

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

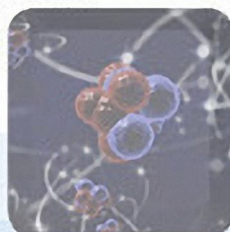
А. И. Ермаков

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Квантовая механика

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует
УМО рекомендует

юрайт
издательство
biblio-online.ru

А. И. Ермаков

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ 1

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

*Допущено УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Химия»*

**Книга доступна
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 530.145+541.1(075.8)
ББК 22.314/24.5я73
Е69

Автор:

Ермаков Алексей Иванович — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии химико-технологического факультета Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Степанов Н. Ф. — доктор физико-математических наук, профессор;
Кизим Н. Ф. — доктор химических наук, профессор;
Поленов Е. А. — доктор химических наук, профессор.

Ермаков, А. И.

Е69 Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 1. Квантовая механика : учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 183 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-00127-3 (ч. 1)
ISBN 978-5-534-00183-9

В пособие включены разделы: квантовая механика, квантовая химия и практикум по прикладной квантовой химии. Изложены основные понятия и методы квантовой механики, современные расчетные методы квантовой химии. Приведены теоретические положения и необходимые справочные данные для выполнения практических заданий.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений, а также аспирантов и лиц, самостоятельно изучающих основы квантовой теории и приступающих к квантово-химическим расчетам свойств атомно-молекулярных систем в специальном курсе или учебном курсе по выбору.

УДК 530.145+541.1(075.8)
ББК 22.314/24.5я73

ISBN 978-5-534-00127-3 (ч. 1)
ISBN 978-5-534-00183-9

© Ермаков А. И., 2017
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

Оглавление

Предисловие	5
Введение.....	11
Предмет квантовой механики и квантовой химии.....	11
Краткая хронология развития квантовой теории.....	14
Квантовая механика.....	14
Квантовая химия.....	17
Атомные единицы измерения.....	21
Объекты квантовой механики и квантовой химии.....	22

РАЗДЕЛ I КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Глава 1. Математический аппарат	26
1.1. Операторы и их свойства.....	27
1.2. Самосопряженные операторы	32
1.3. Матричные элементы операторов	35
1.4. Матричная форма операторного уравнения.....	38
1.5. Символика Дирака.....	39
<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	<i>43</i>
Глава 2. Основные постулаты	45
2.1. Волновая функция.....	45
2.2. Средние значения физических величин	46
2.3. Статистический смысл и свойства волновой функции	46
2.4. Вычисление вероятностей результатов измерения.....	49
2.5. Операторы физических величин	50
2.6. Соотношение неопределенностей	66
2.7. Разделение пространственной и спиновой составляющих волновой функции.....	70
2.8. Уравнение Шрёдингера в матричной форме.....	71
2.9. Плотность потока вероятностей	72
2.10. Стационарные состояния.....	74
<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	<i>77</i>
Глава 3. Решения уравнения Шрёдингера для простейших задач	79
3.1. Одномерная модель свободной частицы.....	79

3.2. Частица в одномерном потенциальном ящике	81
3.3. Частица и одномерный потенциальный барьер.....	85
3.4. Линейный гармонический осциллятор	89
3.5. Электрон в центральном поле.....	92
3.5.1. Радиальная функция распределения.....	95
3.5.2. Радиальные части волновых функций.....	97
3.5.3. Угловые части волновых функций.....	100
<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	104
Глава 4. Приближенные методы решения уравнения Шрёдингера	107
4.1. Теория возмущений, не зависящих от времени.....	107
4.1.1. Отсутствие вырождения	108
4.1.2. Наличие вырождения.....	110
4.2. Вариационный принцип	113
4.2.1. Вариационный метод Ритца	114
4.3. Теория возмущений и эффект Штарка	116
4.4. Теория возмущений и эффект Зеемана.....	122
<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	124
Глава 5. Переходы между различными состояниями	127
5.1. Нестационарная теория возмущений	127
5.2. Вероятность перехода.....	130
5.3. Квантовая система в переменном электромагнитном поле.....	131
5.4. Переходы под влиянием излучения	133
<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	135
Глава 6. Системы тождественных частиц.....	136
6.1. Фермионы и бозоны.....	136
6.2. Антисимметризация волновой функции.....	138
6.3. Детерминантный вид волновой функции.....	139
<i>Контрольные вопросы и задачи</i>	142
Глава 7. Понятия релятивистской квантовой теории.....	143
7.1. Принцип относительности.....	143
7.2. Релятивистская полная энергия частицы.....	144
7.3. Выражение для полной энергии через импульс частицы	145
7.4. Уравнение Клейна — Гордона.....	147
7.5. Уравнение Дирака для свободной частицы	147
7.6. Электрон в центральном поле.....	153
Литература	157
Основные обозначения	166
Сокращения.....	173
Предметный указатель.....	178

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс квантовой механики и квантовой химии является обязательной дисциплиной при подготовке химиков и инженеров-химиков-технологов во многих университетах и технологических институтах. Он является основополагающим разделом современной теоретической химии, с использованием понятий и методов которого изучаются другие дисциплины: строение вещества, физическая химия, химическая физика, физико-химические и физические методы исследования вещества, материаловедение. Некоторые определения и выводы квантовой механики и квантовой химии используются уже при первоначальном изучении общей, неорганической и органической химии. Поэтому данный курс необходим не только студентам, аспирантам, но и преподавателям.

Задачи изучения дисциплины заключаются в овладении сутью ее постулатов, основами и типовыми приемами ее математического и расчетного аппарата, умении сводить реальные задачи к приближенным физическим и математическим моделям, понимании теоретических и прикладных аспектов квантовой теории. Важны также: демонстрация ее возможностей, знакомство с отдельными результатами изучения свойств наиболее характерных систем микрочастиц, атомов и молекул; приобретение навыков применения компьютерных программ дисциплины к конкретным атомно-молекулярным системам и интерпретация полученных данных.

Методы современной квантовой теории строения молекул достигли такой степени развития, что позволяют описывать, объяснять и прогнозировать свойства самых разнообразных атомно-молекулярных систем: известных, экспериментально неизученных и неизвестных соединений. Квантовая механика и квантовая химия являются современной основой теоретической и вычислительной химии. Под *теоретической химией* обычно понимают науку, использующую математическое описание и моделирование строения и свойств химического вещества и явлений, сопровождающих

их превращения. *Вычислительной химией* считают раздел знаний, в котором используются хорошо разработанные и достаточно надежные методы теоретической химии в виде компьютерных программ для качественного или полуколичественного решения многочисленных химических задач. Поэтому методы квантовой химии и получаемые результаты постепенно приобретают все большую популярность в среде химиков, занимающихся синтезом, изучением термодинамических свойств, интерпретацией данных химической кинетики, созданием новых материалов, поиском эффективных катализаторов и т.п. Сегодня многие химики, ранее считавшие данную область знаний уделом профессионалов, почувствовав всю несравнимую мощь квантовой теории в выяснении и решении разнообразных вопросов и проблем фундаментальной и прикладной химии, сами начинают использовать ее методы. Поэтому курс квантовой механики и квантовой химии важен как для химиков-исследователей, так и для специалистов в области химической технологии. Компьютеризация (в первую очередь благодаря внедрению представлений и методов квантовой теории) открыла новую эру в развитии химии, заключающуюся в значительном расширении круга изучаемых соединений и спектра их свойств по сравнению с современной (неквантовой) химией.

В этой связи существует необходимость в литературе, в доступной для химика форме дающей минимальные основные понятия дисциплины, в то же время достаточной для того, чтобы самостоятельно приступить к квантово-химическим расчетам и интерпретации свойств молекулярных систем.

В настоящее время имеется много монографий, руководств и учебных пособий, предназначенных для изучения квантовой теории и отдельных ее разделов на различном уровне сложности. Несколько меньше литературы посвящено квантовой химии, еще меньше — прикладной квантовой химии и практическим аспектам осуществления квантово-химических расчетов. Ряд изданий по содержанию и в научно-методическом плане весьма полезны для овладения курсом и заслуживают систематического изучения. В частности, поэтому ориентированные на химика учебники и учебные пособия А. М. Мелёшиной; В. И. Минкина, Б. Я. Симкина, Р. М. Миняева; Н. Ф. Степанова; М. Дьюара; С. Фудзинаги; Р. Хохштрассера и других авторов в значительной мере определили структуру и содержание отдельных разделов, глав и параграфов настоящего пособия.

Какое место в этой связи отводится предлагаемому учебному пособию? Во-первых, ряд имеющихся учебных изданий все же требует предварительной подготовки в области квантовой теории и математики. Данное учебное пособие, как показывает опыт автора, по форме и содержанию в основном доступно для понимания студентом 3-го курса химико-технологического вуза уже при первом чтении. Во-вторых, многие учебники и пособия отражают в основном лекционный курс дисциплины и в меньшей степени уделяют внимание практике осуществления квантово-химических расчетов. Поэтому завершающая часть предлагаемого учебного пособия посвящена исключительно выполнению работ в вычислительной лаборатории. В-третьих, существенную роль для ориентации студента в учебном материале играет наличие в одной книге всех наиболее важных для химика и кратко изложенных понятий и методов как квантовой механики, так и квантовой химии. Такая цель также стояла перед автором пособия. Потребовалось включение в книгу и некоторых тем, отражающих состояние расчетных методов квантовой химии в последние годы. Безусловно, достаточное изложение современных тенденций развития квантовой химии невозможно даже в многотомном издании, тем более что данная отрасль знаний является динамичной и бурно расширяющейся. Это и не столь важно для первоначального знакомства с курсом. Поэтому в настоящем пособии в доступной форме излагаются лишь элементарные понятия квантовой механики и квантовой химии и практических аспектов применения их методов в химии. Совершенно опущены вопросы, посвященные приложению квантовой химии к отдельным классам соединений, которые со временем, видимо, в большей мере будут предметом обсуждения разделов специальной химии. Более детальные сведения читатель может найти в литературе, список которой представлен в конце пособия.

Пособие начинается с введения, в котором несколько детализируется предмет изучаемой дисциплины, предельно кратко дается история возникновения и развития квантовой теории движения отдельных частиц, атомов и молекул и, наконец, описываются основные изучаемые объекты.

Само пособие состоит из трех разделов. В первом разделе даются элементарные понятия квантовой механики (гл. 1 и 2) и приводятся примеры решения простейших задач о движении одной частицы при потенциале различного типа (гл. 3). Далее излагаются приближенные методы квантовой меха-

ники (гл. 4), описание переходов между различными состояниями (гл. 5), особенности построения волновой функции для системы тождественных частиц (гл. 6). Каждая из глав завершается перечнем контрольных вопросов и задач. Завершается первая часть знакомством с элементарными понятиями релятивистской квантовой теории (гл. 7). Актуальность рассмотрения ее вытекает из постоянно растущего интереса химиков к изучению молекулярных систем, включающих атомы тяжелых (начиная от меди) элементов периодической системы.

Второй раздел посвящен изложению концепций и методов квантовой химии. После рассмотрения принципов построения и решения уравнения Шрёдингера для стационарных состояний атомов и молекул (гл. 8) описываются особенности метода самосогласованного поля Хартри — Фока (гл. 9). Затем дается классификация квантово-химических методов расчета и базисных наборов (гл. 10), знакомство с которыми крайне необходимо для последующего квантово-химического изучения какой-либо системы. Также для данной цели существенны методы учета электронной корреляции (гл. 11). Менее актуальны пока для рассмотрения практически значимых крупных молекулярных систем, но важны для получения точных термохимических характеристик малых молекул и их реакций многоуровневые методы квантовой химии (гл. 12). Современные полуэмпирические квантово-химические методы позволяют рассчитывать электронное строение и свойства молекулярных систем, содержащих более 1000 атомов и состоящих из многих элементов периодической системы. Этим методам посвящена гл. 13. Далее излагаются эмпирический метод квантовой химии, достигший своей наивысшей точки развития в методе молекулярной механики, и гибридные методы, объединяющие разные приближения квантовой химии при расчетах различных участков молекулярной системы (гл. 14); квантово-химические методы учета релятивизма при движении электронов в тяжелых атомах (гл. 15). Завершается второй раздел пособия применением симметрии молекулярных систем для описания, классификации и наглядного изображения молекулярных свойств и характеристик (гл. 16). Большинство глав второго раздела также завершаются контрольными вопросами и задачами.

Третий раздел пособия посвящен практическим аспектам прикладной квантовой химии. Вначале (гл. 17) квантово-

химическое моделирование рассматривается как метод исследования. Здесь же дается краткое описание возможностей популярных в нашей стране квантово-химических программ и краткое пояснение порядка подготовки исходных данных для расчета. В завершающей гл. 18 описывается методика расчета и интерпретация электронного строения и свойств отдельных атомов и молекул. В частности, рассмотрены изолированные атомы, двухатомные молекулы и молекулярные свойства многоатомных молекул: характеристики состояния атомов в молекуле, параметры и расчет колебательных и электронных спектров, термодинамические свойства, межмолекулярные взаимодействия и реакционная способность. Начинаящему самостоятельно выполнять квантово-химические расчеты атомов и молекул в первую очередь важно приобрести навыки по выполнению расчетов и интерпретации их результатов. Поэтому в третьем разделе основное внимание уделено методике расчета. Представленные в конце каждой главы упражнения дополнены методическими рекомендациями по применению распространенных квантово-химических программ, а также указаниями по обработке полученных данных. Выборочно рассмотрены только отдельные примеры свойств и соединений, отражающие интересы автора и являющиеся достаточно наглядными.

Отдельные главы и параграфы пособия (5, 7, 9.9, 10.3.5, 10.3.6, 11.4.4, 11.4.5, 11.6, 12, 14.2, 15) для начинающего не столь актуальны, но они могут понадобиться впоследствии при целенаправленном изучении материала. Поэтому соответствующий текст набран более мелким шрифтом и может быть опущен при первом чтении пособия.

Таким образом, главными разделами дисциплины являются: математический аппарат квантовой механики, основные постулаты квантовой механики, примеры применения квантовой механики к обсуждению различных задач, уравнение Шрёдингера для атомов и молекул, метод самосогласованного поля Хартри — Фока, основы квантово-химических расчетов и разнообразие используемых при этом методов, симметрия и свойства молекул, прикладные аспекты квантовой химии. В ходе практикума студенты приобретают первоначальные навыки расчета и анализа атомных и молекулярных свойств, разнообразных спектральных характеристик и термодинамических функций состояния, реакционной способности молекул.

Содержание материала основано на курсе читаемых автором лекций и проводимых лабораторных работ по дисциплинам «Квантовая механика и квантовая химия» и «Прикладная квантовая химия». Оно соответствует требованиям программы Министерства образования и науки РФ по дисциплине «Квантовая механика и квантовая химия» для студентов, обучающихся по специальности «Химия».

Автор глубоко признателен и благодарен рецензентам: Николаю Федоровичу Степанову, Евгению Александровичу Поленову и Николаю Федоровичу Кизиму за детальный и глубокий анализ всей рукописи, высказанные замечания, многочисленные пометки, исправления и пожелания. Все это оказало большую помощь автору и, несомненно, послужило улучшению содержания и повышению теоретического и методического уровня пособия.

Автор также с благодарностью примет все замечания и пожелания, возникшие у читателя.

ВВЕДЕНИЕ

Предмет квантовой механики и квантовой химии

Все материальные объекты можно условно разделить на два типа. Критерием для этого является длина волны де Бройля (λ), рассчитываемая по формуле

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); m — масса; v — скорость частицы.

К первому типу относятся частицы, длина волны которых значительно меньше характеристического размера (Λ) области ее движения. Это — макрочастицы. Ко второму типу относятся микрочастицы, их длина волны соизмерима с характеристическим размером.

Квантовая механика — наука для описания движения и взаимодействия одной или нескольких микрочастиц:

$\lambda \ll \Lambda$ — макрочастицы, движение описывается классической механикой;

$\lambda \sim \Lambda$ — микрочастицы, движение описывается квантовой механикой.

Подразделение тел на макро- и микрочастицы связано с тем, что при попытке получить информацию об их движении они ведут себя по-разному. Макрочастицы обладают энергией, значительно превышающей энергию процессов, с помощью которых измеряют координаты и скорость тела. К таким процессам можно отнести механическое движение в измерительных приборах скорости или пройденного пути, облучение тела видимым светом для того, чтобы его обнаружить, и т.д. В этом случае процессы измерения почти не сказываются на состоянии макрочастицы. Длина волны де Бройля макрочастицы при этом пренебрежимо мала в сравнении не только с областью ее движения, но и с собственны-

ми размерами макрочастицы. Иная ситуация возникает, когда пытаются определить координаты микрочастицы. Чтобы зафиксировать положение микрочастицы в некоторый момент времени, необходимо использовать подходящий измерительный прибор, например осветить ее видимым светом. Однако энергия микрочастицы теперь уже сравнима с энергией, характеризующей процесс измерения. Так, энергия кванта видимого света с длиной волны 500 нм ($\sim 3,976 \cdot 10^{-19}$ Дж) близка к энергии электрона, движущегося со скоростью $1 \cdot 10^6$ м/с ($\sim 4,555 \cdot 10^{-19}$ Дж). В процессе такого измерения (взаимодействия кванта света и электрона) энергия электрона и его координаты изменяются. Поэтому нельзя точно охарактеризовать положение и энергию электрона. Можно лишь определить вероятность получения того или иного значения рассматриваемых величин. В этой связи все законы движения частиц в квантовой механике носят вероятностный характер. Для описания их приходится широко использовать особый математический аппарат, опирающийся на понятия волновой функции и оператора. В этом заключается специфика квантовой механики.

Квантовая химия — одна из областей применения квантовой механики. Она изучает поведение совокупности электронов и ядер атомов в разнообразных системах, исследует природу химической связи, объясняет и предсказывает свойства атомов, молекул, ионов и их объединений — от небольших кластеров и малоустойчивых ассоциатов через макромолекулы и полимеры до кристаллических и аморфных материалов. Она является теоретической основой важнейшего в химии курса «Строение вещества» и базой для понимания свойств неорганических, органических и элементоорганических соединений. Практически любое актуальное направление развития химии не остается без квантово-химической интерпретации свойств, процессов и химических реакций. Сегодня, например, интенсивно устанавливаются связи между электронным строением молекул и механизмами протекания химических реакций в средах различных растворителей, на поверхности твердых тел. Квантово-химическими методами изучаются белки и различные биологически активные вещества, мезофазные состояния (наноразмерные частицы, жидкокристаллическое состояние), высокотемпературные сверхпроводники и многое другое. Квантовая химия стала теоретической базой современного материаловедения.

