулевого приближения, отвечающие этому уровню, ортогональны?

- а) да;
- б) нет;
- в) их можно выбрать так, чтобы были ортогональны;
- г) информации для ответа недостаточно.

6. Квантовая система имеет вырожденный уровень. На систему накладывают возмущение. Будет ли выбор правильных функций нулевого приближения однозначным?

- а) да;
- б) нет;
- в) да, если вырождение снимается полностью;
- г) да, если вырождение снимается хотя бы частично.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 4

Задача 4.1

После какого элемента в таблице Менделеева скорость электрона становится в 100 раз больше скорости ядра?

Задача 4.2

На сколько пучков будут разделяться в магнитном поле электроны с квантовым числом $\ell = 1, 2, 3$ (нормальный эффект Зеемана)?

Задача 4.3

В чем заключается приближение Борна-Оппергеймера? Какую пользу оно приносит? Чем объясняется достаточная обоснованность этого приближения?

Задача 4.4

Каково изменение электронной энергии при диссоциации основного состояния иона H_2^+ на $\text{H} + \text{H}^+$, если его выразить через величины E_{H} , H_{AB} и S_{AB} ?

Что можно сказать о первом возбужденном состоянии этой системы?

Что больше – связывающий эффект $1s\sigma$ -орбитали или разрыхляющий эффект $1s\sigma^*$ -орбитали?

Задача 4.5

Запишите гамильтониан для атома гелия, исключая межъядерное взаимодействие. Определите оператор возмущения.

Задача 4.6

Теория возмущения применительно к атому гелия дает выражение для поправки первого к энергии:

$$E^{(1)} = \frac{5e^2}{4(4\pi\epsilon_0)a_0}.$$

Вычислите энергию атома гелия и определите на сколько процентов она отличается от измеренной (-79,02 эВ).

Задача 4.7

Используя вариационный метод, вычислите минимальное значение энергии жесткого плоского ротатора.

Задача 4.8

Запишите вековое уравнение в случае возмущения трехкратно вырожденной системы.

Задача 4.9

Невозмущенный уровень E_n^0 двукратно вырожден. Найдите поправку к значению энергии.

Задача 4.10

Запишите уравнение Шредингера для двух электронов, находящихся в поле одного ядра (атом гелия).

Задача 4.11

Запишите уравнение Шредингера для трех электронов, находящихся в поле двух ядер (без расписывания ∇^2 по слагаемым).

Задача 4.12

Используя вариационный метод, вычислите минимальную частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Примите волновую функцию в виде $\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \alpha x$.

Задача 4.13

Применяя вариационный метод, найдите нижайший уровень трехмерного осциллятора, выбрав в качестве приближенной функции

$$\varphi = A(1 + \alpha r)e^{-\alpha/r}.$$

Гамильтониан для трехмерного изотропного осциллятора запишется в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{m\omega^2}{2} r^2.$$

Задача 4.14

Найти D -функции для следующих электронных конфигураций:

а) $2s^2 2p^1$;

б) d^{10} ;

в) $1s^2 2s^1 2p^2$.

Задача 4.15

Используя выражение (4.26), найдите значение энергии в атоме гелия ($1s$ орбиталь).

ГЛАВА 5. ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Опишем симметрию изолированной молекулы, так называемую точечную симметрию. В этом случае при всех операциях симметрии одна точка остается на своем месте.

Точечные группы симметрии описывают внешнюю форму, так называемую огранку кристалла.

Если молекула имеет две или более неразличимые ориентации в пространстве, то она обладает симметрией.

Выделим элементы и операции симметрии [2, 5].

5.1. Элементы симметрии

К элементам симметрии относятся: точка, линия, плоскость, относительно которых производятся операции симметрии:

- 1) центр инверсии;
- 2) единичный элемент;
- 3) ось вращения;
- 4) зеркальная плоскость;
- 5) зеркально-поворотная ось.

5.1.1. Центр инверсии (*i*)

Считают, что молекула имеет центр инверсии, если каждый ее атом при движении по прямой линии, проходящей через этот центр, встретит на равном расстоянии от центра по другую его сторону такой же атом.

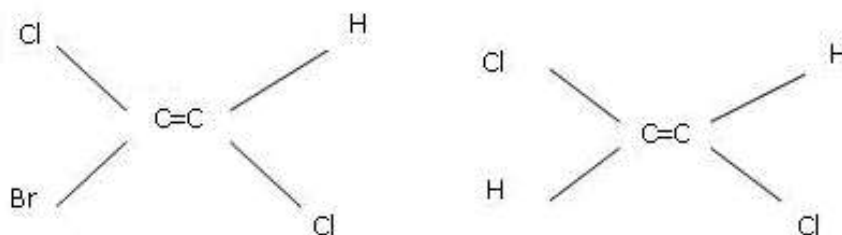


Рис. 5.1. Наличие центра инверсии в молекуле транс-дихлорэтилена (слева) и отсутствие центра инверсии в молекуле H-C-Cl=C-Br-Cl

5.1.2. Единичный элемент (E)

Этому элементу соответствует операция тождественного преобразования. При операции тождественного преобразования никаких изменений с молекулой не происходит. В результате этой операции все атомы остаются на своих местах.

5.1.3. Ось вращения (C_n)

Если в молекуле можно провести воображаемую ось, вращение вокруг которой приводит к эквивалентной ориентации в пространстве, то эта молекула обладает осью симметрии или собственной осью вращения.

Если минимальный угол вращения α , при котором молекула принимает прежнюю ориентацию в пространстве, то порядок оси можно записать в виде формулы:

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha}. \quad (5.1)$$

На рис. 5.2 изображены фигуры, обладающие осями симметрии второго C_2 и третьего C_3 порядков.

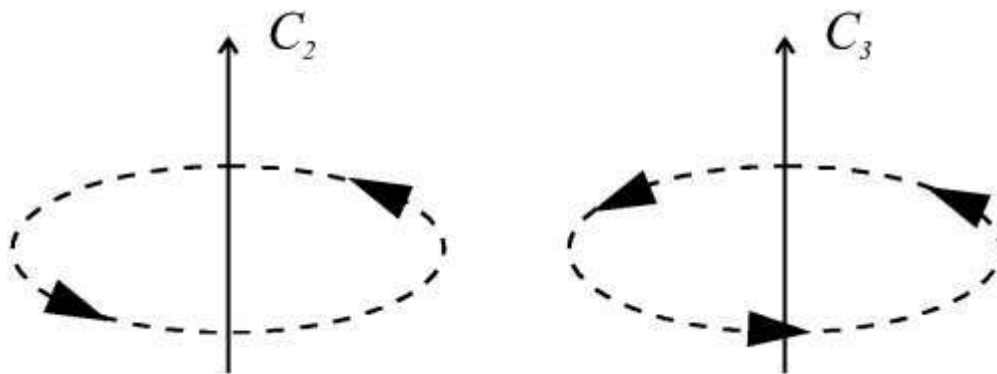


Рис. 5.2. Оси симметрии 2-го и 3-го порядков

Если фигура симметрична относительно поворота на угол $360^\circ/n$, то она будет переходить в себя и при преобразованиях C_n^k – поворотах на угол $k \cdot 360^\circ/n$, где $1 < k < n$ – целое число.

C_n^n – это отсутствие всякого преобразования. Можно показать, что кристаллическая решетка (фигура, обладающая трансляционной симметрией) может иметь только оси симметрии порядков 2, 3, 4, 6, ось $n=5$ в кристаллах всегда отсутствует.

Ось высшего порядка является главной осью, которую располагают вдоль оси z .

По многим причинам удобно привязывать молекулу и ее элементы симметрии к декартовым системам координат (правая система координат), а движение от y и x является вращением с положительным знаком.

Если молекула имеет несколько осей высшего порядка, то за главную ось принимают ту ось, которая проходит через наибольшее число атомов.

Например, ось первого порядка, полное отсутствие симметрии имеют молекулы вторичного бутилового спирта (асимметричный тетраэдр); ось симметрии второго порядка имеют молекулы перекиси водорода; три взаимно перпендикулярные оси второго порядка имеют молекулы частично перевернутой формы этилена; центр симметрии имеют молекулы мезовинной кислоты.

5.1.4. Зеркальная плоскость (σ)

Если в молекуле существует плоскость, которая делит ее на две половины, являющиеся зеркальными отражениями, то молекула обладает зеркальной плоскостью. Этому элементу соответствует операция симметрии – *зеркальное отражение*.

Плоскости отражения, совпадающие с главной осью называются вертикальными (σ_v), а перпендикулярные (σ_h) – горизонтальными.

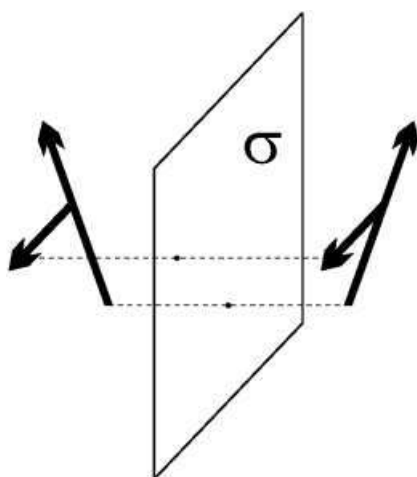
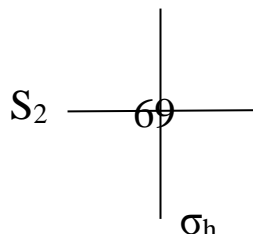


Рис. 5.3. Плоскость симметрии

5.1.5. Зеркально-поворотная ось (S_n)

Этому элементу соответствует операция несобственное вращение, которая включает поворот вокруг оси и отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Пример. Число 69:



Поворачиваем число на 180° , получим 96. Отражаем в плоскости σ_h и 69, т. е. получим ту же ориентацию в пространстве.

При нечетном n зеркально-поворотная ось сводится к оси симметрии C_n и перпендикулярной к ней плоскости симметрии σ_h .

Фигура, обладающая зеркально-поворотной осью 4-го порядка, изображена на рисунке 5.4.

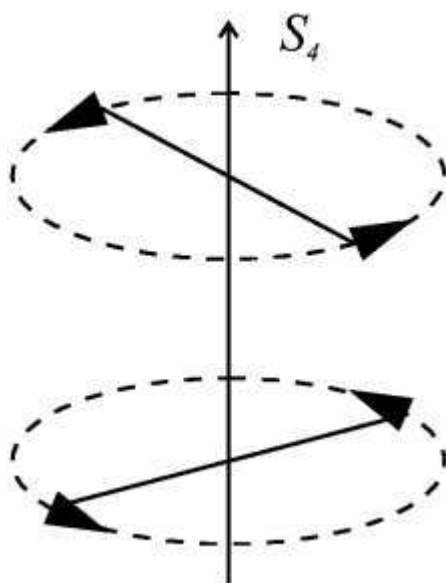


Рис. 5.4. Зеркально-поворотная ось четвертого порядка

Преобразование S_n можно представить в виде:

$$S_n = \sigma_h \cdot C_n . \quad (5.2)$$

Знак произведения в этом выражении означает последовательность действий (справа налево): сначала второй множитель (C_n),

потом – первый (σ_h), т. е. сначала выполняется поворот, а после этого – отражение.