Квантовая химия изучает как экспериментально наблюдаемые свойства вещества, так и ненаблюдаемые характеристики, значения которых полезны при интерпретации других наблюдаемых величин. К их числу относятся: геометрические структуры и энергии молекул и переходных состояний химических реакций; термохимические свойства соединений; тепловые эффекты реакций; частоты электронных, колебательных и вращательных спектров молекул; параметры спектров ядерно-магнитного и электронного парамагнитного резонанса; распределение электронной плотности и эффективные заряды атомов; поверхности потенциальной энергии химических превращений и пути реакций; состав и энергии молекулярных орбиталей; дипольный, квадрупольный электрические моменты; энергии ионизации и сродство к электрону; поляризуемости и гиперполяризуемости и другие свойства. Благодаря квантовой химии на основании рассчитываемых характеристик молекулярных систем открывается возможность более эффективно, чем это делалось ранее, прогнозировать новые молекулярные структуры, пути и скорости химических реакций, подбирать эффективные катализаторы, создавать материалы с заданными свойствами.

Действующими инструментами квантовой химии являются ее теория и методы. Теория квантовой химии предоставляет возможность продвигаться к более точным решениям и интерпретировать их в понятиях, близких к понятиям классической теории химического строения. В результате существует возможность осуществления корреляций между рассчитанными характеристиками и экспериментальными данными, между квантово-химическими и классическими представлениями о строении вещества. Это весьма важно, так как появляется возможность корректировки теории и совершенствования расчетных методов квантовой химии на основании имеющихся экспериментальных данных, а также расчета неизвестных до сих пор характеристик, в том числе и неизвестных ранее молекулярных структур. Расчетные методы квантовой химии опираются на свой специфический, как и в квантовой механике, математический аппарат, воплощенный в виде разнообразных квантово-химических программ для компьютеров. Хорошо известно, что основное уравнение квантовой механики — уравнение Шрёдингера — уже для трех различных частиц не может быть решено точно. Квантовая химия изучает объекты, которые, как правило, содержат гораздо большее число микро-

частиц (в дальнейшем — просто частиц). Например, даже в небольшой по размерам молекуле бензола C_6H_6 имеются 42 электрона и 12 ядер, между которыми осуществляются 861 только попарных межэлектронных, 66 межъядерных и 504 электрон-ядерных взаимодействий. Отсутствие точных решений многочастичных задач привело к тому, что в квантовой химии применяются особые приближенные методы, которые позволяют получать разнообразные решения с заданной точностью. Среди них трансформированные к задачам квантовой химии методы квантовой механики: вариационный принцип и теория возмущений. При поиске решений учитывается перестановочная, точечная и трансляционная симметрия частиц. При изучении свойств молекулярных систем широко используются разнообразные математические модели, решение которых осуществимо только с помощью компьютеров.

Краткая хронология развития квантовой теории

Краткая и далеко не полная хронология развития квантовой механики и квантовой химии начинается с 1808 г., когда Д. Дальтон сформулировал закон кратных отношений: «Если элементы образуют несколько соединений, то их массы относятся как небольшие целые числа». Было установлено, что химическое вещество состоит из атомов. Атомы бывают разного типа, они объединяются в молекулы, но строение атомов и природа их взаимодействия между собой были неизвестны.

Квантовая механика

1881 г. — Г. Гельмгольц предполагает наличие в веществе элементарных положительных и отрицательных электрических зарядов.

1887 г. — Г. Герц открывает явление фотоэффекта — испускание металлом под воздействием ультрафиолетового света отрицательно заряженных частиц.

1895 г. — У. Крукс обнаруживает и изучает катодные лучи — поток невидимых частиц с отрицательно заряженного электрода в вакуумированной трубке к положительно заряженному электроду.

1895 г. — В. Рентген устанавливает, что при воздействии катодных лучей на металлический положительно за-

ряженный электрод в вакуумированной трубке возникает γ -излучение (рентгеновские лучи).

1896 г. — А. А. Беккерель обнаруживает самопроизвольное испускание ураном проникающего излучения, названного им радиоактивным излучением.

Фотоэффект, катодные лучи, рентгеновское излучение, радиоактивность стали экспериментальными доказательствами сложной структуры атома.

1897 г. — Д. Д. Томсон связывает элементарный отрицательный заряд с частицей (электроном), обладающей определенной массой, и выдвигает гипотезу об электронном строении атомов.

1899–1900 гг. — Э. Резерфорд, П. Кюри и М. Склодовская-Кюри показали наличие и исследовали три вида радиоактивного излучения: α -, β - и γ -лучи. По своей природе α -лучи представляют поток α -частиц — двукратно положительно заряженных ионов гелия, β -лучи — поток электронов и γ -лучи — электромагнитное излучение, схожее со светом и гораздо более высокой частоты.

1900 г. — М. Планк предположил, что вещества излучают энергию не непрерывно, а дискретно — квантами.

1905 г. — А. Эйнштейн предположил наличие дискретной, квантовой структуры света, считая, что свет не только испускается и поглощается, но и распространяется квантами — фотонами. Это позволило объяснить закономерности фотоэффекта и, в частности, то, что энергия выбиваемых с поверхности металла электронов не зависит от интенсивности, а зависит только от частоты падающего света.

1911 г. — Э. Резерфорд на основании результатов опытов по рассеиванию α -частиц металлической фольгой предложил планетарную модель строения атома, основанную на законах классической механики и электродинамики. Согласно этой модели размер атома составляет по порядку величины 10^{-8} см. Атом состоит из ядра (размер $\sim 10^{-12}$ см), которое содержит практически всю массу атома и имеет положительный заряд Ze (с целым положительным Z). Вокруг ядра движутся Z электронов, каждый из которых имеет размер $\sim 10^{-13}$ см и отрицательный заряд $-e$. Величина Z равна порядковому номеру элемента в периодической системе. Однако планетарная модель атома не могла объяснить устойчивости атома и наличия линейчатых спектров испускания атомами газов.

1913 г. — Н. Бор предлагает модель атома водорода, основанную на постулатах: электрон может вращаться вокруг

ядра только по определенным, стационарным орбитам; двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает энергии; квант электромагнитного излучения испускается или поглощается тогда, когда электрон переходит с одной стационарной орбиты на другую. Однако и данная теория не могла объяснить некоторых спектральных характеристик многоэлектронных атомов и даже атома водорода, магнитных свойств атома водорода и образования химической связи.

1924 г. — Л. де Бройль распространяет идею двойственности природы света на вещество, предположив, что поток материальных частиц должен обладать и волновыми свойствами в соответствии с уравнением (1). Это предположение было подтверждено экспериментально спустя три-четыре года опытами по дифракции электронов и нейтронов при их пропускании через кристаллическую решетку некоторых соединений.

Вскоре выяснилось, что применение макроскопических представлений классической механики приводит к неверным результатам или принципиально не может объяснить экспериментальные данные. Например, не поддавалось объяснению расщепление спектральных линий атомов водорода в постоянном электрическом и магнитном полях. Главное, не удавалось выяснить природу химической связи.

1925 г. — В. Гейзенберг, сопоставив координатам и импульсам микрочастицы особые операторы, формулирует основы квантовой механики. М. Борн и П. Иордан формулируют математический аппарат механики с использованием матриц. Появилась *матричная механика* — первый вариант квантовой механики.

С. Гаудсмит и Д. Уленбек постулируют наличие у электрона внутреннего механического и магнитного моментов.

1926 г. — Э. Шрёдингер предлагает уравнение для описания движения микрочастиц во внешних полях, приведшее к возникновению *волновой механики*. Это уравнение является основным уравнением нерелятивистской квантовой механики, справедливой для малых по сравнению со скоростью света скоростей движения микрочастиц.

М. Борн дает вероятностную интерпретацию волновой функции, показав, что интенсивность волновой функции является мерой вероятности нахождения частицы в данной области пространства. Однако, как оказалось в дальнейшем, теория Шрёдингера описывала далеко не все свойства

атомов; с ее помощью нельзя было, в частности, правильно объяснить взаимодействие атома с магнитным полем (например, аномальный эффект Зеемана), а также построить теорию сложных атомов. Это было связано главным образом с тем обстоятельством, что в теории Шрёдингера не учитывались спиновые свойства электрона.

1927 г. — В. Гейзенберг формулирует теорию квантовой механики в целом виде, включающей матричную и волновую механику как математически разные, но эквивалентные способы описания движения микрочастиц. Установленное им соотношение неопределенностей указывает верхний предел точности при одновременном измерении двух физических величин.

М. Борн и Р. Оппенгеймер выявляют условия, когда движение электронов в молекулах можно рассматривать независимо от движения ядер.

1928 г. — П. Дирак формулирует релятивистское уравнение квантовой механики, предназначенное для описания движения частиц при скоростях, соизмеримых со скоростью света. Уравнение Дирака позволило описать как релятивистские, так и спиновые эффекты движущихся электронов. Дальнейшее развитие квантовой механики связано с исследованиями в этом направлении и является областью теоретической физики.

Нерелятивистская квантовая механика была применена для решения большого количества конкретных задач физики и химии. Наиболее интенсивно она развивалась в направлении изучения атомов и атомных спектров, периодической системы, природы химической связи и строения молекул, строения твердых тел. Нерелятивистская квантовая механика стала фундаментом для создания и развития квантовой химии.

Квантовая химия

Начало квантовой химии положено в работах, выполненных в 1927 г.

1927 г. — К. Барроу точно решает уравнение Шрёдингера для молекулярного катиона водорода H_2^+ .

В. Гайтлер и Ф. Лондон впервые приближенно решают уравнение Шрёдингера для молекулы водорода H_2 на основании модели взаимодействия, зависящего от взаимной ориентации спинов двух электронов. Химическая связь в разработанном при этом методе валентных связей пред-

полагается двуцентровой и двухэлектронной, что соответствует представлениям классической теории химического строения.

Постепенно формируется понятие об орбитали как об одноэлектронной волновой функции (Р. Малликен).

Ф. Хунд формулирует основную идею метода молекулярных орбиталей при решении уравнения Шрёдингера, заключающуюся в том, что движение электрона в молекуле определяется полем, создаваемым всеми атомными ядрами и остальными электронами.

М. Стрэтт выдвигает идею о существовании в металлах энергетических зон.

1928 г. — Д. Хартри предлагает метод самосогласованного поля для нахождения решений уравнения Шрёдингера многих частиц, основываясь на одноэлектронных функциях (орбиталях).

Дж. Гонт и затем Дж. Слэтер предлагают вид многоэлектронной волновой функции, получившей впоследствии название детерминанта Слэтера.

1928—1930 гг. — Ф. Блох и Л. Бриллюэн разрабатывают основы зонной теории твердых тел.

1929 г. — Д. Э. Леннард-Джонс высказывает идею о разделении всех электронов молекулы на внутренние и валентные. Последние определяют в основном химические свойства молекулы.

1929—1930 гг. — В. Фок развивает метод самосогласованного поля для системы электронов, описываемой волновой функцией, учитывающей их перестановочную симметрию.

Дж. Слэтер вводит функции для описания радиальной зависимости атомной орбитали, получившие название слэтеровских орбиталей.

1931 г. — Л. Полинг обобщает результаты расчетов молекулы водорода Гайтлером и Лондоном на многоатомные молекулы, формулируя спиновую теорию валентности.

Л. Полинг предлагает теорию резонанса, определившую одно из направлений развития метода валентных связей и в последующие годы широко применявшуюся различными исследователями, особенно в органической химии.

Э. Хюккель разрабатывает простой метод молекулярных орбиталей для рассмотрения π -электронных систем, ставший первой успешной попыткой описания и даже предсказания свойств более крупных, чем водород, молекул. Элементы метода и в настоящее время широко использу-

ются как основание качественной теории квантовой химии. Дальнейшее его совершенствование привело к созданию расширенного метода Хюккеля.

1932 г. — Р. Малликен окончательно вводит понятие молекулярной орбитали как одноэлектронной волновой функции для описания электронов в молекулах.

1935 г. — Б. Свирлс формулирует метод, являющийся релятивистским аналогом метода Хартри — Фока, получившего впоследствии название метода Дирака — Фока — (Брейта).

1930—1940 гг. — метод Хартри — Фока используется в основном для расчета атомных структур.

1930—1960 гг. — период разработки приближенных решений уравнения Шрёдингера для молекулярных систем и концепций для объяснения химической связи и структуры молекул.

1948—1950 гг. — Р. Мак-Вини и С. Бойс вводят в практику квантово-химических расчетов гауссовы функции для построения базисных функций, используемых для описания движения электронов в атомах и молекулах.

1950 г. — начало использования в квантово-химических расчетах приближения конфигурационного взаимодействия, являвшегося доминирующим методом учета электронной корреляции вплоть до 1980 гг.

1951 г. — К. Роотхан вводит в методе Хартри — Фока представление молекулярных орбиталей в виде линейных комбинаций атомных орбиталей.

Дж. Слэтер формулирует основы X_α -метода, предшественника современного метода функционала плотности (*DFT*).

1960—1970 гг. — начало интенсивного внедрения вычислительных машин и квантово-химических программ для получения все более точных решений уравнения Шрёдингера для атомных и молекулярных систем.

1962 г. — создан первый фонд обмена квантово-химическими программами (*Quantum Chemistry Program Exchange*), способствовавший их распространению.

Р. Хоффман вводит в широкую практику квантово-химические расчеты молекул расширенным методом Хюккеля.

1964 г. — П. Хоэнберг и В. Кон формулируют и доказывают теорему о том, что энергия, волновая функция и все другие молекулярные электронные свойства однозначно определяются ее электронной плотностью.

Дж. Попл и сотр. разрабатывают серию полуэмпирических квантово-химических методов, основанных на приближении нулевого дифференциального перекрывания.

1965 г. — В. Кон и Л. Шэм предлагают практический метод нахождения электронной плотности и энергии системы через электронную плотность, ставший вычислительной основой метода функционала плотности.

1970—1980 гг. — квантово-химические методы в полуэмпирических вариантах теории начинают широко и успешно использоваться для расчета и объяснения свойств разнообразных органических и неорганических молекул, а также протекания различных химических реакций.

1980—2000 гг. — период интенсивного развития вычислительной техники и широкого внедрения персональных компьютеров в практику квантово-химических расчетов. Разрабатываются эффективные алгоритмы их реализации. Это способствует резкому расширению круга пользователей квантово-химическими программами и объектов их приложения. Квантово-химические методы начинают применяться для решения проблем промышленной химии: активности, селективности и стабильности катализаторов на основе *d*-элементов, для объяснения и предсказания свойств биомолекул, материалов, путей химических реакций, характера влияния растворителя на скорости и пути реакций, строения и свойств фармацевтических препаратов и др.

2000 г. — н.в. — современный период, характеризующийся широким распространением высокосервисных квантово-химических программ; наличием многочисленных публикаций по их практическому использованию; признанием среди химиков практически любой специализации значительных успехов и возможностей методов квантовой химии в решении их задач. Квантово-химическое моделирование используется самой разнообразной аудиторией — студентами, преподавателями, научными работниками и целыми творческими коллективами; материальной базой служит разнообразная вычислительная техника — персональные компьютеры, кластеры компьютеров, суперкомпьютеры. Квантово-химическая теория и эксперимент, взаимно дополняя и корректируя друг друга, способствуют существенному ускорению и глубине исследований в химии, биологии, физике, материаловедении и других направлениях естествознания. Круг изучаемых квантовой химией объектов быстро расширяется. Основное внимание при этом

сосредоточено на точных расчетах разнообразных свойств небольших молекулярных систем; рассмотрении наноразмерных частиц — кластеров, макромолекул, фрагментов кристаллических решеток, межмолекулярных взаимодействий и конденсированного состояния вещества, изучении и прогнозировании свойств химического вещества, реакционной способности соединений.

Атомные единицы измерения

В квантовой механике и квантовой теории удобно использовать *атомную систему единиц*. В данной системе многие уравнения квантовой механики выглядят значительно проще, что уменьшает вероятность возникновения ошибок при записях формул и объем вычислений по ним. Результаты расчетов при этом не зависят от изменения постоянно уточняемых фундаментальных постоянных, что имеет место при использовании других систем измерения. Например, в атомной системе единиц энергия кулоновского взаимодействия в вакууме двух точечных зарядов q_1 и q_2 , находящихся на расстоянии r_{12} друг от друга, записывается без указания диэлектрической проницаемости вакуума (ϵ_0) и имеет следующий вид: $E = \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$, в то время как в СИ закон

Кулона запишется $E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$.

В атомной системе единиц (обозначаемой «а.е.») основными считаются следующие величины:

$m_0 = 1$ а.е. массы, $e = 1$ а.е. заряда,

$\hbar = 1$ а.е. кванта действия, $4\pi\epsilon_0 = 1$ а.е.,

где m_0 — масса покоя электрона (в СИ равна $9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг);

e — абсолютная величина заряда электрона ($1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл);

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ — квант действия, или постоянная Планка

($1,05459 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);

ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума

($8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²Н⁻¹м⁻²).

На их основе получаются следующие значения основных физических величин:

1 а.е. длины a_0 (бор), равная $5,2918 \cdot 10^{-11}$ м, или 52,918 пм, или 0,52918 А; по физическому смыслу 1 а.е. длины пред-

ставляет собой среднее расстояние от ядра $1s$ -электрона атома водорода;

1 а.е. времени t , равная $2,4189 \cdot 10^{-17}$ с; представляет собой время, за которое $1s$ -электрон атома водорода «перемещается» на расстояние в один «бор»;

1 а.е. скорости v , равная $2,1877 \cdot 10^6$ м/с; представляет собой «среднюю скорость» движения $1s$ -электрона атома водорода; скорость света $c = 137$ а.е.;

1 а.е. энергии E_0 (хартри), равная $4,3598 \cdot 10^{-18}$ Дж; по физическому смыслу представляет собой удвоенную энергию ионизации атома водорода. Часто энергию относят к одному моль вещества, умножая ее значение на постоянную Авогадро, или используют внесистемные единицы измерения: $1 \text{ а.е. энергии} = 2625,5 \text{ кДж/моль} = 627,51 \text{ ккал/моль} = 27,2116 \text{ эВ} = 219474,6 \text{ см}^{-1}$;

1 а.е. дипольного момента μ_0 (бор·электрон), равная $2,541765 \text{ Д (дебай)}$.

Для удобства обозначения вышеперечисленных величин наряду с другими, можно найти в разделе «Основные обозначения».

Объекты квантовой механики и квантовой химии

Квантовая механика и квантовая химия изучают строение и движение микрочастиц, а также их взаимодействие между собой и с внешними полями. Данные науки охватывают явления и процессы, отличающиеся по энергии на 15 порядков (табл. 1), что указывает на универсальность их применения. Для химии важно, что их объектами являются все формы состояния вещества и в первую очередь малые (включающие до 10 атомов), средние (10–100) и большие (более 100) изолированные молекулы, как реально существующие, так и неустойчивые или экспериментально не определенные, а также лабильные комплексы, интермедиаты, переходные состояния, кластеры, ионы. Важным объектом являются свойства макромолекул и полимеров, кристаллических и аморфных тел и процессы с их участием: катализ, сверхпроводимость и др. Основным объектом квантовой химии является реакционная способность атомно-молекулярных систем.