Очевидно, что $S_2 = i$, $S_n^{2k} = C_n^{2k}$.

5.2. Теория групп

Теория групп является разделом алгебры и, для того чтобы совокупность элементов составляла математическую группу, должны выполняться следующие правила:

1. Произведение двух любых элементов (или квадрат любого элемента) должны давать элемент той же группы:

A и $B \in G$, тогда $A \cdot B = C$, где $C \in G$.

Для элементов множества определено понятие произведения (*композиции*): любым двум элементам A и B ставится в соответствие третий элемент из этого же множества: $A \cdot B = C$ (свойство полноты).

«Умножение» зависит от порядка (не обладает коммутативностью).

2. В каждой группе есть единичный элемент E , коммутирующий со всеми остальными:

$$E \cdot A = A \cdot E = A. \quad (5.2)$$

3. Должен выполняться ассоциативный закон умножения:

$$(XY) \cdot Z = X \cdot (YZ). \quad (5.3)$$

4. Каждый элемент должен иметь обратный элемент, который является элементом группы, так что:

$$A \cdot A^{-1} = E. \quad (5.4)$$

Множество целых чисел не образуют группу относительно операции умножения чисел, поскольку нет обратного элемента A^{-1} .

Множество действительных чисел также не образуют группу относительно арифметического умножения, т. к. нет обратного элемента для нуля.

Действительные и целые числа образуют группы по отношению к операции сложения, в этом случае $E = 0$, $A^{-1} = -A$.

С математической точки зрения группа полностью определена таблицей умножения [2].

5.3. Закон композиции для групп (таблица умножения)

Если есть полный набор всех элементов симметрии конечной группы, то группа полностью определена и эта информация может быть представлена в виде таблицы умножения.

Число элементов группы (G_n) называется ее порядком (h).

В качестве примера рассмотрим абстрактную группу G_3 , состоящую из элементов: E, A, B .

Каждый матричный элемент является результатом умножения элемента на элемент.

Произведение $R \cdot C$, C – относится к столбцу, R – к строке.

Еще одно правило: один и тот же элемент не должен повторяться дважды ни в столбце, ни в строке.

В качестве примера возьмем группу третьего порядка с элементами E, A, B .

Таблица умножения имеет вид:

	G_3	E	A	B	← строка
	E				
столбец →	A				
	B				

Поскольку E коммутирует со всеми элементами группы, то заполним первую строку и первый столбец:

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A		A	
B			B

Чтобы заполнить таблицу далее воспользуемся определением абстрактной математической группы.

Есть два варианта: $A \cdot A = E$ и $A \cdot B = E$, т. е. обратным элементом к A является в первом случае A , во втором B .

Выберем второй вариант.

Тогда $B \cdot A = E$ и $A \cdot B = E$ и появляется возможность дозаполнить таблицу, используя правило неповторения элементов.

G_3	E A B
E	E A B
A	A B E
B	B E A

Если принять первый вариант, то повторения элемента не избежать.

5.4. Матричные представления групп симметрии. Таблицы характеров

Операции E , i , C_n , σ , S_n можно представить в виде матриц.

Рассмотрим точку на плоскости xu с координатами $(1, 1)$ (см. рис. 5.5).

Объект, над которым производятся операции симметрии, называется базисом.

В качестве базиса матрица строки $(1 \ 1)$ в группе симметрии C_{2v} .

Каждой операции симметрии сопоставим такую матрицу, умножая на которую получим новый базис, соответствующий результату действия операции симметрии.

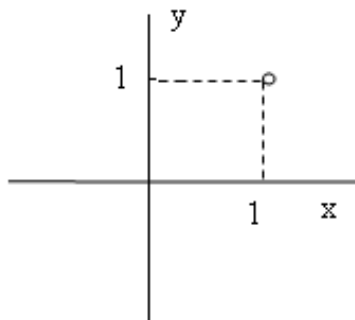


Рис. 5.5. Точка в декартовой системе координат

Так при действии E получим: $(1 \ 1) \cdot T(E) = (1 \ 1)$, где $T(E)$ – матрица, соответствующая операции симметрии – тождественное преобразование, т. е. единичная матрица:

$$T(E) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Действие операции симметрии C_2 приводит к повороту по часовой стрелке объекта (точки с координатами 1,1) на угол 180° , в результате которого получим новый базис (-1-1). Очевидно, что $T(C_3)$ имеет вид:

$$T(C_3) = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Операции отражения через вертикальные плоскости σ_{xz}, σ_{yz} соответствуют матрицы:

$$T(\sigma_{xz}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad T(\sigma_{yz}) = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Характером χ операции симметрии является след матрицы (сумма диагональных элементов).

В приведенном примере получим:

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
χ	2	-2	0	0

Если матрицу можно представить в блочно-диагональном виде:

$$\begin{vmatrix} \boxed{A} & & 0 \\ & \boxed{B} & \\ 0 & & \boxed{C} \end{vmatrix}$$

то матричное представление можно представить в виде суммы отдельных представлений:

$$T = T_A + T_B + T_C \quad (5.5)$$

Говорят, что представление T – *приводимое*. Если представление нельзя разложить, то такое представление называется *неприводимым*. Для каждой группы симметрии есть таблица характеров, в которой перечислены неприводимые представления. Приведем таблицы характеров для групп C_{2v} и C_{3v} . Размерность представления определяется по значению характера для операции тождественного преобразования.

A_1 – полносимметричное представление (недоверительное).

A_2 – нет симметрии относительно отражения в плоскостях.

$B_{1,2}$ – нет симметрии относительно главной оси.

E – двухразмерное представление.

Базис – это объект, который подвергается операциям симметрии.

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	базис	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	базис
A_1	1	1	1	1		A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1		A_2	1	1	-1	
B_1	1	-1	1	-1		E	2	-1	0	
B_2	1	-1	-1	1						

5.5. Формула разложения

Формула разложения позволяет определить все неприводимые представления, составляющие полное представление:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g \chi_i(R) \chi_T(R), \quad (5.6)$$

где a_i представляет размер вклада i -го неприводимого представления; R – операция симметрии; g – число элементов в классе; $\chi_i(R)$ и $\chi_T(R)$ – характеры неприводимого и полного представлений.

Пример. Молекула воды относится к группе C_{2v} . Для 3N координат молекулы воды запишем характеры: $\chi_T = 9 \ -1 \ +1 \ 3$.

Выясняем вклад представления A .

$$a(A_2) = \frac{1}{4} (1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot 3) = 1$$

5.6. Оператор проектирования

В качестве базиса неприводимого представления можно использовать валентные орбитали молекулы.

Симметрия дает значительную информацию об атомных орбиталях, составляющих молекулярную орбиталь.

Запишем оператор проектирования:

$$\hat{P} = \frac{\ell}{h} \sum_R \chi_R \cdot \hat{R}, \quad (5.7)$$

где ℓ - размерность неприводимого представления, \hat{R} - оператор симметрии.

Пример. Рассмотрим базис из π -орбиталей нитрит-иона, который относится к группе C_{2v} .

Найдем молекулярную орбиталь для A_2 .

$$\psi(A_2) = \hat{E}(A_2) \cdot \varphi_1 = \frac{1}{4} (1 \cdot \hat{A} \cdot \varphi_1 + (1) \cdot \tilde{N}_2 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot \sigma_{xz}$$

$$\phi_1 + (-1) \cdot \sigma_{yz} \cdot \phi_1) = \frac{1}{4} ((1) \cdot (1) \cdot \phi_1 + (1) \cdot (-1) \cdot \phi_3 +$$

$$+ (-1) \cdot (1) \cdot \phi_3 + (-1) \cdot (-1) \cdot \phi_1) = N \cdot (\phi_1 - \phi_3),$$

где N – нормировочный множитель, который может быть получен из условия нормирования.

Если для проведения операции выбрать орбиталь φ_2 , то получим:

$$\hat{P}(A_2) \cdot \phi_2 = \frac{1}{4} ((1) \cdot (1) \cdot \phi_2 + (1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (1) \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2) = 0$$

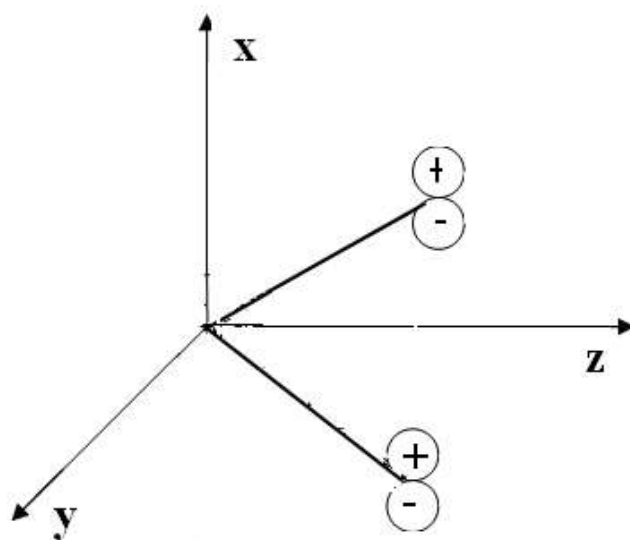


Рис. 5.6. Базис из атомных орбиталей для π -орбиталей нитрит-иона

Полученный результат означает, что на атоме азота молекулярной орбитали симметрии A_2 существует узел; МО представлена на рис. 5.7.

Таким же образом можно исследовать МО для симметрии B_1 , B_2 , A_1 .

Если для одного и того же представления получают несколько МО, то они могут смешиваться в виде линейной комбинации.

Вычисление интегралов перекрывания и дипольного перехода

В интеграл перекрывания входят две волновых ортонормированных функции, относящихся к разным атомам.

$$S = \int \psi_a^* \cdot \psi_b \cdot dV. \quad (5.8)$$

Если известна симметрия молекулы, т. е. группа симметрии, то процедура вычисления S состоит в следующем:

1. Определяем, базисами каких неприводимых представлений являются ψ_a и ψ_b .
2. Получаем прямое произведение найденных представлений.
3. Если в результате получаем A_1 , то интеграл не равен нулю, при любом другом результате равен нулю.

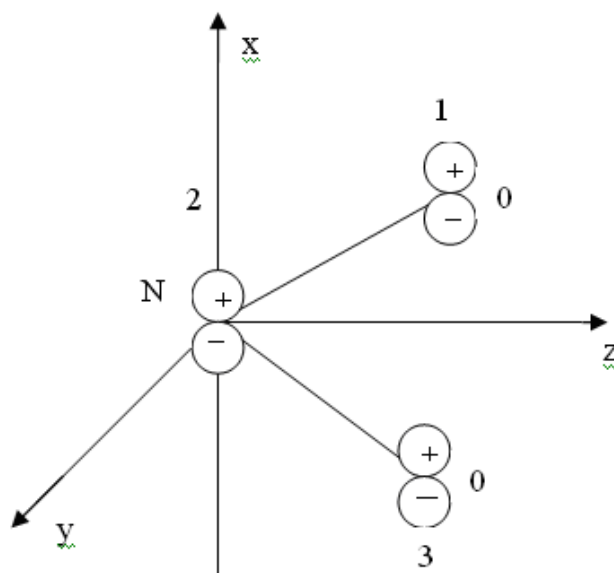


Рис. 5.7. Форма молекулярной орбитали симметрии A_2

Интеграл дипольного перехода определяется выражением:

$$\bar{\mu} = \int \psi_1^* \cdot \hat{\mu} \cdot \psi_i \cdot dV, \quad (5.9)$$

где $\bar{\mu}$ – интеграл момента перехода, пропорционален интенсивности линии в спектре, ψ_1 и ψ_i – волновых молекулярных орбиталей, $\hat{\mu} = e \cdot \hat{r}$ – оператор момента дипольного перехода.