Таблица 1

Энергии процессов и явлений, изучаемых квантовой теорией

E , а.е.	Процесс, явление или область спектра и пояснения
10^4	Аннигиляция элементарных частиц
10^2	Радиоактивный распад ядер. Переходы между энергетическими уровнями ядер могут сопровождаться излучением γ -кванта. Распределение электронной плотности в молекуле оказывает влияние на состояние заряженных частиц в атомном ядре и вызывает небольшое изменение энергии γ -кванта. Данный эффект используется в γ -резонансной (мессбауэровской) спектроскопии, различающей очень малые (на $\sim 10^{-10}\%$) изменения энергии γ -квантов, для анализа изменения окружения данного ядра в различных молекулах
$1-10^2$	Рентгеновское излучение. Обусловлено ионизацией атомов или молекул. Изучается рентгеновской и рентгено-электронной спектроскопией
$0,3-1$	Фотоионизация атомов, молекул, поверхности твердых тел. Изучается методом фотоэлектронной спектроскопии в диапазоне энергий 8–27 эВ
$0,01-1$	Энергетические эффекты при осуществлении химических реакций. Тепловые эффекты химических реакций, энергии активации реакций, энергии комплексообразования и межмолекулярных взаимодействий
$0,01-0,1$	Ближняя ультрафиолетовая и видимая области спектра. Ионизация, электронное возбуждение молекул, диссоциация молекул в интервале энергий 10^4-10^5 см $^{-1}$. Энергию кванта часто выражают через количество длин волн его, укладывающихся на отрезке в 1 см. Его называют, как волновое число, а измеряют в «обратных сантиметрах», см $^{-1}$. Изучается электронной спектроскопией
$10^{-3}-10^{-2}$	Инфракрасное излучение. Колебания ядер молекулы отвечают инфракрасному диапазону спектра и изучаются методами инфракрасной и рамановской спектроскопии в диапазоне энергий от 100 до 5000 см $^{-1}$
$10^{-6}-10^{-4}$	Микроволновое излучение. Энергии переходов между вращательными состояниями молекул. Взаимодействие спина электрона с моментом количества движения или с магнитным полем с энергиями от 0,1 до 10 см $^{-1}$. Изучается микроволновой спектроскопией

Окончание табл. 1

<i>E</i> , а.е.	Процесс, явление или область спектра и пояснения
Менее 10^{-4}	Радиочастотное излучение. Взаимодействие спинов ядер, электронов, взаимодействие вращательного и колебательного движения молекул и их взаимодействие с моментами ядер и электронов. Наряду с другими методами изучается спектроскопией ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса
Менее 10^{-10}	Ультразвуковое излучение. Ориентация молекул и их фрагментов в конденсированной фазе. Изучается методом ультразвуковой спектроскопии

РАЗДЕЛ I

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА



Глава 1

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ

В квантовой механике широко пользуются понятиями функции, функционала и оператора.

Функциями, как хорошо известно, называются правила, которые каким-то одним числам ставят в соответствие другие числа. Например, если мы имеем правило, определяющее среднее расстояние между электроном и ядром водородоподобного атома

$$\bar{r} = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right),$$

то согласно ему каждому значению n , l и Z отвечает некоторое значение функции \bar{r} . Для другой функции, определяющей энергию электрона водородоподобного атома, будет другое правило, устанавливающее зависимость получаемых численных значений энергии от параметров n и Z :

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2.$$

Функционалом называют правила, ставящие числа в соответствие некоторой функции. Рассмотрим определенный интеграл

$$E_c = \int_0^{\infty} \rho(r) \cdot U[\rho(r)] \cdot dr,$$

позволяющий найти значение некоторой энергии корреляции электронов E_c в зависимости от распределения их электронной плотности $\rho(r)$. Обычно можно определить функцию $\rho(r)$, однако функция $U[\rho(r)]$ неизвестна. Предполагая различные виды функции $U[\rho(r)]$, можно найти различные значения энергии E_c . В данном случае определенный интеграл является функционалом.

Операторам же уделим несколько больше внимания.

1.1. Операторы и их свойства

В квантовой механике физическим величинам соответствуют операторы.

Оператором A называется правило, согласно которому каждой функции f или набору функций некоторого класса ставится в соответствие другая функция $\varphi = Af$ или новый набор функций.

Операторы часто обозначают какой-либо буквой полужирным шрифтом или буквой с «крышечкой», например \mathbf{A} или \hat{N} .

Операторами могут быть отдельные математические функции, предписания очередности и характера применения таких функций, таблицы чисел или математических выражений и др. В квантовой механике наиболее часто используются операторы в виде отдельных математических функций и квадратных матриц. Матричное представление операторов применяется при обращении с наборами математических функций.

Когда задают оператор, указывают функции, на которые он действует. Говорят, что *оператор определен на некотором классе функций, своем для каждого оператора*. Так, оператор $A = \frac{\partial}{\partial x}$ определен на классе дифференцируемых функций, а матричному оператору

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1n} & \dots & M_{1q} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2n} & \dots & M_{2q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{n1} & M_{n2} & \dots & M_{nn} & \dots & M_{nq} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{q1} & M_{q2} & \dots & M_{qn} & \dots & M_{qq} \end{pmatrix} \equiv \|\mathbf{M}_{mn}\|$$

соответствует набор функций, определяемых граничными условиями задачи и решением операторного уравнения. При этом набор функций Ψ , на который действует матричный оператор, располагается в виде столбца той же самой размерности, что и оператор:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_q \end{pmatrix}.$$

Результатом действия матричного оператора на такую функцию, являющуюся вектор-столбцом, будет новая функция вектор-столбец:

$$M\Psi = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1n} & \dots & M_{1q} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2n} & \dots & M_{2q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{n1} & M_{n2} & \dots & M_{nn} & \dots & M_{nq} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{q1} & M_{q2} & \dots & M_{qn} & \dots & M_{qq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_n \\ \dots \\ \psi_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \dots \\ \phi_n \\ \dots \\ \phi_q \end{pmatrix} = \Phi,$$

где $\phi_i = \sum_n M_{in} \psi_n$.

Оператор считается *заданным*, если указано не только правило преобразования одной функции в другую, но и то множество функций, на которое действует оператор. Это множество функций называется *областью определения* оператора.

Существует *единичный оператор* E , который любую функцию оставляет неизменной, т.е.

$$E\Psi = \Psi.$$

Единичному оператору соответствует *единичная матрица* — диагональная матрица с матричными диагональными элементами, равными единице,

$$E = \|\delta_{mn}\| \text{ при } \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n, \\ 0, & m \neq n. \end{cases}$$

Величина δ_{mn} называется *символом Кронекера*.

Диагональная матрица соответствует такому оператору, который умножает каждую функцию вектор-столбца функций на значение диагонального элемента:

$$D\Psi = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & D_{22} & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & D_{nn} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & D_{qq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_n \\ \dots \\ \psi_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11}\psi_1 \\ D_{22}\psi_2 \\ \dots \\ D_{nn}\psi_n \\ \dots \\ D_{qq}\psi_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \dots \\ \phi_n \\ \dots \\ \phi_q \end{pmatrix} = \Phi.$$

Таким образом, диагональная форма матричного оператора отвечает при его применении растяжению или сжатию координатных осей многомерного пространства размерности q .

Функции могут включать различные переменные, в том числе и комплексные. Поэтому существуют и операторы, содержащие функции комплексного переменного. *Комплексно-сопряженным* оператору A называется такой оператор A^* , во всех математических выражениях которого знаки перед мнимой единицей изменены на противоположные. Так, комплексно-сопряженным оператору $A = i \frac{\partial}{\partial z}$ является оператор $A^* = -i \frac{\partial}{\partial \bar{z}}$. Матрицей оператора A^* , комплексно-сопряженной с матрицей оператора A , называется такая матрица, элементы которой комплексно сопряжены с элементами A , т.е.

$$A^* = \|A_{mn}^*\|.$$

Существуют операторы, которым отвечают матрицы со специальными свойствами симметрии. *Транспонированной матрицей* M' называется матрица, полученная взаимной заменой строк и столбцов в исходной матрице M :

$$M' = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{21} & \dots & M_{n1} & \dots & M_{q1} \\ M_{12} & M_{22} & \dots & M_{n2} & \dots & M_{q2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1n} & M_{2n} & \dots & M_{nn} & \dots & M_{qn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1q} & M_{2q} & \dots & M_{nq} & \dots & M_{qq} \end{pmatrix} = (\|M_{mn}\|)' = \|M_{nm}\|.$$

Если транспонировать комплексно-сопряженную матрицу, то получающаяся матрица называется *самосопряженной*, или *эрмитовой*:

$$\mathbf{M}^{\otimes} = \begin{pmatrix} M_{11}^* & M_{21}^* & \dots & M_{n1}^* & \dots & M_{q1}^* \\ M_{12}^* & M_{22}^* & \dots & M_{n2}^* & \dots & M_{q2}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1n}^* & M_{2n}^* & \dots & M_{nn}^* & \dots & M_{qn}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1q}^* & M_{2q}^* & \dots & M_{nq}^* & \dots & M_{qq}^* \end{pmatrix} = \|\mathbf{M}_{mn}^{\otimes}\| = \left((\|\mathbf{M}_{mn}\|)^* \right)' = \|\mathbf{M}_{nm}^*\|.$$

Если оператор эрмитов, то $\mathbf{M}^{\otimes} = \mathbf{M}$, т.е. матрица совпадает со своей самосопряженной матрицей. Диагональные элементы такой матрицы всегда вещественны. Если же все матричные элементы эрмитовой матрицы вещественны, то она должна быть симметричной, т.е. справедливо следующее равенство: $M_{mn}^{\otimes} = M_{nm}^{\otimes}$.

Две матрицы равны друг другу, если попарно равны все их матричные элементы, находящиеся в той же строке и том же столбце.

Над операторами осуществляют действия подобно действиям над функциями. Умножение оператора на число не зависит от порядка действия. Умножить матрицу оператора \mathbf{A} на число c — умножить на c каждый из ее элементов:

$$c\mathbf{A} = \mathbf{A}c = \|cA_{mn}\|.$$

Если имеются операторы \mathbf{A} и \mathbf{B} , то их произведение \mathbf{AB} означает, что сначала на функцию f действует оператор \mathbf{B} , образуя новую функцию ϕ , на которую затем действует оператор \mathbf{A} :

$$\mathbf{AB}f = \mathbf{A}\phi = \chi.$$

В итоге получается функция χ .

Матричные элементы произведения операторов, например $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$, находятся в соответствии с правилом умножения матриц:

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}.$$

Эрмитова матрица произведения тогда вычисляется по формуле

$$\mathbf{C}^{\otimes} = (\mathbf{AB})^{\otimes} = \mathbf{B}^{\otimes} \mathbf{A}^{\otimes}.$$

Произведение n одинаковых операторов A есть

$$A^n = AA \dots A.$$

Сумма или разность операторов A и B означает, что

$$(A \pm B)f(x) = Af(x) \pm Bf(x).$$

Если два оператора A и B имеют одну и ту же область определения и одинаковым образом действуют на функцию, т.е. переводят ее в одну и ту же функцию, то это выражают равенством

$$A = B \text{ или } A - B = 0.$$

Разность

$$AB - BA = \{A, B\}$$

называется *коммутатором операторов* A и B . Если коммутатор операторов равен нулю, то такие операторы называются *коммутирующими*, если не равен нулю, то — *некоммутирующими*.

Свойство *линейности* оператора A означает, что

$$A(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 A f_1 + c_2 A f_2,$$

где c_1 и c_2 — постоянные; f_1 и f_2 — любые функции, на которых определен оператор A .

Операторы могут иметь векторный характер, их называют *векторными операторами*. К ним относится оператор *набла*, обозначаемый символом ∇ :

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z},$$

где i, j, k — единичные векторы, направленные вдоль осей декартовой системы координат.

Действие ∇ на функцию $f(x, y, z)$ выражается формулой

$$\nabla f = i \frac{\partial f}{\partial x} + j \frac{\partial f}{\partial y} + k \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Произведение двух векторных операторов строится как скалярное произведение векторов. Скалярное произведение векторов, как известно, есть сумма произведений компонент векторов. Тогда, например, оператор ∇^2 есть

$$\nabla^2 = \nabla \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

1.2. Самосопряженные операторы

Выше уже говорилось об эрмитовых операторах и матрицах. Такие операторы обладают важными для квантовой механики свойствами, поэтому остановимся на них несколько подробнее. Вообще, *самосопряженным* (или *эрмитовым*) называется оператор L , для которого в базисе функций f_1 и f_2 , зависящих от переменных τ , выполняется равенство

$$\int f_1^* L f_2 d\tau = \int f_2 L^* f_1^* d\tau,$$

где знак « \cdot » указывает на комплексную сопряженность функции или оператора.

В квантовой механике используют операторы, обладающие не только свойством эрмитовости, но и к тому же такие операторы L , которые оставляют функцию f неизменной с точностью до постоянного множителя. Действие такого оператора на функцию и его результат можно записать в виде равенства, называемого *операторным уравнением*

$$L f = L f, \quad (1.1)$$

где L — постоянная, зависящая от вида оператора L и от функции f .

На функции обычно накладываются *граничные условия* — требования к значению или виду функции в некоторых точках пространства. Кроме того, функции должны отвечать так называемым стандартным условиям. Под *стандартными условиями* понимают совокупность требований *конечности* (не обращается в бесконечность ни в одной точке пространства), *непрерывности* (существует в любой его точке) и *однозначности* (в каждой точке пространства имеет только одно значение). Кроме этого обычно функция должна быть *гладкой* (всегда имеет первую и вторую производные по координатам пространства) и *квадратично-интегрируемой*, т.е. интеграл

$$\int f^* f d\tau$$

должен существовать и иметь конечное значение.

Конкретные значения L (например, $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$), при которых уравнение (1.1) имеет нетривиальные решения, называются *собственными значениями оператора* L . Набор собственных значений называется *спектром собственных значений*. Каждому собственному значению L_i соответствует

определенное решение f , которое называется *собственной функцией*. В этом случае говорят, что собственная функция f принадлежит собственному значению L . Собственной функцией единичного оператора является любая функция.

Свойства собственных значений и собственных функций операторов определены в следующих теоремах.

Теорема о собственных значениях. Если оператор L самосопряженный, то его собственные значения вещественны.

Возможны случаи, когда все собственные значения не совпадают, т.е. $L_1 \neq L_2 \neq \dots \neq L_N$. В этом случае каждой собственной функции φ_m соответствует свое, отличающееся от других собственное значение. Такие функции называют *невырожденными*.

Теорема о невырожденных собственных функциях. Собственные функции f_n и f_m самосопряженного оператора L , принадлежащие разным собственным значениям L_n и L_m , ортогональны между собой, т.е.

$$\int f_m^* f_n d\tau = 0.$$

Возможны случаи, когда собственные значения совпадают, т.е., например, $L_{m+1} = L_{m+2} = \dots = L_{m+s}$, так что разные собственные функции $\varphi_{m+1}, \varphi_{m+2}, \dots, \varphi_{m+s}$ принадлежат одинаковым собственным значениям. В этом случае говорят, что имеет место *вырождение*. К вырожденным функциям теорема о собственных функциях неприменима, так как ее доказательство основано на предположении о неравенстве нулю разности $L_n - L_m$. Поэтому *вырожденные функции, вообще говоря, неортогональны*.

Теорема о вырожденных собственных функциях. Если несколько собственных функций принадлежат одинаковым собственным значениям, то любая линейная комбинация из этих функций является решением того же операторного уравнения и с тем же собственным значением. Благодаря данной теореме из вырожденных функций всегда можно построить столько же новых линейно-независимых функций, являющихся линейными комбинациями вырожденных функций, причем взаимно ортогональных.

Нормирование собственной функции. В случае дискретного спектра интеграл

$$\int f_m^* f_n d\tau = \int |f_m|^2 d\tau = S_{mm}$$

конечен. Если вместо функции f_m возьмем функцию

$$\varphi_m = \frac{f_m}{\sqrt{S_{mm}}},$$

то

$$\int |\varphi_m|^2 d\tau = 1.$$

Замена функции f_m на функцию φ_m таким способом называется *нормированием функции f_m* . Коэффициент $\frac{1}{\sqrt{S_{mm}}}$ называется *коэффициентом нормировки*. Функция φ_m называется *нормированной*.

Условия ортогональности и нормированности функций объединяют равенством

$$\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = \delta_{mn}. \quad (1.2)$$

На основании последних двух теорем о собственных функциях собственные функции дискретного спектра операторного уравнения всегда можно считать ортонормированными.

Полная система собственных функций. Полной системой собственных функций операторного уравнения называется такой набор функций, с помощью которого можно представить любую другую функцию, определенную в той же области значений переменных.

Теоремы о системе функций и операторах. Данные две теоремы значительно упрощают нахождение собственных функций некоторых операторов, если известны функции другого оператора.

Если два оператора L и M имеют общую полную систему собственных функций, то они коммутируют.

Если два оператора L и M коммутируют, то они имеют общие собственные функции.

Собственные функции одного из таких операторов можно использовать для другого оператора.

Теорема о системе функций операторного уравнения. Система собственных функций операторного уравнения *полна*. Это значит, что любую функцию $F(\tau)$, определенную в той же области переменных и подчиненную тем же граничным условиям, что и собственные функции дискретного спектра f_m оператора L , можно представить в виде ряда из этих собственных функций

$$F(\tau) = \sum_m c_m f_m.$$

Говорят, что *функция F разлагается в ряд по собственным функциям оператора L .*

1.3. Матричные элементы операторов

Пусть некоторому линейному самосопряженному оператору L отвечают собственные значения L_μ и собственные функции ψ_μ . Тогда в силу теоремы о системе функций операторного уравнения любая другая функция ϕ_i может быть представлена в виде

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \psi_{\mu}. \quad (1.3)$$

При этом функция ϕ_i может быть охарактеризована набором коэффициентов $c_{i\mu}$. Поэтому в представлении собственных функций оператора L (в *L -представлении*) полный набор значений $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in}$ определяет функцию ϕ_i . Набор же собственных функций

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$$

оператора L , использованных для описания ϕ_i , называется *базисом представления*.