Поскольку $\hat{\mu}$ – векторная величина, то ее можно разложить на компоненты x , y и z . Тогда компонентами интеграла являются:

$$\left. \begin{aligned} e \int \psi_1^* \cdot x \cdot \psi_2 \cdot dx \\ e \int \psi_1^* \cdot y \cdot \psi_2 \cdot dy \\ e \int \psi_1^* \cdot z \cdot \psi_2 \cdot dz \end{aligned} \right\}. \quad (5.10)$$

Процедура вычисления интегралов аналогична предыдущей.

1. Определяем, к какой группе симметрии относится данная молекула.
2. Определяем, базисами каких представлений являются

ψ_1, ψ_2, x, y, z .

3. Получаем прямые произведения найденных представлений по всем направлениям.
4. Если результат хоть одного произведения будет A_1 , то переход разрешен по симметрии.

5.7. Пространственная симметрия кристалла

Симметрия относительно трансляций – это главное свойство кристалла. Ее полностью отражает решетка Браве.

Симметрия решетки Браве относительно точечных преобразований называется *сингонией* или кристаллической системой.

Всего имеется 7 групп симметрии, описывающих различные сингонии (7 разных групп, каждая из которых включает в себя все точечные преобразования симметрии решеток Бравэ определенного типа).

Кристалл характеризуется не только решеткой Бравэ, которая полностью определяет его трансляционную симметрию, но и базисом (строением примитивной ячейки (типом и взаимным расположением атомов, составляющих примитивную ячейку)).

Симметрия простого кристалла, у которого каждому узлу решетки Бравэ соответствует один атом, совпадает с симметрией решетки Бравэ (с ее сингонией).

Что касается сложного кристалла, то очевидно, что его точечная симметрия не может быть выше, чем симметрия его решетки Бравэ:

в общем случае не все точечные преобразования симметрии, переводящие в себя решетку Бравэ, переводят в себя кристаллическую структуру.

Таким образом, в общем случае группа точечной симметрии кристалла является подгруппой группы симметрии его решетки Бравэ (сингонии).

Таких подгрупп (групп точечной симметрии, совместимых с трансляционной симметрией) насчитывается 32.

Кристаллическая решетка может обладать дополнительными элементами симметрии:

1. *Винтовые оси n -го порядка.* Соответствующие преобразования заключаются в поворотах на углы $2\pi p/n$ вокруг винтовой оси, сопровождаемых переносами на расстояния $p a/n$ вдоль той же оси. Здесь $p = 1, 2, \dots, n-1$; a – наименьший период вдоль той же оси.

2. *Плоскости зеркального скольжения.* Соответствующее преобразование заключается в отражении от этой плоскости, сопровождаемое трансляцией вдоль оси, лежащей в той же плоскости, на расстояние $a/2$.

Группа пространственной симметрии кристалла содержит все преобразования симметрии кристаллической решетки: трансляции, точечные преобразования, преобразования, связанные с винтовыми осями и плоскостями зеркального скольжения (можно показать, что других преобразований симметрии кристаллической решетки нет).

Теоретически доказано, что всего может существовать 230 различных пространственных кристаллических структур. Большинство из них обнаружены в природе или созданы искусственно [2, 4].

5.8. Примеры групп симметрии

Пример 1. Группа симметрии равностороннего треугольника.

Равносторонний треугольник – симметричная фигура. Если не выводить треугольник из плоскости, то он будет обладать следующими элементами симметрии (рис. 5.8):

1. Ось симметрии третьего порядка (перпендикулярно плоскости, через центр треугольника): треугольник вращается в своей плоскости на углы 120° (преобразование C_3) и 240° (преобразование C_3^2).

2. Три плоскости симметрии, эти плоскости проходят через ось симметрии третьего порядка, поэтому их обозначают σ_v .

3. Тожественное преобразование.

Итак, имеем: $C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, E$.

Эти преобразования должны образовывать группу (произведение любых двух элементов должно давать элемент этой же группы). Поэтому для множества преобразований симметрии можно составить таблицу умножения.

Чтобы составить таблицу умножения для группы преобразований симметрии равностороннего треугольника, возьмем точку, не лежащую на каком-либо элементе симметрии и применим к ней последовательно все преобразования и произведения преобразований.

На рисунке 5.8 (на треугольнике справа) исходная точка обозначена как E – тождественное преобразование, остальные точки – результат поворотов исходной вокруг оси C_3 , крестики – результат отражений от плоскости симметрии.

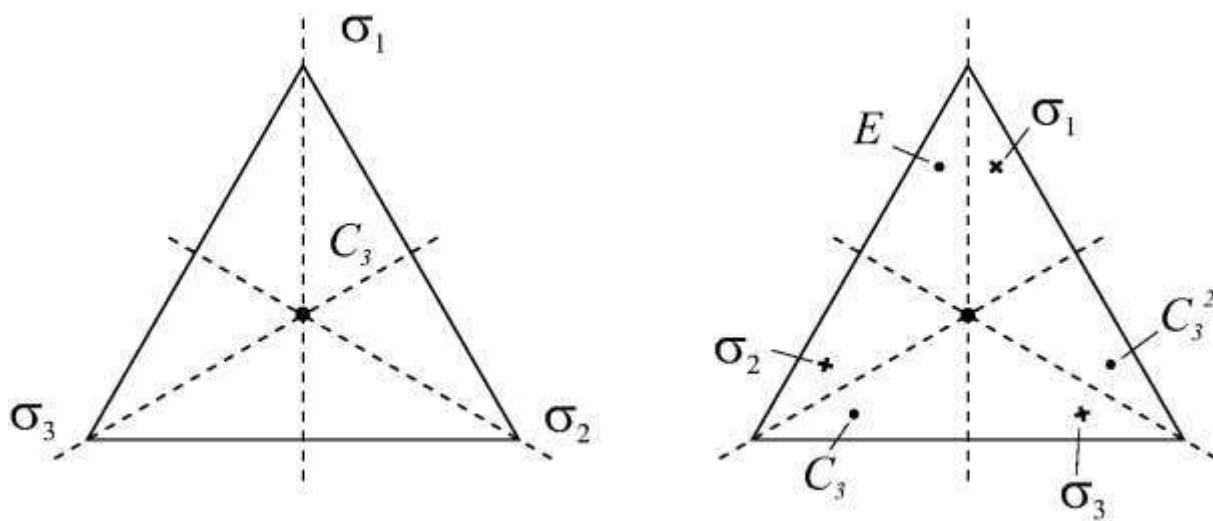


Рис. 5.8. Группа симметрии равностороннего треугольника

Используя рисунок 5.8, легко составить таблицу умножения. Например, нужно найти произведение $\sigma_3\sigma_2$. Точка σ_2 уже есть на рисунке. Ее нужно подвергнуть отражению σ_3 . В результате попадаем в точку C_3 . Таким образом, $\sigma_3\sigma_2 = C_3$. Действуя подобным образом, получим таблицу умножения для группы симметрии равностороннего треугольника C_{3v} (табл. 1).

Так как умножение некоммутативно, то необходимо определить порядок умножения: сначала производится преобразование из левого столбца, потом – из верхней строки.

Таблица 1

**Таблица умножения группы симметрии
равностороннего треугольника**

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	C_3^2
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^2	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	C_3^2	E

Произведение двух элементов в группе преобразований некоммутативно, т. е. в общем случае $A \cdot B \neq B \cdot A$.

Это свойство произведения можно продемонстрировать на элементах группы C_{3v} , например:

$$C_3 \cdot \sigma_1 = \sigma_2$$

$$\sigma_1 \cdot C_3 = \sigma_3$$

видно, что эти два элемента группы не коммутируют.

У группы C_{3v} есть следующие подгруппы: $E, C_3, C_3^2 - (3); E, \sigma_1 - (2); E, \sigma_2 - (2); E, \sigma_3 - (2); E - (1)$.

В группе C_{3v} содержатся 6 элементов, соответственно ее подгруппы имеют порядки 1, 2 и 3 (порядок подгруппы – это число ее элементов, порядок подгруппы является делителем числа элементов в группе).

Пример 2. Группа куба и группа тетраэдра.

Группа осей куба O содержит 24 элемента и состоит из преобразований поворота вокруг различных осей симметрии: E ; $3C_4$; $3C_4^2$; $3C_4^3$; $4C_3$; $4C_3^2$; $6C_2$ (рис. 5.9).

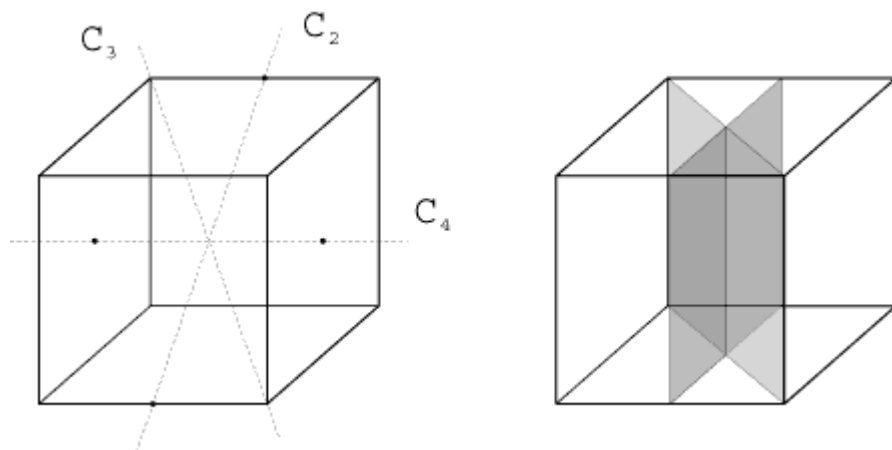


Рис. 5.9. Оси симметрии куба, плоскости симметрии куба

У куба есть плоскости симметрии и центр инверсии i . Если операцию инверсии i проводить совместно с 24 поворотами, то получится еще 24 преобразования. Итого получается 48 элементов, которые исчерпывают всю группу куба. Эта группа из 48 элементов называется группой O_h . Симметрия O_h определяет кристаллический класс кристаллов кремния и германия.

Группа *тетраэдра* является подгруппой группы куба (все преобразования симметрии тетраэдра являются подмножеством преобразований симметрии куба). Симметрию тетраэдра имеют кристаллы GaAs, InSb.

В группу тетраэдра входят преобразования E , $3C_4^2$, $4C_3$, $4C_3^2$ (12 обычных поворотов), 6 зеркальных поворотов: $3S_4$, $3S_4^2$ и 6 отражений в плоскости: 6σ (плоскости симметрии проходят через ребра тетраэдра).

Группа тетраэдра обозначается через T_d , содержит 24 преобразования [2].