При нахождении коэффициентов разложения $c_{i\mu}$ обычно необходимы дополнительные уравнения их взаимосвязи. Эти уравнения вытекают из условий нормированности самой функции, ортогональности ее к другим функциям и ортонормированности базисных функций (1.2). Действительно, тогда следует, что

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}.$$

После подстановки и стандартных преобразований

$$\int \sum_{\mu} c_{i\mu}^* \psi_{\mu}^* \sum_{\nu} c_{j\nu} \psi_{\nu} d\tau = \sum_{\mu} c_{i\mu}^* \sum_{\nu} c_{j\nu} \int \psi_{\mu}^* \psi_{\nu} d\tau = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu}^* c_{j\nu} \delta_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

получаем условие ортонормировки функций

$$\sum_{\mu} c_{i\mu}^* c_{j\mu} = \delta_{ij}. \quad (1.4)$$

Рассмотрим другой оператор M , который некоторую функцию χ переводит в функцию ϕ :

$$\phi = M\chi. \quad (1.5)$$

Запишем функции ϕ и χ в L -представлении:

$$\phi = \sum_n b_n \psi_n, \quad \chi = \sum_n c_n \psi_n,$$

где n пробегает значения от 1 до некоторого конечного q

$$(n = 1, 2, \dots, q),$$

и подставим их в (1.5). Тогда

$$\sum_n b_n \psi_n = \mathbf{M} \sum_n c_n \psi_n$$

или с учетом линейности оператора \mathbf{M}

$$\sum_n b_n \psi_n = \sum_n c_n \mathbf{M} \psi_n.$$

Умножим слева получившееся равенство на ψ_m^*

$$\psi_m^* \sum_n b_n \psi_n = \psi_m^* \sum_n c_n \mathbf{M} \psi_n$$

и проинтегрируем по всем значениям переменных

$$\int \psi_m^* \sum_n b_n \psi_n d\tau = \int \psi_m^* \sum_n c_n \mathbf{M} \psi_n d\tau;$$

$$\sum_n b_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \sum_n c_n \int \psi_m^* \mathbf{M} \psi_n d\tau.$$

Принимая во внимание ортонормированность функций, получаем

$$b_m = \sum_n c_n \int \psi_m^* \mathbf{M} \psi_n d\tau$$

или, вводя обозначение

$$M_{mn} = \int \psi_m^* \mathbf{M} \psi_n d\tau,$$

имеем

$$b_m = \sum_n M_{mn} c_n. \quad (1.6)$$

Таким образом, набор коэффициентов M_{mn} позволяет перейти (в L -представлении) с помощью уравнения (1.6) от одной функции к другой. Поэтому набор всех величин M_{mn} является оператором \mathbf{M} в L -представлении и записывается в виде матрицы оператора

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1n} & \dots & M_{1q} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2n} & \dots & M_{2q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{m1} & M_{m2} & \dots & M_{mn} & \dots & M_{mq} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{q1} & M_{q2} & \dots & M_{qn} & \dots & M_{qq} \end{pmatrix}.$$

Элементы M_{mn} называются *матричными элементами оператора*.

Пусть имеется некоторый набор базисных функций оператора \mathbf{M} , удовлетворяющих уравнению

$$\mathbf{M}\phi_n = M_n^* \phi_n.$$

Умножим обе части уравнения на ϕ_m^* и проинтегрируем по всем значениям переменных

$$\int \phi_m^* \mathbf{M}\phi_n d\tau = \int \phi_m^* M_n^* \phi_n d\tau.$$

После введения принятых обозначений получаем диагональную матрицу оператора

$$M_{mn} = M_n^* \delta_{mn}.$$

Таким образом, для того чтобы найти собственные значения данного оператора, нужно матрицу оператора привести к диагональному виду.

Полученный результат находит отражение в существовании теорем о диагональных матрицах оператора.

Теоремы о диагональных матрицах оператора. В своем собственном представлении оператор диагонален, а его собственные значения находятся на главной диагонали. Если матрица оператора диагональна, то он задан в своем собственном представлении. Поэтому многие задачи квантовой механики и квантовой химии сводятся при своем решении к диагонализации матриц. В результате собственные значения оператора являются значениями диагональных элементов диагональной матрицы.

Поэтому процедура диагонализации матриц является неотъемлемой частью всех современных квантово-химических программ. С вычислительной точки зрения приведение матрицы к диагональному виду заключается в таком ортогональном преобразовании, что все недиагональные матричные элементы сводятся к пренебрежимо малым значениям

(«уничтожаются»), а диагональные, в общем, не исчезают и преобразуются в другие числа.

Сумма диагональных элементов матрицы называется ее *следом*. В теории представлений след матрицы называют *характером* матрицы. Характеры представлений широко используются в теории симметрии (см. параграф 16.2).

1.4. Матричная форма операторного уравнения

Рассмотрим операторное уравнение

$$\mathbf{L}\Psi = L\Psi. \quad (1.7)$$

Представим его собственную функцию в базисе N собственных функций ϕ_n другого оператора

$$\mathbf{M}\phi_n = M_n\phi_n$$

в виде линейной комбинации

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \phi_n. \quad (1.8)$$

Подставим (1.8) в (1.7) и получим

$$\mathbf{L} \sum_{n=1}^N c_n \phi_n = L \sum_{n=1}^N c_n \phi_n.$$

Умножая полученное равенство на ϕ_m^* и интегрируя по переменным τ , получаем

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N c_n \int \phi_m^* \mathbf{L} \phi_n d\tau &= \sum_{n=1}^N c_n \int \phi_m^* L \phi_n d\tau; \\ \sum_{n=1}^N L_{mn} c_n &= L c_m. \end{aligned} \quad (1.9)$$

В развернутом виде уравнения (1.9) имеют вид

$$(L_{11} - L)c_1 + L_{12}c_2 + \dots + L_{1n}c_n + \dots + L_{1N}c_N = 0;$$

$$L_{21}c_1 + (L_{22} - L)c_2 + \dots + L_{2n}c_n + \dots + L_{2N}c_N = 0;$$

.....

$$L_{N1}c_1 + L_{N2}c_2 + \dots + L_{Nn}c_n + \dots + (L_{NN} - L)c_N = 0$$

и представляют собой систему линейных однородных уравнений.

Полученная система уравнений имеет нетривиальные (т.е. отличные от нуля) решения, если детерминант из матричных элементов оператора равен нулю:

$$\begin{vmatrix} (L_{11} - L) & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots & L_{1N} \\ L_{21} & (L_{22} - L) & \dots & L_{2n} & \dots & L_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{N1} & L_{N2} & \dots & L_{Nn} & \dots & (L_{NN} - L) \end{vmatrix} = 0.$$

Данное уравнение называется *характеристическим* (или *вековым, секулярным*), а его *решения* — *характеристическими числами*, или *собственными значениями*, представляющими дискретный спектр L_r .

Подставляя каждое из полученных значений L_i в систему уравнений (1.9) с учетом условий нормировки и ортогональности (1.4), можно найти соответствующий набор коэффициентов

$$c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in}, \dots, c_{iN},$$

определяющих i -ю собственную функцию:

$$\psi_i = \sum_n c_{in} \phi_n.$$

Простые примеры составления характеристического уравнения и нахождения его решения см. в параграфе 13.4.

1.5. Символика Дирака

Разлагая произвольную функцию ϕ_i по базисным функциям ψ_μ некоторого оператора \mathbf{L} в соответствии (1.3), мы получаем ее L -представление. Таким образом, в зависимости от того, собственные функции какого оператора используются в качестве базисных, могут иметь место различные представления ϕ_i . В основном тексте настоящего пособия используются только не зависящие от времени операторы. Однако при этом временная зависимость переносится на волновые функции. Такое представление называется *представлением Шрёдингера*.

Можно использовать в качестве базисных собственные функции операторов, зависящих от времени. В этом случае волновые функции фиксируются в начальный момент и

явно не зависят от времени. Такое представление называется *представлением Гейзенберга*.

В отмеченных случаях слово *представление* характеризует также способ описания изменения состояния во времени. Вообще существует множество представлений. Можно, например, задать состояние системы в шрёдингеровском координатном представлении, шрёдингеровском импульсном представлении, шрёдингеровском энергетическом представлении. При этом используются волновые функции, зависящие от координат и времени, например $\psi_\mu(x, t)$, собственные функции оператора импульса $\psi_\mu(p, t)$, энергии $\psi_\mu(E, t)$. Важно, что полученные решения многих квантово-механических задач в одном представлении не могут быть использованы прямым образом в другом представлении. Для этого зачастую необходимы сложные преобразования.

Дирак предложил алгебраическую формулировку основных принципов квантовой механики, свободную от упомянутой выше трудности. При этом он ввел специальные обозначения математических объектов: векторов и операторных выражений. Его обозначения используются в ряде учебников, учебных пособий, руководств и многочисленных публикациях по квантовой теории. Поэтому кратко познакомимся с данными обозначениями.

Прежде всего были введены векторы, характеризующие состояния квантово-механической системы независимо от выбранного представления и названные *кет-векторами*. Каждый кет-вектор, являясь вектор-столбцом, характеризует n -е состояние системы ψ_n и обозначается правой частью скобок (происхождение названия от англ. «**bracket**» — скобка)

$$|n\rangle \text{ или } |\psi_n\rangle.$$

Число n называется индексом состояния.

Были введены как вектор-строки и *бра-векторы*, обозначаемые левой частью скобок (**bracket**)

$$\langle n| \text{ или } \langle \psi_n|,$$

которые являются транспонированными и сопряженными кет-векторам. Таким образом,

$$\langle n| = |n\rangle^{\otimes}.$$

В отечественной литературе кет- и бра-векторы называют также векторами и со-векторами соответственно. Выра-

жение, содержащее только правую \rangle или левую \langle скобку, называется *неполным скобочным выражением* и всегда означает соответственно кет- или бра-вектор.

Квантово-механический оператор \mathbf{L} действует на кет-вектор слева, а на бра-вектор — справа:

$$|m\rangle = \mathbf{L}|n\rangle;$$

$$\langle p| = \langle n|\mathbf{L}.$$

При этом получаются новые кет- и бра-векторы.

Если линейную комбинацию кет-векторов, например, записать в виде

$$|n\rangle = \sum_i c_i |n_i\rangle,$$

где c_i — коэффициенты, то для бра-векторов она включает их комплексно-сопряженные значения c_i^* :

$$\langle n| = \sum_i c_i^* \langle n_i|.$$

Внутреннее произведение, называемое также *скалярным произведением*, бра- и кет-векторов выглядит так:

$$\langle p||m\rangle.$$

Обычно его записывают в слегка упрощенном виде

$$\langle p|m\rangle$$

и называют *полным скобочным выражением*. Данное скобочное выражение как скалярное произведение векторов, осуществляемое умножением строки на столбец, всегда дает некоторое число. Для ортонормированных векторов оно, естественно, равно символу Кронекера

$$\langle p|m\rangle = \delta_{pm}.$$

Существует и *внешнее произведение*, в котором бра-вектор находится справа, а кет-вектор — слева

$$|m\rangle\langle p|.$$

Действуя таким произведением на произвольный кет-вектор $|q\rangle$, получаем

$$(|m\rangle\langle p|)|q\rangle = |m\rangle\langle p|q\rangle = a_q \cdot |m\rangle,$$

где a_q — некоторое число, определяемое вектором $|q\rangle$.

Поэтому внешнее произведение является оператором. Чисто математически оно является матричной формой оператора, так как умножение столбца на строку дает матрицу. В случае $m = p = n$ подобное произведение

$$\mathbf{P} = |n\rangle\langle n|$$

называется *проекционным оператором* на направление n . Действительно, после действия такого оператора на произвольный вектор $|q\rangle$ получаем его проекцию a_q на направление вдоль кет-вектора $|n\rangle$

$$|n\rangle\langle n|q\rangle = a_q \cdot |n\rangle.$$

Пусть для операторного уравнения на собственные значения и собственные векторы (1.1) в обозначениях Дирака

$$\mathbf{L}|n\rangle = L_n|n\rangle$$

имеем ортонормированный базис

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}.$$

Тогда можно ввести оператор, называемый *полным проектором*

$$\mathbf{P}_L = \sum_n |n\rangle\langle n|.$$

Полный проектор не изменяет базисные функции, так как

$$\mathbf{P}_L|m\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|m\rangle = \sum_n |n\rangle\delta_{nm} = |m\rangle.$$

Матричный элемент M_{mn} (подставляемый в выражение (1.6)) в обозначениях Дирака запишется компактно

$$M_{mn} = \langle m|\mathbf{M}|n\rangle.$$

Аналогичным образом можно получить выражения в обозначениях Дирака для многих конкретных квантовомеханических интегралов и величин.

Контрольные вопросы и задачи

1. Определите результат действия оператора $ABC - D^2$ на функцию $f = A \cos(xy)$, если $A = \frac{\partial}{\partial x}$, $B = (\dots)^2$, C – инверсия знака, $D = \int (\dots) dx$.

2. Коммутируют ли операторы A – возведение функции в целочисленную степень и B – взятие производной первого порядка от функций, определенных в классе тригонометрических функций?

3. Какие из операторов линейны:

$$Af = af, Bf = f^2, Cf = df/dx, Df = 1/f, Ef = \sqrt{f}, Gf = \exp(f)?$$

4. Докажите, что оператор $-i \frac{\partial}{\partial z}$ эрмитов для любых функций, исчезающих на границах интервала интегрирования. Для этого один из интегралов в условии эрмитовости оператора сведите к другому посредством интегрирования по частям.

5. Какие из операторов

$$\frac{\partial}{\partial x}; -i \frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial^2}{\partial x^2}; i \frac{\partial^2}{\partial x^2}; \frac{\partial^3}{\partial x^3}; i \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}; i \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i \frac{\partial}{\partial x}$$

являются эрмитовыми?

6. Дана матрица

$$\begin{pmatrix} 1 & ix + 1 & 2 - ix^2 \\ 1 - ix & 2 & 1 \\ 2 + ix^2 & -1 & 3 \end{pmatrix}.$$

Приведите транспонированную и комплексно-сопряженную матрицы к данной. Является ли она эрмитовой? Почему?

7. Найдите собственные значения операторов $i \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ и $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2i$, определенных в классе тригонометрических функций вида $A \sin(-ikx)$.

8. Докажите, что набор из четырех функций вида $A \sin(\pi n x / 4)$, где A – постоянный множитель, $n = 1, 2, 3$ или 4 , является базисным набором собственных функций оператора $L = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) - C$,

где C – постоянная. Запишите операторное уравнение $L\psi = L\psi$ в матричной форме.

9. Найдите собственное значение оператора $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - i \frac{\partial}{\partial x}$, если собственная функция $f = Ae^{ikx}$.

10. Эрмитов оператор представлен в матричной форме

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 4 \\ 0 & 6 & 0 \\ 4 & 0 & 8 \end{pmatrix}.$$

Диагонализацией его матрицы найдите собственные значения оператора. Затем, поочередно подставляя каждое из полученных собственных значений в операторное уравнение в матричной форме и решая получившуюся систему уравнений, найдите собственные векторы оператора. При этом учтите условия нормировки каждого собственного вектора и ортогональности собственных векторов между собой.

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ

2.1. Волновая функция

В квантовой механике любая i -я частица имеет четыре характеристики: x_i, y_i, z_i, s_i . Считается, что состояние системы из N частиц задано, если известна волновая функция

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2, \dots, x_N, y_N, z_N, s_N, t).$$

При этом говорят, что система находится в состоянии Ψ . В волновой функции Ψ координаты x_i, y_i, z_i, s_i и t являются независимыми переменными. Так, волновая функция 10-электронной системы молекулы воды содержит $4 \times 10 + 1 = 41$ переменную.

Возможная функция состояния системы (волновая функция) Ψ получается при решении дифференциального уравнения

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi, \quad (2.1)$$

где H — оператор Гамильтона.

Уравнение (2.1) известно как *временное уравнение Шрёдингера*.

Уравнение Шрёдингера обладает важным свойством: если функции Ψ_1 и Ψ_2 представляют собой его решения, то их линейная комбинация

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$$

также является решением.

2.2. Средние значения физических величин

Рассмотрим большое количество совершенно одинаковых систем из N микрочастиц, описываемых одной и той же волновой функцией Ψ . На основании многократных измерений *какой-либо динамической переменной L в этих системах можно определить ее среднее значение*. Тогда, поскольку каждое совершенно одинаковое состояние системы описывается одной и той же волновой функцией Ψ , *теоретически среднее значение L вычисляется по формуле*

$$\bar{L} = \frac{\int \Psi^* L \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau},$$

где L — оператор, соответствующий величине L .

Если оператор L самосопряженный, то среднее значение L вещественно, т.е. $(\bar{L})^* = \bar{L}$. Действительно, благодаря эрмитовости оператора L

$$(\bar{L})^* = \left(\frac{\int \Psi^* L \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \right)^* = \frac{\int \Psi L^* \Psi^* d\tau}{\int \Psi \Psi^* d\tau} = \frac{\int \Psi^* L \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \bar{L}.$$

Единственно возможными величинами, которые может иметь динамическая многомерная переменная L , являются собственные значения L уравнения

$$L\Psi = L\Psi.$$

Собственная функция Ψ , соответствующая собственному значению L , есть волновая функция частицы (системы частиц), описывающая такое ее состояние, в котором физическая характеристика L имеет вполне определенное значение.

Формула для средней величины L при использовании нормированной функции принимает вид

$$\bar{L} = \int \Psi^* L \Psi d\tau.$$

2.3. Статистический смысл и свойства волновой функции

В квантовой механике считается, что *результат отдельного измерения является принципиально случайным*: можно говорить лишь о *вероятности* получения определенного значения при измерении.

В соответствии с постулатом о средних значениях физических величин вычислим среднее значение координаты частицы x , описываемой *нормированной* волновой функцией $\Psi(x, y, z, s, t)$, в момент времени t . Координате частицы x , как будет пояснено ниже (см. параграф 2.5), отвечает такой оператор, который умножает волновую функцию на данную координату. Тогда среднее значение x -координаты определяется выражением

$$\bar{x} = \int \Psi^*(x, y, z, s, t) x \Psi(x, y, z, s, t) dx dy dz ds.$$

Поскольку спин частицы принимает дискретные значения (см. параграфы 2.5 и 6.1), то интегрирование по нему сводится к суммированию. Для единственной частицы имеется только одно слагаемое в сумме. Учтем это и несколько видоизменим выражение для среднего значения координаты, в итоге получаем

$$\bar{x} = \int x |\Psi(x, y, z, s, t)|^2 dx dy dz,$$

где

$$|\Psi(x, y, z, s, t)|^2 = \Psi^*(x, y, z, s, t) \Psi(x, y, z, s, t).$$

Оно похоже на выражение для среднего значения некоторой величины в теории вероятности; например, для одномерной задачи

$$\bar{x} = \int x f(x) dx,$$

где x — значения, которые может принимать случайная величина, а $f(x)$ — функция распределения вероятностей.

Поэтому, обобщая данный вывод на все переменные волновой функции частицы, заключаем, что $|\Psi(x, y, z, s, t)|^2 dx dy dz$ *есть вероятность* того, что в момент времени t частица имеет спин s и находится в области пространства, ограниченного координатами $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$.

Данное выражение называется *плотностью вероятности* обнаружить частицу с соответствующими координатами и спином.

Для *N одинаковых* (неразличимых, тождественных) частиц невозможно установить, какая из них конкретно характеризуется данными тремя пространственными координатами и спином. Поскольку для системы N тождественных частиц волновая функция зависит от $4N$ переменных и времени, то

$$|\Psi(x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_N, y_N, z_N, s_N; t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$$

есть вероятность того, что в момент времени t одна из частиц имеет координаты в пределах $x_1, x_1 + dx_1; y_1, y_1 + dy_1; z_1, z_1 + dz_1$ и спин, равный s_1 ; какая-то другая частица имеет координаты в пределах $x_2, x_2 + dx_2; y_2, y_2 + dy_2; z_2, z_2 + dz_2$ и спин s_2 ; и т.д.

Данное выражение является плотностью вероятности встретить частицы с соответствующими координатами и спинами.

Таким образом, координаты частиц(-ы) в принципе не могут быть указаны точно.