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 5

1. Плоскость симметрии это:

а) любая плоскость, проходящая через центр фигуры;

- б) Плоскость, делящая фигуру на две зеркально-равные части;
- в) плоскость, относительно которой части фигуры располагаются как предмет и его зеркальное отображение;
- г) любая плоскость, проходящая вдоль оси симметрии.

2. Действие инверсионно-поворотной оси это:

- а) сочетание поворота с инверсией в особой точке, как в центре симметрии;
- б) действие обычной поворотной оси вдвое меньшего порядка;
- в) действие обычной поворотной оси вдвое большего порядка;
- г) действие зеркально-поворотной оси, но отличающейся своим порядком.

3. Порядок группы симметрии это:

- а) число элементов симметрии, входящих в группу;
- б) число операций симметрии, входящих в группу;
- в) число неэквивалентных операций симметрии, входящих в группу;
- г) число точек, которое может быть получено из одной, произвольно взятой точки, с помощью всех операций симметрии группы.

4. Оси симметрии обозначаются:

- а) буквой m с индексом, обозначающим порядок оси симметрии;
- б) буквой L с индексом, обозначающим порядок оси симметрии (L_n);
- в) цифрой, указывающей порядок оси;
- г) буквой C с индексом, указывающим порядок оси (C_n).

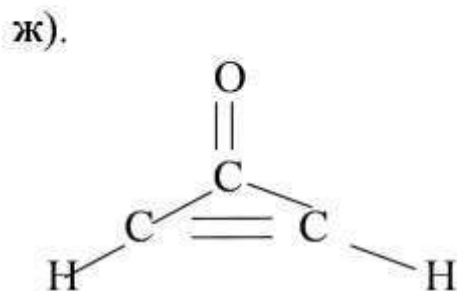
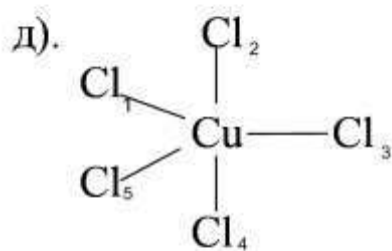
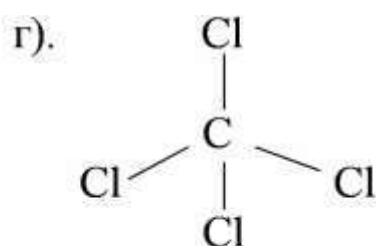
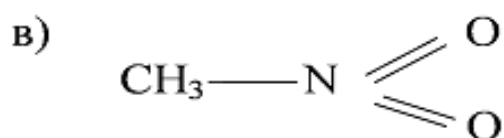
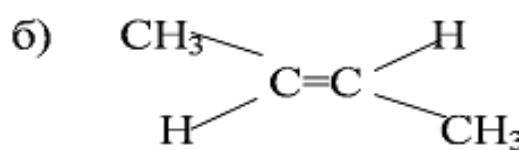
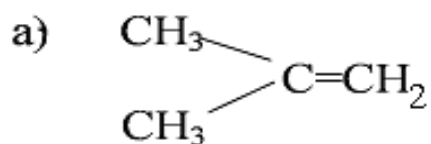
5. Центр инверсии обозначается:

- а) значком i ;
- б) значком \bar{i} ;
- в) буквой C .

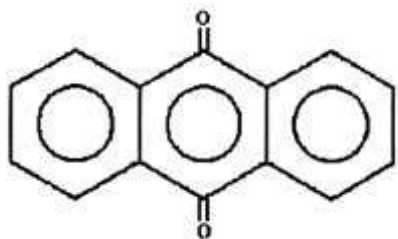
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 5

Задача 5.1

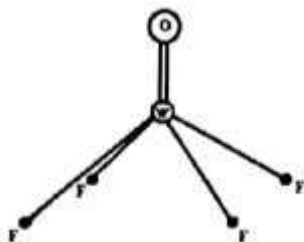
Определить элементы симметрии и заполнить таблицу умножения для следующих молекул (атомы хлоров 1, 3, 5 и меди лежат в плоскости перпендикулярной плоскости листа).



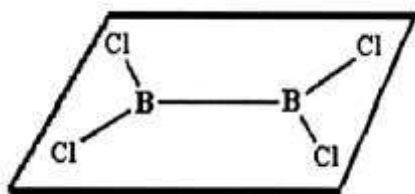
з) Молекула бензола



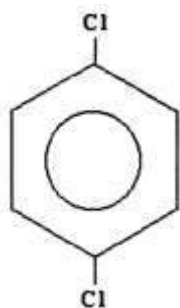
и)



к)



л)



Задача 5.2

Написать матричные представления и определить характеры для базисов:

а) точка на плоскости xu с координатами $x=1, y=1$ в группе C_{2v} ;

б) точка с координатами $x=1, y=1, z=1$ в группе C_{3v} .

Задача 5.3

Определить прямые произведения в группе C_{3v} $A_1 \times A_2$, $A_2 \times E$ и в группе C_{2v} $A_2 \times B_1$, $A_2 \times B_2$, $B_1 \times B_2$.

Задача 5.4

На примерах групп C_{2v} и C_{3v} показать, что выполняются соотношения:

$$\sum \chi_i(R) \chi_j(R) = 0,$$

$$\sum \chi_i(R) \chi_i(R) = h.$$

Задача 5.5

Запишите полное представление для групп C_{2v} и C_{3v} . С помощью формулы разложения покажите, что полные представления состоят из сумм неприводимых представлений.

Задача 5.6

Какие неприводимые представления группы C_{2v} содержатся в следующих приводимых со следующими характеристиками:

а) $\chi_i = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$;

б) $\chi_i = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$;

в) $\chi_i = \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$;

г) $\chi_i = \begin{pmatrix} 9 & -1 & 0 & 3 \end{pmatrix}$.