Экспериментальным подтверждением статистического характера движения микрочастиц может служить опыт Бибермана, Сушкина и Фабриканта по дифракции электронов (рис. 2.1).

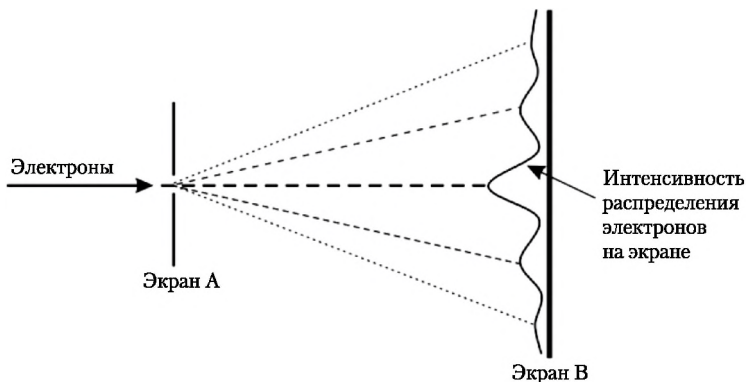


Рис. 2.1. Опыт по дифракции электронов

Проходя через малое отверстие в экране А по одному, каждый электрон оставляет точечный след в совершенно произвольных местах экрана В. При достаточно большом количестве прошедших через экран А электронов места их распределения на экране В (зоны) имеют вид концентрических колец повышенной и пониженной интенсивности нахождения электронов. Существуют зона максимальной интенсивности и зоны, в которые электроны не попадают вовсе. Таким образом возникает дифракционное распределение, подобное тому, какое характерно для волнового процесса, осуществляемого при прохождении через малое отверстие луча света.

Свойства функций операторного уравнения нами уже обсуждались (см. параграф 1.2). Подчеркнем лишь некоторые из них для волновой функции. Если $|\psi|^2 dV$ есть плотность вероятности, то величина $\sum_s \int |\psi|^2 dV$ должна рав-

няться *вероятности найти частицу* (или систему) *в любом месте пространства и с любым спином*. Эта величина для нормированной функции равна единице.

Вероятностный смысл волновой функции приводит к следующему ее свойству: *вероятность найти частицу в любом элементе объема не должна обращаться в бесконечность*.

Поскольку волновая функция полностью определяет состояние системы, она должна быть *однозначна*. Так как на волновых функциях определен оператор Гамильтона (см. параграф 2.5), который содержит двукратное дифференцирование, волновая функция ψ вместе со своей производной должна быть всюду *непрерывна и дифференцируема*.

Согласно принципу неразличимости частиц (см. гл. 6) система одинаковых частиц должна описываться волновой функцией с точностью до знака при обмене частиц местами и спинами. Поэтому такая волновая функция должна обладать свойством — изменять или не изменять знак при обмене частиц четырьмя координатами x, y, z, s .

2.4. Вычисление вероятностей результатов измерения

Пусть некоторая система описывается волновой функцией Ψ , не относящейся к собственным функциям оператора \mathbf{M} , для которого имеет место равенство

$$\mathbf{M}\Psi_n = M_n\Psi_n.$$

В силу полноты системы функций Ψ_n функцию Ψ можно разложить в ряд по функциям Ψ_n :

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n.$$

Комплексно-сопряженная функция Ψ^* может быть представлена аналогичным рядом

$$\Psi^* = \sum_m c_m^* \Psi_m^*.$$

Найдем теперь среднюю величину \overline{M} , считая, что функция Ψ нормирована (знак интеграла подразумевает и суммирование по спинам).

$$\begin{aligned}
\bar{M} &= \int \Psi^* \mathbf{M} \Psi d\tau = \int \sum_m c_m^* \Psi_m^* \mathbf{M} \sum_n c_n \Psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \Psi_m^* \mathbf{M} \Psi_n d\tau = \\
&= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \Psi_m^* M_n \Psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n M_n \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n M_n \delta_{mn} = \\
&= \sum_n c_n^* c_n M_n = \sum_n M_n |c_n|^2.
\end{aligned}$$

Итак,

$$\bar{M} = \sum_n M_n |c_n|^2.$$

Среднее значение величин M_n согласно теории вероятностей определяется по формуле

$$\bar{M} = \sum_n M_n \omega(M_n),$$

где $\omega(M_n)$ — вероятность появления величины M_n .

Сравнивая последние две формулы, можно заметить, что $|c_n|^2 = \omega(M_n)$. Таким образом, *вероятность того, что при измерении получится величина $M = M_n$, равна квадрату коэффициента c_n разложения волновой функции Ψ в ряд по собственным функциям оператора \mathbf{M} .*

2.5. Операторы физических величин

Пусть волновая функция зависит от пространственных координат частицы, ее спина и времени

$$\Psi(x, y, z, s, t).$$

Тогда можно найти вид операторов в координатном представлении исходя из того, что в квантовой механике *любой физической величине соответствует линейный самосопряженный оператор*.

Рассмотрим важнейшие из таких операторов.

Координаты x, y, z . Поскольку пространственные координаты частицы x, y, z являются независимыми переменными, отвечающие им операторы сводятся к самим координатам:

$$\mathbf{x} = x, \mathbf{y} = y, \mathbf{z} = z.$$

Операторные уравнения пространственных координат имеют вид

$$\mathbf{x}\Psi = x\Psi; \quad \mathbf{y}\Psi = y\Psi; \quad \mathbf{z}\Psi = z\Psi.$$

Рассматривая операторные уравнения пространственных координат, мы должны выбрать такие собственные функции, которые бы в правых частях данных уравнений умножались на постоянные величины: x_0 , y_0 и z_0 . Для любой *непрерывной* функции Ψ такое действие невозможно, так как соответствующие операторы умножают ее на переменные числа x , y и z . Поэтому собственными функциями данных операторов могут быть только такие, которые равны нулю повсюду, кроме выбранных точек x_0 , y_0 и z_0 . Такая функция, например, для оператора x может быть рассмотрена как предел функции с высотой D и шириной Δx , изображенной на рис. 2.2, при $\Delta x \rightarrow 0$.

Оказалось, что такую функцию удобно математически использовать, если ее нормировать с помощью интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi dx = 1.$$

Тогда для функции, определенной на рис. 2.2, получаем

$$\int_{x_0 - \frac{\Delta x}{2}}^{x_0 + \frac{\Delta x}{2}} \Psi dx = D \cdot \Delta x = 1.$$

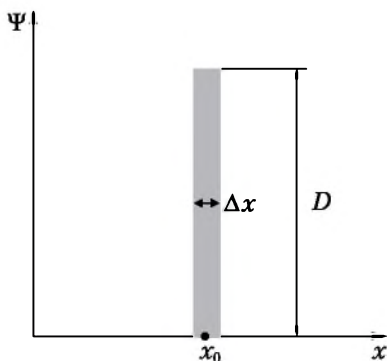


Рис. 2.2. К определению собственной функции оператора координаты x

Откуда следует, что

$$D = \frac{1}{\Delta x}.$$

Поэтому собственная функция координаты равна нулю везде, кроме одной точки. В этой точке она стремится к бесконечности, но так, что ее интеграл на участке $\left(x_0 - \frac{\Delta x}{2}; x_0 + \frac{\Delta x}{2}\right)$ равен единице. Такую функцию Дирак назвал *дельта-функцией*, обозначается она через $\delta(x - x_0)$.

Таким образом, собственной функцией оператора координаты является δ -функция. Поэтому операторные уравнения для пространственных координат можно записать в следующем виде:

$$x\delta(x-x_0)=x_0\delta(x-x_0), \quad y\delta(y-y_0)=y_0\delta(y-y_0),$$

$$z\delta(z-z_0)=z_0\delta(z-z_0).$$

Функция от пространственных координат x, y, z . Оператор функции от координат $f(x, y, z)$ есть математическое выражение функции $f(x, y, z)$:

$$f(x, y, z) = f(x, y, z).$$

Его действие сводится к умножению волновой функции на математическое выражение функции оператора:

$$f(x, y, z)\Psi = f(x, y, z)\Psi.$$

Спектр собственных значений оператора функции координат зависит от ее конкретного вида.

Проекция импульса на ось (например, x) p_x . Оператор проекции импульса p_x есть

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

где i — мнимая единица ($i^2 = -1$).

В атомных единицах

$$p_x = -i \frac{\partial}{\partial x}.$$

Далее все выражения, если это не оговорено специально, приводятся в атомных единицах.

Операторное уравнение для проекции импульса на ось x имеет вид

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi.$$

Его решением является функция

$$\Psi_{p_x}(x) = A \exp(ip_x x),$$

где A — постоянная.

Собственными значениями p_x могут быть любые действительные числа

$$-\infty < p_x < \infty.$$

Вектор импульса p . Оператор вектора импульса есть

$$\mathbf{p} = -i \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i \nabla.$$

Операторное уравнение для импульса

$$-i\nabla\Psi(x, y, z) = \mathbf{p}\Psi(x, y, z)$$

в развернутом виде является векторной суммой вкладов по осям координат:

$$-i\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\Psi}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\Psi}{\partial z}\mathbf{k}\right) = p_x\Psi\mathbf{i} + p_y\Psi\mathbf{j} + p_z\Psi\mathbf{k}.$$

Поэтому собственная функция оператора импульса является произведением собственных функций проекций импульса на оси координат и имеет вид

$$\Psi_p(x, y, z) = A \exp[i(p_x x + p_y y + p_z z)]$$

или в векторной форме

$$\Psi_p(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}),$$

где радиус-вектор частицы $\mathbf{r} = ix + jy + kz$.

Волновая функция импульса называется *волной де Бройля*.

Функция от вектора импульса $f(\mathbf{p})$. Оператор функции от вектора импульса есть математическое выражение функции $f(\mathbf{p})$, в которой импульс \mathbf{p} заменен оператором \mathbf{p} .

Его действие сводится к преобразованию волновой функции математическим выражением функции оператора импульса:

$$f(\mathbf{p})\Psi = f(\mathbf{p})\Psi.$$

Спектр собственных значений и вид собственных функций оператора функции от вектора импульса зависят от конкретного вида $f(\mathbf{p})$.

В ряде случаев требуется получить операторы других физических величин, не определенных выше. Для этого существует *принцип соответствия*, заключающийся в том, что *между операторами во многих случаях сохраняются те же соотношения, какие имеют место между динамическими величинами в классической механике*.

Получим с помощью принципа соответствия, например, оператор кинетической энергии.

Кинетическая энергия T . Кинетическую энергию частицы с массой m в классической механике можно рассчитать по формуле $T = p^2/(2m)$, используя значение импульса p частицы. На основании принципа соответствия тогда кинетической энергии соответствует оператор

$$\mathbf{T} = \frac{(-i\nabla)^2}{2m} = \frac{-\nabla^2}{2m}.$$

В декартовых координатах

$$\mathbf{T} = -\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right),$$

$$\mathbf{T} = -\frac{\nabla^2}{2m} = -\frac{\Delta}{2m},$$

где Δ — оператор Лапласа:

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Операторное уравнение для кинетической энергии

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi = T \Psi \text{ или } -\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = T \Psi$$

включает двукратное дифференцирование волновой функции. Очевидно, что условию на собственные значения, когда оператор оставляет волновую функцию неизменной с точностью до постоянной, отвечают, например, тригонометрические функции \sin и \cos и экспоненциальная функция. Нами уже была получена волновая функция экспоненциального вида — волна де Бройля. Исследуем возможность ее использования в качестве собственной функции оператора кинетической энергии. Для этого подставим выражение для волны де Бройля в операторное уравнение кинетической энергии

$$-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) A e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)} = T A e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)}$$

и решим его

$$-\frac{1}{2m} [(ip_x)^2 + (ip_y)^2 + (ip_z)^2] e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)} = T e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)},$$

$$T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}.$$

Таким образом, спектр собственных значений оператора кинетической энергии — непрерывный ряд действительных чисел. Волновая функция оператора импульса является

собственной функцией и оператора кинетической энергии. Однако, поскольку выражение для собственных значений оператора \mathbf{T} включает значения импульса в квадрате, операторному уравнению удовлетворяют две функции, отличающиеся направлением импульса. Поэтому собственные функции оператора \mathbf{T} вырождены: импульсам \mathbf{p} и $-\mathbf{p}$ соответствуют разные функции

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}) \text{ и } \Psi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = A \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r}).$$

Согласно теореме о вырожденных собственных функциях линейная комбинация их вида

$$\Psi_T = c_1 \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) + c_2 \Psi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r})$$

(где c_1 и c_2 — коэффициенты) также является собственной функцией оператора кинетической энергии, отвечающей одному и тому же собственному значению $\frac{p^2}{2m}$.

Одной из важных задач квантовой механики является расчет электронной структуры атома. Электроны в атоме находятся в так называемом *центральной поле*, действие которого зависит только от расстояния до центра — ядра с зарядом Z . Если начало координат поместить в центр поля, то расстояние электрона до центра определяется по формуле $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, а его потенциальная энергия равна $U = -\frac{Z}{r}$. В этом случае удобно воспользоваться сферической системой координат, задаваемой величинами r , θ и φ . Пределы изменения сферических координат следующие:

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Переход от декартовых координат к сферическим математически выражается равенствами, вытекающими из рис. 2.3:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \\ z = r \cos \theta.$$

Можно показать, что элементарный объем имеет вид

$$dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

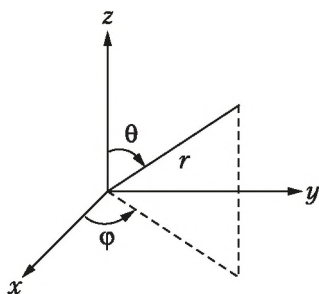


Рис. 2.3. Декартова и сферическая системы координат

Замена декартовой системы координат сферической в выражении для оператора кинетической энергии $\mathbf{T} = \frac{-\nabla^2}{2m}$ дает следующее выражение:

$$\mathbf{T} = -\frac{1}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\nabla_{\theta, \varphi}^2}{r^2} \right],$$

где

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Данной формой оператора кинетической энергии удобно пользоваться при решении задач о движении электрона в центральном поле.

Момент импульса. В классической механике момент импульса определяется векторным произведением

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \text{ где } \mathbf{p} = m\mathbf{v}.$$

В проекциях на оси координат момент импульса имеет вид

$$M_x = yp_z - zp_y; \quad M_y = zp_x - xp_z; \quad M_z = xp_y - yp_x.$$

Операторы, соответствующие приведенным величинам, имеют следующий вид:

$$\mathbf{M}_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad \mathbf{M}_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad \mathbf{M}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Прямой подстановкой можно получить выражения для операторов проекций момента импульса на оси декартовых координат в сферических координатах. Они имеют вид

$$\mathbf{M}_x = -i \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right);$$

$$\mathbf{M}_y = -i \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right);$$

$$\mathbf{M}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Операторное уравнение для проекции момента импульса \mathbf{M}_z

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} = M_z \Psi$$

по форме совпадает с уравнением для проекции импульса на одну из координатных осей. Решению его также удовлетворяет функция аналогичного вида

$$\Psi_m(\phi) = A e^{im\phi},$$

при этом собственными значениями оператора M_z являются целые числа

$$M_z = m, \text{ где } m = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$$

Квадрат момента импульса. В классической механике квадрат момента импульса определяется через его составляющие проекции по формуле $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$. Поэтому соответствующий ему оператор имеет вид

$$\mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2$$

или

$$\mathbf{M}^2 = - \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right].$$

Для операторов момента импульса справедливы следующие коммутационные соотношения:

$$\mathbf{M}_x \mathbf{M}_y - \mathbf{M}_y \mathbf{M}_x = i \mathbf{M}_z; \quad \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{M}_y = i \mathbf{M}_x;$$

$$\mathbf{M}_z \mathbf{M}_x - \mathbf{M}_x \mathbf{M}_z = i \mathbf{M}_y; \quad (2.2)$$

$$\mathbf{M}_x \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{M}_x = 0; \quad \mathbf{M}_y \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{M}_y = 0; \quad \mathbf{M}_z \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{M}_z = 0.$$

Можно показать, что в сферических координатах

$$\mathbf{M}^2 = -\nabla_{\theta, \phi}^2.$$

Из сравнения этого оператора с оператором кинетической энергии в сферических координатах очевидно, что кинетическая энергия с увеличением квадрата момента импульса частицы увеличивается:

$$T = -\frac{1}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{M}^2}{2mr^2}.$$

Операторное уравнение для квадрата момента импульса

$$\mathbf{M}^2\Psi = M^2\Psi$$

имеет явный вид

$$-\nabla_{\theta,\varphi}^2\Psi(\theta,\varphi) = M^2\Psi(\theta,\varphi).$$

Или более подробно

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} + (M^2)\Psi = 0.$$

Решение данного уравнения существует при $M^2 = l(l+1)$, где l — орбитальное квантовое число, принимающее значения $l = 0, 1, 2, \dots$.

При этом собственные функции оператора \mathbf{M}^2 имеют вид

$$\Psi_{lm}(\theta, \varphi) = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\varphi).$$

Обозначив $\cos\theta$ через ξ , имеем

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi);$$

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} [(\xi^2 - 1)^l],$$

где магнитное квантовое число принимает значения $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ при $l = 0, 1, 2, \dots$; $|m|$ — абсолютное значение m , а коэффициент нормировки

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}.$$

Функции $\Psi_{lm}(\theta, \varphi)$ называются сферическими функциями и обозначаются через $Y_{lm}(\theta, \varphi)$; функции $P_l(\cos\theta)$ называются полиномами Лежандра.

Таким образом, спектр собственных значений оператора \mathbf{M}^2 дискретен

$$M_l^2 = l(l+1) \quad (2.3)$$

и вырожден. При этом каждому собственному значению M_l^2 соответствует $2l+1$ разных функций в зависимости от значения магнитного квантового числа m : $\Psi_{lm}(\theta, \varphi)$.

Причина вырождения спектра M_l^2 вытекает из того, что при заданной величине квадрата момента импульса $M_l^2 = l(l+1)$ частица может иметь разные проекции момента импульса на ось z .

Потенциальная энергия. Оператор потенциальной энергии \mathbf{U} зависит от рассматриваемой системы частиц и полей, действующих на нее. Поэтому конкретных операторов потенциальной энергии великое множество, насколько многообразна природа. Они как раз и заключают в себе основные отличительные признаки одной системы частиц от другой.

В классической механике потенциальная энергия частицы часто является функцией только координат и времени $U(x, y, z, t)$. В квантовой механике оператор потенциальной энергии является функцией от операторов координат, а время является параметром. Поэтому оператор потенциальной энергии является математическим выражением для потенциальной энергии в зависимости от координат

$$\mathbf{U} = U(x, y, z, t).$$

Данный оператор обычно рассматривается совместно с оператором кинетической энергии и другими операторами.

Гамильтониан частицы. В классической механике важными динамическими характеристиками частицы являются координаты x, y, z , скорость v и энергия, находящаяся как сумма кинетической (T) и потенциальной (U) энергий.