Задача 5.7

Запишите матричное представление группы C_{3v} для следующих базисов:

а) точка с координатами $x=1$, $y=1$, $z=1$;

б) волновые функции молекулы аммиака ($\varphi_N \varphi_{H1} \varphi_{H2} \varphi_{H3}$).

Задача 5.8

Базисами каких неприводимых представлений являются p_x , p_y , p_z , x , y , z в группе C_{2v} ?

Задача 5.9

Для нитрит иона (см. рис. 5.4) получите молекулярную орбиталь симметрии B_1 .

Задача 5.10

Покажите, что единичный элемент в группе перестановок коммутирует с элементами:

$$P_2 = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad P_3 = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{vmatrix}.$$

Задача 5.11

Сформулируйте правило, по которому определяется обратный элемент в группе перестановок.

Задача 5.12

Запишите закон композиции для абстрактной математической группы шестого порядка.

Задача 5.13

Для абстрактной математической группы шестого порядка записать закон композиции, на основании которого с помощью преобразований подобия разбить элементы групп на классы.

Задача 5.14

В группе перестановок шестого порядка для каждого элемента определить обратный.

Задача 5.15

Для группы перестановок второго порядка построить таблицу умножений.

Задача 5.16

Известно, что в молекуле формальдегида есть два молекулярных энергетических уровня E_1 и E_2 , которым соответствуют МО в виде ЛКАО

$$\psi_1 = a_1 2\rho_y(0) - b_1 2\rho_y(\epsilon) + c_1 [1s(H_1) - 1s(H_2)] \text{ и}$$

$$\psi_2 = \mathbf{a}_2 \rho_x(0) + \mathbf{b}_2 2\rho_x(\mathbf{C}),$$

где $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i, \mathbf{c}_i$ – весовые коэффициенты.

Разрешен или запрещен переход по симметрии электрона между двумя этими уровнями?

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные физические постоянные

Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Ускорение свободного падения	$g = 9,80665 \text{ м/с}^2$
Гравитационная постоянная	$\gamma = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}^2)$
Газовая постоянная	$R = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$
Нормальный молярный объем	$V_n = 22,41383 \text{ м}^3/\text{моль}$
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Число Лошмидта	$N_L = 2,686754 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$
Постоянная Больцмана	$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная излучения	$\sigma = 5,67032 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 1,25663706144 \cdot 10^{-6} \text{ Г/м}$
Число Фарадея	$F = 9,648456 \text{ Кл/моль}$
Элементарный электрический заряд	$e = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $\hbar = h/(2\pi) = 1,0545887 \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$m_p = 1,6725485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Атомная единица массы	$a.e.m. = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

2. Приставки к единицам СИ

Приставка	Обозначение	Значение	Приставка	Обозначение	Значение
Дека	∂a	10^1	деци	∂	10^{-1}
Гекто	Г	10^2	санتي	с	10^{-2}
Кило	К	10^3	милли	м	10^{-3}
Мега		10^6	микро	мк	10^{-6}
Гига		10^9	нано	н	10^{-9}
Тера	М	10^{12}	пико	п	10^{-12}
Пета	Г	10^{15}	фенто	ф	10^{-15}
Экса	Э	10^{18}	атто	а	10^{-18}

3. Соотношение между единицами некоторых величин в системах СИ и СГС

Величина	СИ	Переводной коэффициент	СГС
Время	с (секунда)	10^0	с (секунда)
Длина	м (метр)	10^2	см (сантиметр)
Масса	кг (килограмм)	10^3	г (грамм)
Сила	н (ньютон)	10^5	дин (дина) $\frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{с}^2}$
Энергия (работа)	$\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}$ (джоуль)	10^7	эрг (эрг) $\frac{\text{г} \cdot \text{см}^2}{\text{с}^2}$
Заряд	$\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2}$ (кулон) $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}$	$3 \cdot 10^9$	ед. зар. СГС (единица заряда системы СГС) $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$

4. Внесистемные единицы

Электрон – Вольт (эВ) $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Ангстрем (\AA) $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Иродов, И. Е. Квантовая физика. Основные законы: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – М.: Лаборатория знаний (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2014. – 260 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=66336 – Загл. с экрана (дата обращения 07.06.2019).
2. Квантовая химия и квантовая механика в применении к задачам: учебное пособие / В. И. Крашенинин [и др.], Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2012. – 64 с.

Дополнительная литература

3. Яворский, Б. М. Основы физики Т. 2. / Б. М. Яворский, А. А. Пинский. – М.: Физматлит, 2003. – 552 с.
4. Байков, Ю. А. Квантовая механика: учебное пособие [Электронный ресурс]. / Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов. – Электрон. дан. – М.: Лаборатория знаний (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2013. – 297 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=8710 (дата обращения 07.06.2019 г.).
5. Белинский, А. В. Квантовые измерения: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – М.: Лаборатория знаний (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. – 185 с. Загл. с экрана. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=66337 (дата обращения 07.06.2019 г.).
6. Браже, Р. А. Лекции по физике: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2013. – 320 с. Загл. с экрана. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=10248 (дата обращения 07.06.2019 г.).

Учебное издание

**ВИКТОР ИВАНОВИЧ КРАШЕНИНИН
ЛАРИСА ВЛАДИМИРОВНА КУЗЬМИНА
ЕКАТЕРИНА ГЕННАДЬЕВНА ГАЗЕНАУР**

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

16+

Редактор О. С. Григорьева
Технический редактор Т. В. Бледных
Заказ № 11

Подписано к использованию 27.08.2019.

Кемеровский государственный университет:
650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6