Полную энергию частицы ($T + U$) описывает *функция Гамильтона H* :

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U.$$

В квантовой механике функции H соответствует оператор Гамильтона \mathbf{H} (*гамильтониан*)

$$\mathbf{H} = (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2) + \mathbf{U},$$

или

$$\mathbf{H} = \frac{-\nabla^2}{2m} + U.$$

Представленные выражения функции Гамильтона и гамильтониана справедливы, когда действующие на частицу силы не зависят от ее скорости, спина и на частицу не влияют внешние электромагнитные поля.

Оператор полной энергии — гамильтониан \mathbf{H} — зависит от вида потенциальной энергии. Поэтому вопрос о собственных функциях гамильтониана является самостоятельной задачей для каждого конкретного вида потенциальной энергии. Некоторые частные и общие способы решения таких задач представлены ниже.

Гамильтониан системы частиц. В классической механике функция Гамильтона для системы частиц складывается из аддитивной суммы выражений для их кинетической энергии, потенциальной энергии взаимодействия частиц между собой и их потенциальной энергии во внешнем поле

$$U = \sum_i U(x_i, y_i, z_i, t),$$

где i — номер частицы.

Если взаимодействие между частицами зависит только от расстояния между ними, то потенциальная энергия взаимодействия частиц с индексами i и j описывается функцией $U_{ij}(r_{ij})$, где $r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}$ — расстояние между этими частицами. Тогда общая потенциальная энергия всех частиц равна

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} U_{ij}, \text{ или } \sum_i \sum_{\substack{j \\ (j > i)}} U_{ij}.$$

В итоге функция Гамильтона для системы частиц имеет вид

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \sum_i U_i(x_i, y_i, z_i, t) + \sum_i \sum_{\substack{j \\ (j > 1)}} U_{ij}(r_{ij}).$$

Тогда по принципу соответствия без учета влияния внешнего магнитного поля и спиновых взаимодействий гамильтониан системы частиц имеет вид

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \sum_i U_i(x_i, y_i, z_i, t) + \sum_i \sum_{\substack{j \\ (j > 1)}} U_{ij}(r_{ij}).$$

Операторное уравнение гамильтониана имеет вид

$$\mathbf{H}\Psi = H\Psi.$$

Собственные значения гамильтониана принято обозначать не буквой H , а буквой E , что отвечает по физическому смыслу рассчитываемой полной энергии. Данное уравнение широко известно как уравнение Шрёдингера для стационарных состояний (см. параграф 2.10), а поиск его решений

для разнообразных систем и является одной из главных задач квантовой механики и квантовой химии. Ряд таких решений и методов их нахождения представлен в последующих разделах настоящего пособия.

Спин электрона. Электрон имеет собственный момент импульса (спин s), но такой, что его проекция на любое направление, выбираемое как направление оси z , s_z принимает только два значения

$$s_z = \pm \frac{1}{2}.$$

Спин не имеет аналогии в классической физике, а является новой характеристикой микрочастицы, независимой от координат или импульсов. Поэтому получить выражение для оператора спина на основании соотношений между наблюдаемыми в классической физике нельзя. В опытах спин проявляется так, как если бы электрон действительно имел собственный магнитный момент, соответствующий механическому моменту. Поэтому спин называют собственным моментом электрона. Действительно, например, при прохождении через неравномерное магнитное поле поток электронов или пучок атомов водорода распадается на два. Спин автоматически появляется только в релятивистской теории электрона (см. параграф 7.6), поэтому для объяснения экспериментальных данных в рамках нерелятивистской квантовой механики его приходится вводить искусственно.

Спин сопоставляется с оператором спина \mathbf{S} и операторами проекций спина S_x , S_y , S_z . Аналогично оператору квадрата орбитального момента импульса электрона \mathbf{M}^2 теперь можно дать определение оператора квадрата собственного момента импульса \mathbf{S}^2 электрона

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2.$$

Подобно операторам момента импульса \mathbf{M}_x , \mathbf{M}_y , \mathbf{M}_z имеют место коммутационные соотношения

$$\begin{aligned} S_x S_y - S_y S_x &= i S_z; \quad S_y S_z - S_z S_y = i S_x; \quad S_z S_x - S_x S_z = i S_y; \\ S_x S^2 - S^2 S_x &= 0; \quad S_y S^2 - S^2 S_y = 0; \quad S_z S^2 - S^2 S_z = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Так как операторы только проекций спина связаны между собой коммутационными соотношениями, то независимой переменной может служить лишь одна из проекций. Ее обычно считают проекцией на ось z .

Поскольку операторы проекции спина и квадрата спина коммутируют, то точная волновая функция частиц, обладающих спином, должна быть собственной функцией каждого из этих двух операторов и давать правильные собственные значения этих операторов. Это требование часто используется в квантовой химии для определения качества найденной волновой функции.

Таким образом, имеются два собственных значения проекции спина на какое-либо направление, например на ось z :

$$s_{z1} = \frac{1}{2} \text{ и } s_{z2} = -\frac{1}{2}.$$

Кроме того, в своем собственном представлении матрица оператора диагональна и содержит расположенные по диагонали собственные значения оператора. Поэтому построим матрицу оператора \mathbf{S}_z в ее собственном представлении

$$\mathbf{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Операторы \mathbf{S}_x и \mathbf{S}_y не коммутируют между собой и с \mathbf{S}_z . Следовательно, они не могут иметь диагональный вид в одном и том же представлении.

Учитывая свойства коммутации операторов спина, можно показать, что в S_z -представлении операторы остальных проекций спина электрона имеют следующий вид:

$$\mathbf{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & \frac{-i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

Удобно записать операторы \mathbf{S}_x , \mathbf{S}_y , \mathbf{S}_z с помощью матриц $\boldsymbol{\sigma}_x$, $\boldsymbol{\sigma}_y$, $\boldsymbol{\sigma}_z$, называемых *матрицами Паули*:

$$\mathbf{S}_x = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_x; \quad \mathbf{S}_y = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_y; \quad \mathbf{S}_z = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_z.$$

Здесь

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Соответственно матричной форме оператора проекции спина электрона на ось z волновая функция, зависящая от спина, записывается в виде столбца с двумя строчками:

$$\Psi(x, y, z, s, t) = \begin{pmatrix} \Psi(x, y, z, \frac{1}{2}, t) \\ \Psi(x, y, z, -\frac{1}{2}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}.$$

При этом $|\Psi_1|^2 dx dy dz$ является мерой вероятности того, что в момент времени t электрон имеет координаты $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$ и проекцию спина на ось z , равную $\frac{1}{2}$. Аналогично $|\Psi_2|^2 dx dy dz$ характеризует вероятность того, что в тот же момент времени и при тех же координатах электрон имеет проекцию спина на ось z , равную $-\frac{1}{2}$.

В большинстве задач квантовой механики и квантовой химии значение спина электрона не зависит от его пространственных координат, тогда вероятность той или иной проекции спина не зависит от координат электрона. В этом случае волновую функцию можно переписать в виде произведения только пространственной $\Psi(x, y, z, t)$ и только спиновой $\Psi(s)$ составляющих функций (см. параграф 2.7):

$$\Psi(x, y, z, s, t) = \Psi(x, y, z, t) \Psi(s).$$

Введем некоторые численные коэффициенты c_1 и c_2 , квадраты которых

$$|c_1|^2 \text{ и } |c_2|^2$$

есть вероятности осуществления проекций спина на ось z , равных $\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ соответственно. Тогда спиновая волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi(s) = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Теперь операторное уравнение на собственные значения и собственные функции оператора S_z приобретает вид

$$S_z \Psi(s) = s_z \Psi(s);$$

$$S_z \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = s_z \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = s_z \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Раскрываем получившееся уравнение

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}c_1 \\ -\frac{1}{2}c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_z c_1 \\ s_z c_2 \end{pmatrix}$$

и находим, что собственные значения оператора проекции спина действительно оказались равными $\pm \frac{1}{2}$:

$$s_{z1} = \frac{1}{2} \text{ и } s_{z2} = -\frac{1}{2}.$$

Конкретизируем теперь вид собственной функции оператора \mathbf{S}_z . Для этого поочередно подставим каждое из полученных собственных значений в последнее равенство двух столбцов и найдем значения коэффициентов c_1 и c_2 . При

$$s_{z1} = \frac{1}{2} \text{ имеем}$$

$$c_1 = 1 \text{ и } c_2 = 0.$$

В случае $s_{z2} = -\frac{1}{2}$ получаем:

$$c_1 = 0 \text{ и } c_2 = 1.$$

Таким образом, собственные волновые функции оператора \mathbf{S}_z имеют вид

$$\Psi_z\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ и } \Psi_z\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Аналогично, привлекая дополнительно условие нормировки

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1,$$

находим, что собственные функции операторов \mathbf{S}_x и \mathbf{S}_y имеют вид:

$$\Psi_x\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \Psi_x\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ и}$$

$$\Psi_y\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}; \quad \Psi_y\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}.$$

Операторы составляющих квадрата спина равны

$$S_x^2 = \frac{1}{4}\sigma_x^2, \quad S_y^2 = \frac{1}{4}\sigma_y^2, \quad S_z^2 = \frac{1}{4}\sigma_z^2.$$

Введя в эти выражения значения $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2$, найдем, что

$$S_x^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_y^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_z^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Последние три спиновых оператора, как и остальные, записаны в S_z -представлении, однако их матрицы оказались диагональными. Очевидно, что диагональной будет и их сумма, которая, поскольку спин есть вектор, является оператором квадрата спина

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{1}{4} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Собственные значения (S^2) оператора квадрата спина находятся аналогично собственным значениям квадрата механического момента импульса, описываемого уравнением (2.3)

$$S^2 = s(s+1). \quad (2.5)$$

Из системы коммутационных отношений (2.4) следует, что операторы проекций спина на выбранные оси S_x, S_y и S_z коммутируют с оператором квадрата спина S^2 . Поэтому на основании теоремы о системе функций и операторах (см. параграф 1.2) можно заключить, что собственные функции операторов S_x, S_y и S_z являются собственными функциями и оператора квадрата спина S^2 .

Полный момент импульса электрона. Оператор полного момента импульса частицы складывается из операторов орбитального момента \mathbf{M} , действующего на пространственные переменные, и спинowego момента \mathbf{S} , определенного на спиновых переменных:

$$\mathbf{J} = \mathbf{M} + \mathbf{S}.$$

В силу независимости пространственных и спиновых переменных операторы \mathbf{M} и \mathbf{S} коммутируют. Поэтому проекции оператора полного момента импульса удовлетворяют тем же правилам коммутации, которые были сформулированы для орбитального и спинowego моментов (см. выражения (2.2) и (2.4)). Из таких соотношений следует, что для

электрона собственные значения оператора квадрата полного момента импульса \mathbf{J}^2 и оператора его проекции на ось J_z имеют следующие значения:

$$J^2 = j(j+1) \text{ и } J_z = m_j.$$

По правилам сложения моментов в квантовой механике квантовое число j пробегает значения в зависимости от разности и суммы орбитального и спинового квантовых чисел в ряду

$$j = |l - s_z|, |l - s_z| + 1, \dots, l + s_z - 1, l + s_z.$$

Поэтому для электрона, имеющего полуцелое значение проекции спина на ось, возможны значения

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

Квантовое число проекции полного момента принимает значения

$$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \pm j.$$

При этом $j = l + s_z$ или $j = |l - s_z|$.

2.6. Соотношение неопределенностей

Пусть L и M — две физические величины, которым соответствуют операторы \mathbf{L} и \mathbf{M} . Рассмотрим условия, когда возможно одновременное и точное измерение двух физических величин. В общем при k -измерениях могут быть получены различные значения каждой из величин: L_1, L_2, \dots, L_k и M_1, M_2, \dots, M_k . Рассеяние величин (разброс значений при измерении) можно охарактеризовать величиной среднеквадратичного отклонения, которое, например, для L имеет вид, представленный в правой части следующего выражения:

$$\overline{(L - \bar{L})^2} = \overline{(L_i - \bar{L})^2} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (L_i - \bar{L})^2,$$

где $\bar{L} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k L_j$ — среднее арифметическое измеренных значений.

В центральной части этого выражения дано условное обозначение его правой части. По аналогии в левой части выражения записан на основании принципа соответствия квантово-механический оператор, позволяющий определить рассеяние L . Аналогичный вид имеет оператор, характеризующий рассеяние величины M .

Для краткости последующей записи введем операторы \mathbf{A} и \mathbf{B}

$$\mathbf{L} - \overline{\mathbf{L}} \equiv \mathbf{A}, \quad \mathbf{M} - \overline{\mathbf{M}} \equiv \mathbf{B}.$$

В общем случае волновая функция может быть комплексной функцией. Поэтому представим ее как сумму действительной и комплексной составляющих ϕ_1 и $i\lambda\phi_2$, где ϕ_1 и ϕ_2 — функции, являющиеся результатом действия операторов \mathbf{A} и \mathbf{B} на Ψ ; λ — произвольный вещественный коэффициент; i — мнимая единица. Тогда

$$\phi = \phi_1 + i\lambda\phi_2.$$

Для данной функции в соответствии со свойствами волновых функций справедливо выражение

$$\int |\phi|^2 d\tau = N$$

или в общем случае

$$\int |\phi|^2 d\tau \geq 0.$$

Запишем последнее неравенство, учитывая то, что $\phi_1 = \mathbf{A}\Psi$ и $\phi_2 = \mathbf{B}\Psi$:

$$I \equiv \int |\mathbf{A}\Psi + i\lambda\mathbf{B}\Psi|^2 d\tau \geq 0.$$

Преобразуем это выражение и, применив свойство эрмитовости операторов \mathbf{A} и \mathbf{B} , получим

$$\begin{aligned} I &= \int \Psi^* \mathbf{A}^2 \Psi d\tau + i\lambda \int \Psi^* \mathbf{A}\mathbf{B}\Psi d\tau - i\lambda \int \Psi^* \mathbf{B}\mathbf{A}\Psi d\tau + \lambda^2 \int \Psi^* \mathbf{B}^2 \Psi d\tau = \\ &= \int \Psi^* \mathbf{A}^2 \Psi d\tau + i\lambda \int \Psi^* (\mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A}) \Psi d\tau + \lambda^2 \int \Psi^* \mathbf{B}^2 \Psi d\tau = \\ &= \int \Psi^* \mathbf{A}^2 \Psi d\tau + \lambda \int \Psi^* \mathbf{C} \Psi d\tau + \lambda^2 \int \Psi^* \mathbf{B}^2 \Psi d\tau \geq 0, \end{aligned}$$

где был введен оператор

$$\mathbf{C} = i(\mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A}).$$

Переходя к средним значениям, получаем следующее неравенство:

$$I = \overline{A^2} + \lambda \overline{C} + \lambda^2 \overline{B^2} \geq 0,$$

справедливое при любом действительном λ .

Выражение вида $F(\lambda) = a^2 + \lambda c + \lambda^2 b^2$ неотрицательно при любых действительных значениях λ , если минимальное значение $F(\lambda) \geq 0$. Определим соответствующее минимуму функции значение λ_0 из условия

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = 0.$$

В результате находим, что

$$\lambda_0 = -\frac{c}{2b^2}.$$

После подстановки выражения для λ_0 в неравенство $F(\lambda_0) \geq 0$ получаем

$$a^2 + \left(-\frac{c}{2b^2}\right)c + \left(-\frac{c}{2b^2}\right)^2 b^2 \geq 0.$$

После упрощающих преобразований окончательно находим, что наложенное условие соблюдается, если $4a^2b^2 \geq c^2$. Применив этот результат к выражению для I , имеем

$$4\overline{A^2B^2} \geq (\overline{C})^2$$

или в операторной форме

$$4\overline{\mathbf{A}^2\mathbf{B}^2} \geq (\overline{\mathbf{C}})^2.$$

Используя принятые обозначения операторов \mathbf{A} и \mathbf{B} , получаем

$$\overline{(\mathbf{L} - \overline{\mathbf{L}})^2(\mathbf{M} - \overline{\mathbf{M}})^2} \geq \frac{(\overline{\mathbf{C}})^2}{4}. \quad (2.6)$$

Таким образом, разбросы значений двух физических величин L и M связаны между собой определенным неравенством.

Рассмотрим подробнее оператор \mathbf{C} :

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= i(\mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A}) = i[(\mathbf{L} - \overline{\mathbf{L}})(\mathbf{M} - \overline{\mathbf{M}}) - (\mathbf{M} - \overline{\mathbf{M}})(\mathbf{L} - \overline{\mathbf{L}})] = \\ &= i(\mathbf{L}\mathbf{M} - \overline{\mathbf{L}}\mathbf{M} - \mathbf{L}\overline{\mathbf{M}} + \overline{\mathbf{L}}\overline{\mathbf{M}} - \mathbf{M}\mathbf{L} + \overline{\mathbf{M}}\mathbf{L} - \overline{\mathbf{M}}\overline{\mathbf{L}}). \end{aligned}$$

Учитывая, что $\overline{\mathbf{L}}$ и $\overline{\mathbf{M}}$ — числа, имеем после сокращения совпадающих слагаемых

$$C = i(LM - ML).$$

Таким образом, оператор C является коммутатором операторов измеряемых физических величин. Откуда следует, что если соответствующие двум физическим величинам L и M операторы L и M не коммутируют ($C \neq 0$), то правая часть последнего неравенства не равна нулю и разбросы значений L и M не могут равняться нулю ни в каком состоянии частицы.

Если операторы L и M коммутируют, т.е. $C = 0$, то никаких ограничений на разбросы значений двух величин не накладывается, в частности оба разброса могут равняться нулю.

Неравенство (2.6) называется соотношением *неопределенностей Гейзенберга*.

Рассмотрим возможность одновременного определения координаты и импульса микрочастицы. Для этого в качестве операторов L и M необходимо взять операторы координаты x и импульса p_x . Построим оператор

$$C = i(xp_x - p_x x).$$

Имеем

$$C\Psi = i\left[x\left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right) - \left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right)x\right]\Psi = -i \cdot i\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}x\Psi\right) = -\Psi,$$

т.е. операторы координаты и проекции импульса на данную координату не коммутируют, так как собственное значение оператора C равно -1 .

Тогда согласно неравенству (2.6) получаем

$$\overline{(\Delta x)^2 (\Delta p_x)^2} \geq \frac{1}{4}.$$

Из найденного соотношения следует, что одновременно координату и соответствующий ей импульс частицы в любом состоянии нельзя указать точно. Соотношение указывает верхний предел точности, достигаемый при одновременном измерении координаты и импульса. Если импульс определен точно $\overline{(\Delta p_x)^2} = 0$, то при этом координата оказывается совершенно неопределенной: $\overline{(\Delta x)^2} = \infty$. Наоборот, в конкретной точке пространства, когда координата точно задана, значение импульса является совершенно неопределенным. Одновременное указание координаты и импульса частицы возможно только с точностью, допускаемой соотношением неопределенностей.

По этой же причине нельзя говорить о том, что частица находится в одной из точек пространства. Вместо этого говорят, например, об *электронном облаке* — части пространства, где возможно нахождение частицы с заданной вероятностью.

В соответствии с теоремой о системе функций и операторах (см. параграф 1.2) соотношения для коммутирующих операторов момента импульса и квадрата момента импульса (2.2) также показывают, что можно одновременно точно измерить лишь одну из проекций и квадрат момента импульса. Для этих операторов существуют общие собственные волновые функции.

Аналогично, например, наличие ненулевого коммутатора операторов в соотношениях (2.4) показывает, что невозможно одновременно точно определить любые две проекции спина частицы.

2.7. Разделение пространственной и спиновой составляющих волновой функции

При решении многих задач квантовой механики и квантовой химии энергии взаимодействия спинов и спинового момента с орбитальным настолько малы по сравнению с кулоновским, что ими можно пренебречь. Поэтому часто в оператор Гамильтона не включают члены, содержащие спин. В таком случае волновую функцию частицы $\Psi(x, y, z, s, t)$ записывают в виде произведения двух функций: пространственной, или координатной, $\Psi(x, y, z, t)$ и спиновой $\Psi(s)$ —

$$\Psi(x, y, z, s, t) = \Psi(x, y, z, t) \cdot \Psi(s).$$

Данная мультипликативная форма благодаря независимости пространственных и спиновой координат удовлетворяет статистическому смыслу волновой функции, рассмотренному в параграфе 2.3.

Подставив в такой форме волновую функцию в уравнение Шрёдингера

$$i \frac{\partial \Psi(x, y, z, t) \Psi(s)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(x, y, z, t) \Psi(s)$$

и учитывая независимость гамильтониана от спиновой переменной

$$i \frac{\partial \Psi(x, y, z, t) \Psi(s)}{\partial t} = \Psi(s) \mathbf{H} \Psi(x, y, z, t),$$

получаем для пространственной волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$ такое же уравнение, как и для $\Psi(x, y, z, s, t)$:

$$i \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(x, y, z, t).$$

Поэтому при решении уравнения Шрёдингера для одной частицы, когда гамильтониан не зависит от взаимодействий с участием спина, спиновую составляющую волновой функции можно не рассматривать.

2.8. Уравнение Шрёдингера в матричной форме

Многие задачи квантовой механики и квантовой химии решаются выбором волновой функции $\Psi(\tau, t)$ в виде линейной комбинации некоторых базисных функций $\varphi_n(\tau)$ определенного оператора \mathbf{L} .

Имеем

$$\Psi(\tau, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\tau), \quad (2.7)$$

где $n = 1, 2, \dots$

Подставив (2.7) в (2.1), получим

$$i \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) \varphi_n(\tau) = \mathbf{H} \sum_n c_n(t) \varphi_n(\tau),$$

или

$$i \sum_n \varphi_n(\tau) \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) = \sum_n c_n(t) \mathbf{H} \varphi_n(\tau).$$

Далее применяем стандартный прием (см. параграф 1.4), умножая получившееся равенство слева на $\varphi_m^*(\tau)$ и интегрируя по всем переменным τ . В итоге получаем уравнение Шрёдингера в матричной форме

$$i \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = \sum_n c_n(t) H_{mn},$$

где $H_{mn} = \int \varphi_m^*(\tau) \mathbf{H} \varphi_n(\tau) d\tau$, $m = 1, 2, \dots$ — матричные элементы гамильтониана.

2.9. Плотность потока вероятностей

Волновая функция, описывающая движение частицы, не может произвольно изменяться в пространстве и времени. Это регулируется некоторым законом сохранения определенной физической величины. Чтобы определить его, рассмотрим частицу с массой m и зарядом q , описываемую пространственной волновой функцией $\Psi(x, y, z, t)$. Запишем уравнение Шрёдингера в двух формах, т.е. как обычное и комплексно-сопряженное:

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi \quad \text{и} \quad -i\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi^*,$$

где для наглядности опущены символы переменных.

Умножим каждое из уравнений на функции, комплексно-сопряженные к используемым в уравнениях волновым функциям, т.е. соответственно на Ψ^* и Ψ . Получим

$$i\frac{\Psi^*\partial\Psi}{\partial t} = \Psi^*\mathbf{H}\Psi \quad \text{и} \quad -i\frac{\Psi\partial\Psi^*}{\partial t} = \Psi\mathbf{H}\Psi^*.$$

Вычтем из первого уравнения второе и получим

$$i\frac{\Psi^*\partial\Psi}{\partial t} + i\frac{\Psi\partial\Psi^*}{\partial t} = \Psi^*\mathbf{H}\Psi - \Psi\mathbf{H}\Psi^*.$$

Слева имеем производную по времени от произведения двух функций, тогда преобразуем результат, одновременно раскрывая содержимое гамильтониана:

$$\begin{aligned} i\frac{\partial(\Psi^*\Psi)}{\partial t} &= \Psi^*\left(-\frac{1}{2m}\nabla^2 + U\right)\Psi - \Psi\left(-\frac{1}{2m}\nabla^2 + U\right)\Psi^*; \\ i\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} &= -\frac{1}{2m}\Psi^*\nabla^2\Psi + \Psi^*U\Psi + \frac{1}{2m}\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi U\Psi^*; \\ i\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} &= \frac{1}{2m}(\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\Psi). \end{aligned}$$

Правая часть может быть упрощена благодаря соотношению, основанному на свойствах производных, входящих в оператор ∇^2 :

$$\begin{aligned} \nabla(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) &= (\nabla\Psi)(\nabla\Psi^*) + \Psi\nabla^2\Psi^* - (\nabla\Psi^*)(\nabla\Psi) - \Psi^*\nabla^2\Psi = \\ &= \Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\Psi. \end{aligned}$$

Теперь имеем

$$i \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = \frac{1}{2m} \nabla (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi).$$

Умножая обе части данного равенства на элементарный объем dV и интегрируя получившееся выражение по всем пространственным переменным, получаем

$$i \int_V \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} dV = \frac{1}{2m} \int_V \nabla (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) dV.$$

Подынтегральная функция в левой части последнего уравнения является первой производной от плотности вероятности

$$\rho = |\Psi|^2 dV$$

и по физическому смыслу характеризует скорость ее изменения. В правой части подынтегральная функция является дивергенцией (расходимостью) вектора, записанного в скобках, и обозначается как div .

Применением теоремы Гаусса — Остроградского интеграл по объему в правой части полученного равенства преобразуется в интеграл по поверхности (S), охватывающей весь объем, согласно тождеству

$$\int_V \nabla (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) dV \equiv \int_S (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)_n dS,$$

где $(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)_n$ — нормаль (прямая, перпендикулярная касательной плоскости в данной точке поверхности) вектора $\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi$.

В результате такой подстановки имеем, одновременно избавляясь от мнимой единицы перед интегралом от скорости изменения плотности вероятности:

$$\int_V \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} dV = \frac{1}{2im} \int_S (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)_n dS,$$

или

$$\int_V \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} dV = - \int_S \left[\frac{1}{2im} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \right]_n dS.$$

Обозначим вектор, записанный в квадратных скобках правой части последнего равенства, как

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2im} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*). \quad (2.8)$$

Теперь окончательно имеем, что

$$\int_V \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} dV = - \int_S j_n dS,$$

где j_n — нормаль вектора \mathbf{j} .

Полученное равенство показывает, что вектор \mathbf{j} имеет смысл плотности потока вероятности, а интеграл от нормали этого вектора по поверхности — вероятность того, что частица пересечет поверхность в единицу времени. Поэтому вектор, определенный выражением (2.8), называется *вектором плотности потока вероятностей* и может служить характеристикой числа частиц, пересекающих выделенную поверхность (см. параграф 3.3).

Последнее равенство после умножения на заряд частиц выражает *закон сохранения заряда*, а при умножении на массу — *закон сохранения массы* в квантовой механике. В указанных законах имеются векторы потока заряда и потока массы сквозь поверхность.

2.10. Стационарные состояния

Если потенциальная энергия U не зависит от времени, то и оператор Гамильтона $\mathbf{H} = \mathbf{T} + U$ тоже не зависит от времени. Тогда, подобно тому как волновая функция была представлена в виде произведения пространственной и спиновой составляющих (см. параграф 2.7), для нахождения решений уравнения Шрёдингера

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi$$

можно выбрать функции вида

$$\Psi(\tau, t) = \psi(\tau) \cdot f(t).$$

Таким образом, волновая функция ищется в виде произведения пространственно-спиновой ψ и временной f составляющих функций.

Подставим это выражение в уравнение Шрёдингера и преобразуем получившееся выражение

$$i\frac{\partial(\psi f)}{\partial t} = \mathbf{H}(\psi f);$$

$$i\psi \frac{\partial f}{\partial t} = f\mathbf{H}\psi.$$

Разделим это уравнение на произведение ψf

$$i\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\mathbf{H}\psi}{\psi}.$$

Так как левая и правая части полученного равенства содержат функции, зависящие от различных и независимых друг от друга координат, то оно соблюдается, если каждая из его частей равна некоторой постоянной величине E .

Таким образом, последнее равенство распадается на два:

$$i\frac{df(t)}{dt} = Ef(t);$$

$$\mathbf{H}\psi(\tau) = E\psi(\tau).$$

Первому из этих двух уравнений удовлетворяет функция вида

$$f(t) = A\exp(-iEt),$$

где A — постоянная.

Второе уравнение из-за наличия гамильтониана не имеет общих решений, и поиск его волновых функций $\psi(\tau)$ является основной задачей настоящего курса. Волновые функции уравнения

$$\mathbf{H}\psi(\tau) = E\psi(\tau)$$

не зависят от времени, поэтому оно называется *уравнением Шрёдингера для стационарных состояний*.

В задачах, когда гамильтониан явно не зависит от времени, возможная волновая функция получается при решении уравнения Шрёдингера для стационарных состояний.

В явном виде уравнение Шрёдингера для стационарных состояний одной частицы при отсутствии внешних электрических и магнитных полей в декартовой системе координат имеет вид

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi.$$

Если решение данного уравнения дает дискретный спектр собственных значений $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ с соответствующими собственными функциями $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ то зависимость от времени общей волновой функции конкретного стационарного состояния имеет вид

$$\Psi_n(\tau, t) = A\psi_n(\tau) \cdot \exp(-iE_n t).$$

Поэтому условие стационарности приводит к тому, что волновая функция гармонически зависит от времени с частотой $\omega_n = E_n$. Однако плотность вероятности и средние значения физических величин при этом от времени не зависят, так как возникающее при таких расчетах произведение $f^*(t) \cdot f(t) = A^2 \exp(iEt) \cdot \exp(-iEt)$ равно постоянной.

Зависимость от времени общей волновой функции для дискретного спектра тогда имеет следующее частное решение:

$$\Psi(\tau, t) = \sum_n c_n \psi_n(\tau) \exp(-iE_n t),$$

где c_n — постоянные.

Возьмем в качестве базисных собственные функции $\psi_n(\tau)$ оператора \hat{H} . Тогда, поскольку матрица оператора, определенного на собственных функциях, диагональна, имеем

$$H_{mn} = E_m \delta_{mn}.$$

В таком случае уравнение Шрёдингера

$$i \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = \sum_n c_n(t) H_{mn}$$

приобретает знакомый нам вид

$$i \frac{dc_m(t)}{dt} = E_m c_m(t).$$

Решением его будет выражение

$$c_m(t) = c_m(0) \exp(-iE_m t),$$

поэтому волновая функция также запишется в уже знакомом виде

$$\Psi(\tau, t) = \sum_n c_n(0) \psi_n(\tau) \exp(-iE_n t).$$

Уравнение Шрёдингера для стационарных состояний в матричной форме получается аналогично тому, как это

было выполнено в параграфе 1.4. При этом уравнение (1.9) в используемых обозначениях уравнения Шрёдингера приобретает вид

$$\sum_n H_{mn} c_n = E_m c_m.$$

В нем матричные элементы гамильтониана рассчитываются по формуле

$$H_{mn} = \int \psi_m^*(\tau) H \psi_n(\tau) d\tau.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Сколько параметров имеет волновая функция N частиц?
2. Какими свойствами должна обладать волновая функция? Среди перечисленных математических функций одного аргумента ($-\infty < x < +\infty$) выберите те, которые могут быть пробными волновыми функциями во всей области изменения аргумента: $A \sin(kx)$, $A/\sin(kx)$, $A(kx^2+c)/(kx^3-c)$, $A[\exp(-ikx)-\exp(ikx)]$, $A[\exp(-ikx)+\exp(ikx)]$, $A(kx+c)$. Здесь A — нормирующие множители, k и c — постоянные. Ответ мотивируйте. Для таких функций определите собственные значения (если они есть) оператора проекции импульса на ось x .
3. Может ли для частицы, движущейся по окружности, экспоненциальная функция $f = Ae^{-im\phi}$ (где ϕ — угол вращения; остальные величины — постоянные) быть волновой? При каких условиях выполняются все требования, предъявляемые к волновым функциям?
4. Приведите выражение для плотности вероятности нормированной волновой функции N частиц.
5. Аналогично тому, как это осуществлено для оператора S_z (см. параграф 2.5), найдите собственные значения и собственные функции операторов проекции спина на оси x и y .
6. Чем определяется вероятность того, что мы получим значение величины M_n оператора M , имеющего дискретный спектр $M\psi_n = M_n\psi_n$, если состояние системы описывается волновой функцией $\Phi = \sum_n c_n \psi_n$?
7. Приведите собственные значения и собственные функции оператора проекции импульса на ось z , оператора импульса, оператора проекции момента импульса.
8. Как вычисляется в квантовой механике среднее значение физической величины? Рассчитайте среднее значение расстояния (r) между электроном и ядром атома лития в базисе экспоненци-

альных функций вида $Are^{-z^*r/n}$, где A — нормирующий множитель при значении эффективного заряда $z^* = 2,4$ а.е. и $n = 2$. В каком возбужденном (ридберговском) состоянии ($n = ?$) размеры атома лития будут ~ 1 см? Примите при этом $z^* = 1$.

9. Запишите в декартовых координатах выражение для расчета среднего значения радиус-вектора и среднего значения кинетической энергии электрона, описываемого волновой функцией ψ .

10. Классическая точка возврата соответствует случаю, когда полная энергия частицы равна ее потенциальной энергии. Рассчитайте расстояние от $1s$ -электрона атома водорода до ядра, соответствующее классической точке возврата. Волновая функция

имеет вид $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r)$.

11. Операторы функции от координаты вида $f = x^2$ и импульса заданы на классе экспоненциальных функций вида Ae^{-kx} , где A и k — постоянные множители; x — координата. Коммутируют ли эти операторы между собой? Являются ли данные функции собственными функциями каждого из операторов? Какие возможны собственные значения? Рассмотрите подобную задачу для других пар операторов: координаты и квадрата импульса, координаты и кинетической энергии, момента импульса вдоль оси x и потенциальной энергии электрона вида $U = -qx^{-1}$.

12. Запишите выражение для гамильтониана электрона, движущегося в трехмерном пространстве. Какие его слагаемые коммутируют с координатой x , а какие нет? Определите результат действия коммутатора $\{\mathbf{H}, \mathbf{x}\}$ на волновую функцию. С каким из операторов физической величины он близок по форме? Докажите, что для электрона $\int \psi_i^* (\mathbf{H}\mathbf{x} - \mathbf{x}\mathbf{H}) \psi_j d\tau = (E_i - E_j) \int \psi_i^* x \psi_j d\tau$. Для преобразования первого слагаемого в левой части уравнения необходимо применить условие эрмитовости оператора.

Глава 3

РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА ДЛЯ ПРОСТЕЙШИХ ЗАДАЧ

Рассмотрим простейшие примеры решения уравнения Шрёдингера для стационарных состояний, имеющие прямое отношение к химическим задачам. Существенное влияние на характер получаемых решений уравнения оказывают граничные условия задач. В частности, они определяют, будет ли спектр собственных значений гамильтониана дискретным или непрерывным.

3.1. Одномерная модель свободной частицы

Свободной называется частица, потенциальная энергия которой в любой точке пространства одинакова. Свободные электроны, например, образуются в процессах ионизации молекул. Они участвуют на первом этапе в реакциях захвата электронов.

Для удобства обычно считают, что $U = 0$. В этом случае одномерное уравнение Шрёдингера для стационарного состояния частицы, движущейся вдоль оси x , имеет вид

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi.$$

Введя обозначение $k^2 = 2mE$, получаем

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0.$$

Общее решение такого уравнения следующее:

$$\psi = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx},$$

где c_1 и c_2 — произвольные постоянные.

Общее решение есть линейная комбинация двух волн де Бройля, соответствующих импульсам p_x и $-p_x$.

Ограничимся рассмотрением одной волны, бегущей в положительном направлении оси x :

$$\psi_1 = c_1 e^{ikx}. \quad (3.1)$$

Условие нормировки данной функции стандартным образом получить не удастся, так как интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_1 dx = c_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = c_1^2 (\infty + \infty)$$

расходится. Чтобы осуществить нормирование функции, можно в качестве ограничения на свойства функции наложить условие ее периодичности:

$$\psi_1(x) = \psi_1(x + L),$$

где L — длина периодичности.

В принципе данное ограничение не является существенным, так значение L может быть выбрано сколь угодно большим. Теперь благодаря периодичности функции на отрезке L условие ее нормировки приобретает вид

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_1^* \psi_1 dx = c_1^2 \int_{-L/2}^{L/2} dx = c_1^2 L = 1.$$

Поэтому

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{L}}.$$

Из условия периодичности находим

$$\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik(x+L)},$$

$$e^{ikL} = 1;$$

$$\cos(kL) + i \sin(kL) = 1;$$

$$\sin(kL) = 0;$$

$$kL = 2\pi n,$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$;

$$k = \frac{2\pi n}{L}. \quad (3.2)$$

Теперь благодаря использованной подстановке $k^2 = 2mE$ выражение для энергии частицы и ее волновая функция приобретают более конкретный вид

$$E_n = \frac{2\pi^2 n^2}{mL^2};$$

$$\Psi_n = c_1 e^{i\frac{2\pi n}{L}x} + c_2 e^{-i\frac{2\pi n}{L}x}.$$

Условие периодичности делает энергетический спектр частицы дискретным, однако при $L \rightarrow \infty$ спектр получается непрерывным.

3.2. Частица в одномерном потенциальном ящике

Данная модель движения частицы служит грубой, но наглядной моделью для описания электронных состояний и физических свойств поверхностей, кристаллов, полимеров с сопряженными связями, кластеров атомов, электропроводящих систем и др.

Предположим, что частица, движущаяся вдоль оси x , может находиться только в области между $x = -a$ и $x = a$. Наиболее простой моделью такого случая является так называемый ящик с бесконечно высокими стенками, в котором частица находится в поле потенциала вида

$$U(x) = 0, \text{ если } -a < x < a,$$

$$U(x) = \infty \text{ при других значениях } x.$$

Уравнение Шрёдингера при этом имеет вид

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x)\Psi = E\Psi$$

и для потенциала вида $U(x) = \infty$ может быть удовлетворено лишь функцией $\Psi(x) = 0$. Это означает, что вне ящика частицы быть не может.

При $-a < x < a$ уравнение Шрёдингера принимает уже знакомый нам вид

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E\Psi.$$

Решения его имеют вид

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (3.3)$$

где $k^2 = 2mE$, а спектр собственных значений тогда определяется формулой

$$E = \frac{k^2}{2m}. \quad (3.4)$$

Для нахождения допустимых значений k воспользуемся граничными условиями задачи

$$\psi(-a) = \psi(a) = 0.$$

Учитывая (3.3), имеем

$$\psi(-a) = Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0;$$

$$\psi(a) = Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0.$$

Система линейных уравнений с двумя неизвестными (A и B) имеет нетривиальное решение, если детерминант из коэффициентов перед ними равен нулю:

$$\begin{vmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{ika} & e^{-ika} \end{vmatrix} = 0.$$

Его решение

$$e^{-2ika} - e^{2ika} = 0;$$

$$\cos(2ka) - i\sin(2ka) - \cos(2ka) - i\sin(2ka) = 0;$$

$$\sin(2ka) = 0;$$

$$2ka = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots;$$

$$k = \frac{\pi n}{2a}. \quad (3.5)$$

Оно дает следующие возможные значения энергии (3.4) частицы в потенциальном ящике:

$$E_n = \frac{\pi^2}{8ma^2} n^2, \quad \text{где } n = 1, 2, \dots$$

Значение квантового числа $n = 0$ обратило бы волновую функцию $\psi(x)$ в тождественный нуль. Поэтому наименьшее значение энергии в потенциальном ящике отлично от нуля

и равно $\frac{\pi^2}{8ma^2}$.

Определим возможные собственные функции частицы в потенциальном ящике. Выражение (3.3) в тригонометрической форме имеет вид

$$\psi = A[\cos(kx) + i\sin(kx)] + B[\cos(kx) - i\sin(kx)]. \quad (3.6)$$

При $x = a$ значение $\psi = 0$:

$$A[\cos(ka) + i\sin(ka)] + B[\cos(ka) - i\sin(ka)] = 0.$$

При нечетных значениях $n = \pm 1, \pm 3, \dots$

$$\cos(ka) = \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) = 0; \quad \sin(ka) = \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) = \pm 1.$$

Поэтому

$$\psi(a) \text{ (при } n = \pm 1, \pm 3, \dots) = A\sin(ka) - B\sin(ka) = 0;$$

$$B = A.$$

После подстановки последнего соотношения в (3.6) получаем, что

$$\psi(x) \text{ (при } n = \pm 1, \pm 3, \dots) = 2A\cos(kx) = A'\cos(kx).$$

Значение A' найдем из условия нормировки функции:

$$\int_{-a}^a |\psi(x) \text{ (при } n = \pm 1, \pm 3, \dots)|^2 dx = \int_{-a}^a [A'\cos(kx)]^2 dx = 1$$

Имеем

$$A' = \frac{1}{\sqrt{a}}.$$

Таким образом, с учетом (3.5) имеем

$$\psi(x) \text{ (при } n = \pm 1, \pm 3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi n}{2a} x\right).$$

Аналогичным образом находим волновую функцию при четных значениях квантового числа n

$$\psi(x) \text{ (при } n = \pm 2, \pm 4, \dots) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{2a} x\right).$$

На рис. 3.1 представлены энергетическая диаграмма и вид первых трех волновых функций частицы в бесконечно глубоком потенциальном ящике.

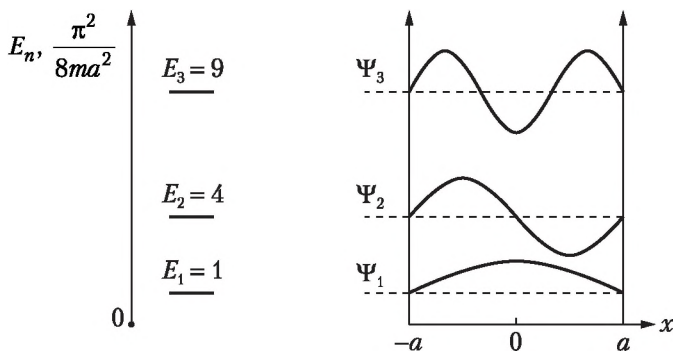


Рис. 3.1. Собственные значения и собственные функции частицы в бесконечно глубоком потенциальном ящике

Из данного рисунка очевидно, что спектр собственных значений частицы в бесконечно глубоком потенциальном ящике представляет собой систему расходящихся энергетических уровней.

Точки, линии или поверхности, в которых волновая функция принимает нулевое значение, называются ее *узлами*, *узловыми линиями* или *узловыми поверхностями*. Так, функция ψ_1 внутри потенциального ящика не имеет узлов; ψ_2 имеет один узел: при $x = \frac{a}{2}$; ψ_3 имеет два узла и т.д. В общем волновая функция ψ_n имеет

$$k_n = n - 1$$

узлов. Здесь мы наблюдаем правило, существующее для волновых функций и энергий частицы: чем больше узлов имеется у волновой функции, тем выше энергия частицы, описываемой данной функцией. В частности, для данной задачи энергия уровня находится в квадратичной зависимости от количества узлов волновой функции плюс один:

$$E_i \sim n^2 = (k_n + 1)^2.$$

3.3. Частица и одномерный потенциальный барьер

Модели, включающие движение частицы через потенциальный барьер, имеют прямое отношение к описанию скоростей некоторых химических реакций.

Простейшим случаем является использование одномерного прямоугольного барьера. Его потенциальная функция $U(x)$ (рис. 3.2) описывается следующими условиями:

$$U(x) = 0 \text{ при } x < x_1;$$

$$U(x) = U_0 \text{ при } x_1 \leq x \leq x_2;$$

$$U(x) = 0 \text{ при } x > x_2.$$

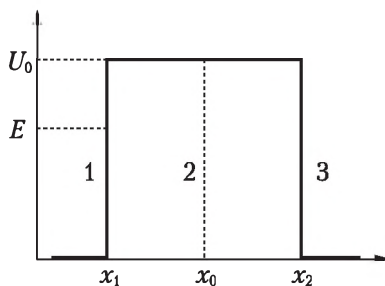


Рис. 3.2. Прямоугольный потенциальный барьер

В каждой из трех областей такого барьера (на рис. 3.2 они помечены цифрами 1, 2 и 3) волновая функция имеет определенный вид: ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 .

Для того чтобы волновую функцию считать непрерывной при всех значениях аргумента, необходимо выполнение следующих условий:

$$\begin{aligned} \psi_1(x_1) &= \psi_2(x_1); & \left(\frac{d\psi_1}{dx} \right)_{x=x_1} &= \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right)_{x=x_1}; \\ \psi_2(x_2) &= \psi_3(x_2); & \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right)_{x=x_2} &= \left(\frac{d\psi_3}{dx} \right)_{x=x_2}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Для нахождения ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 можно составить три уравнения Шрёдингера, по одному для каждой области:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} &= E\psi_1 \text{ при } x < x_1; \\ -\frac{1}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + U_0\psi_2 &= E\psi_2 \text{ при } x_1 \leq x \leq x_2; \\ -\frac{1}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} &= E\psi_3 \text{ при } x > x_2. \end{aligned}$$

Введем следующие обозначения:

$$k_0^2 \equiv 2mE; \quad k^2 \equiv 2m(E - U_0),$$

тогда уравнения Шрёдингера запишутся в виде

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + k_0^2\psi_1 = 0 \quad \text{при } x < x_1;$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + k^2\psi_2 = 0 \quad \text{при } x_1 \leq x \leq x_2;$$

$$\frac{d^2\psi_3}{dx^2} + k_0^2\psi_3 = 0 \quad \text{при } x > x_2.$$

Общий вид решения таких уравнений ранее в изложении материала книги уже встречался, поэтому запишем соответствующие волновые функции в стандартном виде

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x}; \\ \psi_2(x) &= \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}; \\ \psi_3(x) &= ae^{ik_0x} + be^{-ik_0x},\end{aligned}\tag{3.8}$$

где $A, B, \alpha, \beta, a, b$ — постоянные, которые должны удовлетворять условиям (3.7).

Таким образом, волновые функции являются комбинацией двух плоских волн, движущихся в положительном и отрицательном направлениях оси x . Эти плоские волны, из которых состоят функции ψ_1, ψ_2 и ψ_3 , условно имеют следующий смысл:

Ae^{ik_0x} — волна, падающая на барьер слева направо;

Be^{-ik_0x} — волна, идущая справа налево в левой части от барьера;

αe^{ikx} — волна, идущая слева направо внутри барьера;

βe^{-ikx} — волна, идущая справа налево внутри барьера;

ae^{ik_0x} — волна, идущая слева направо в правой части от барьера;

be^{ik_0x} — волна, падающая на барьер справа налево.

Подстановка (3.8) в (3.7) дает

$$\begin{aligned}A + B &= \alpha + \beta; \\ \alpha e^{ikl} + \beta e^{-ikl} &= ae^{ik_0l} + be^{-ik_0l}; \\ ik_0(A - B) &= ik(\alpha - \beta); \\ ik(\alpha e^{ikl} - \beta e^{-ikl}) &= ik_0(ae^{ik_0l} - be^{-ik_0l}),\end{aligned}\tag{3.9}$$

где $l = x_2 - x_1$ — ширина барьера.

Решая систему четырех уравнений (3.9), можно найти только четыре постоянных из шести: A , B , α , β , a , b . Поэтому остальные две нужно определить из других условий задачи.

Для этого ограничим ее предположением, что частица движется к барьеру только слева. Поскольку тогда падающей на барьер справа налево волны нет, то можно положить, что

$$b = 0.$$

В отсутствие волны be^{ik_0x} можно уточнить теперь и смысл Be^{-ik_0x} как отраженной от барьера волны.

Вычислим плотность потока вероятности для падающей волны. По определению (2.8) плотность потока вероятности для одномерной задачи может быть записана в виде

$$j = \frac{i}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = \frac{i}{2m} \left(\psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* - \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) \hat{i} = j \hat{i},$$

\hat{i} — орт вдоль оси x .

Тогда для первого слагаемого первой составляющей волновой функции $\psi_1(x)$ в уравнении (3.8) — $\psi_{11} = Ae^{ik_0x}$, имеем

$$\psi_{11}^* = A^* e^{-ik_0x};$$

$$\nabla \psi_{11}^* = \frac{\partial}{\partial x} \psi_{11}^* = \frac{\partial}{\partial x} A^* e^{-ik_0x} = -ik_0 A^* e^{-ik_0x};$$

$$\nabla \psi_{11} = \frac{\partial}{\partial x} \psi_{11} = \frac{\partial}{\partial x} Ae^{ik_0x} = ik_0 Ae^{ik_0x};$$

$$\psi_{11} \nabla \psi_{11}^* = -ik_0 |A|^2 e^{-ik_0x} e^{ik_0x} = -ik_0 |A|^2;$$

$$\psi_{11}^* \nabla \psi_{11} = ik_0 |A|^2;$$

$$j_0 = \frac{i}{2m} (\psi_{11} \nabla \psi_{11}^* - \psi_{11}^* \nabla \psi_{11}) = \frac{i}{2m} (-ik_0 |A|^2 - ik_0 |A|^2) = \frac{k_0}{m} |A|^2.$$

Итак, плотность потока вероятности падающей волны прямо пропорциональна квадрату ее амплитуды. Благодаря такому результату можно еще более ограничить условия задачи, если предположить, что задана такая плотность потока вероятности падающей волны, что ее амплитуда равна единице:

$$A = 1.$$

Аналогично можно показать, что плотности потока для отраженной j_r и прошедшей j_d волны также определяются квадратом их амплитуд:

$$j_r = -\frac{k_0}{m}|B|^2, \quad j_d = \frac{k_0}{m}|a|^2.$$

С учетом выбранных значений $A = 1$ и $b = 0$ решение системы уравнений (3.9) показывает, что коэффициенты B , α , β и a имеют ненулевые значения. Например, амплитуда прошедшей волны

$$a = \frac{4ik_0\chi e^{-ik_0l}}{(k_0 + i\chi)^2 e^{\chi l} - (k_0 - i\chi)^2 e^{-\chi l}},$$

где $\chi = \sqrt{2m(U_0 - E)}$. Из формулы следует, что даже при энергии частицы, меньшей высоты потенциального барьера ($E < U_0$), плотность потока для волны, прошедшей через барьер, отлична от нуля.

Явление прохождения частицы сквозь потенциальный барьер (при $E < U_0$) называется *туннельным эффектом*.

Коэффициентом прохождения D частиц через барьер называется отношение величин плотности потока прошедшей и падающей волны:

$$D = \frac{j_d}{j_0} = |a|^2 = \frac{4k_0^2\chi^2}{(k_0^2 + \chi^2)^2 \operatorname{sh}^2(\chi l) + 4k_0^2\chi^2}$$

при условии, что

$$\chi l \gg 1,$$

формула для коэффициента прохождения упрощается

$$D = \frac{16k_0^2\chi^2}{(k_0^2 + \chi^2)^2} e^{-2\chi l}.$$

Анализ данных выражений показывает, что коэффициент прохождения D существенно зависит от массы m и разности энергий $U_0 - E$, так как квадрат гиперболического синуса резко увеличивается с увеличением аргумента. При некотором значении энергии E увеличение высоты (U_0) и ширины (d) барьера уменьшает коэффициент прохождения. Для заметного туннельного эффекта должно соблюдаться неравенство

$$2l\sqrt{2m(U_0 - E)} \leq 1.$$

На рис. 3.3 наглядно показано одно из решений, демонстрирующее зависимость плотности вероятности $|\psi|^2$ от координаты.

ты x при различной ширине потенциального барьера. Очевидно, что в отсутствие барьера плотность вероятности всегда постоянна. Она также всегда постоянна и справа от существующего барьера. Однако она уменьшается при увеличении ширины барьера. Слева от барьера имеет место интерференция между падающей и отраженной волной. Чем шире барьер, тем интенсивнее интерференция волн.

Представления о туннельном эффекте находят экспериментальное подтверждение в опытах по прохождению частицы сквозь потенциальный барьер при α -распаде радиоактивных ядер, холодной эмиссии электронов из металлов в сильных электрических полях, измерениях константы скорости ряда химических реакций (см. подпараграф 18.9.3).

Коэффициентом отражения R частиц от барьера называется отношение величин плотности потока модуля отраженной и падающей волны:

$$R = \frac{|j_r|}{j_0} = |B|^2.$$

При этом $R + D = |B|^2 + |A|^2 = 1$.

Данный коэффициент отличен от нуля и при энергии частицы выше высоты потенциального барьера.

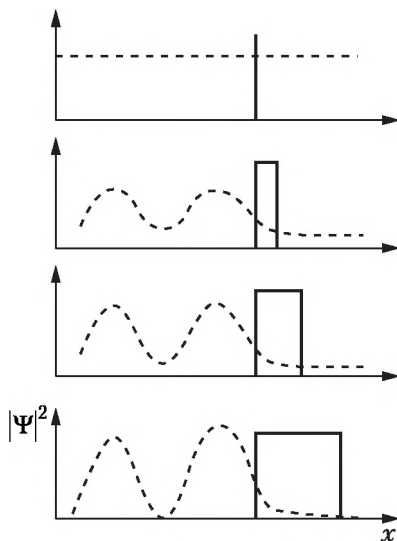


Рис. 3.3. Зависимость плотности вероятности частицы (штриховые линии) от координаты при различной ширине прямоугольного потенциального барьера (сплошные линии) в случае $E < U_0$

3.4. Линейный гармонический осциллятор

Решение задачи о линейном гармоническом осцилляторе лежит в основе интерпретации колебательных спектров молекул, расчете поправок к энергии молекул вследствие наличия

колебательного движения при нахождении термодинамических функций.

В классической механике *линейным гармоническим осциллятором* называется точка с массой m , совершающая под действием силы

$$F = -kx$$

гармонические колебания вдоль прямой. Силе F соответствует потенциал

$$U = \left| \int_0^x F dx \right| = \int_0^x kx dx = \frac{kx^2}{2}.$$

С другой стороны сила равна произведению массы на ускорение

$$F = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}.$$

Тогда из равенства двух выражений для силы

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -kx \quad (3.10)$$

следует, что получившемуся уравнению удовлетворяет функция, гармонически зависящая от времени:

$$x = A \cdot \cos(\omega_0 t), \quad (3.11)$$

где A — постоянная (амплитуда колебания); ω_0 — частота колебаний.

Подставим выражение для x из (3.11) в уравнение (3.10)

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} [A \cos(\omega_0 t)] = -kx$$

и после преобразований получим

$$k = m\omega_0^2.$$

Теперь можно записать, что

$$U = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2.$$

Поэтому уравнение Шрёдингера для осциллятора имеет вид

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \psi = E \psi. \quad (3.12)$$

В действительности модель гармонического осциллятора является хорошим приближением для описания малых колебаний (т.е. когда амплитуда A так мала, что даже при макси-

малом отклонении от положения равновесия сила остается пропорциональной x). При больших амплитудах для потенциальной энергии обычно используют *выражение Морзе*

$$U = D \left[1 - e^{-a(x-x_0)} \right]^2,$$

и $k = 2Da$, где D и a — постоянные.

Решение уравнения (3.12), удовлетворяющее свойствам волновой функции, имеет место лишь при собственных значениях

$$E_n = \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ при } n = 0, 1, 2, \dots,$$

где n — колебательное квантовое число.

Таким образом, энергия гармонического осциллятора в квантовой механике имеет дискретный спектр равномерно распределенных значений. Значение энергии его нулевых колебаний (при $n = 0$, $E_0 = \frac{\omega_0}{2}$) отлично от нуля.

Нормированные собственные функции уравнения Шрёдингера для гармонического осциллятора имеют вид

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{x_0}} H_n \left(\frac{x}{x_0} \right) \exp \left(-\frac{x^2}{2x_0^2} \right),$$

где $x_0 = \sqrt{1/(m\omega_0)}$; $H_n(y) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \exp(y^2) \frac{d^n}{dy^n} \exp(-y^2)$ — по-

лином Чебышева — Эрмита n -го порядка.

Собственные функции, соответствующие первым трем собственным значениям, наглядно представлены на рис. 3.4.

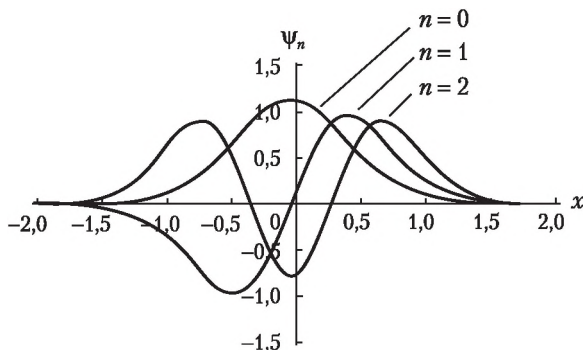


Рис. 3.4. Зависимость первых трех волновых функций гармонического осциллятора от координаты

Они имеют следующий вид:

$$E_0 = \frac{\omega_0}{2}, \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{x_0}\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right) \quad \text{при } n=0;$$

$$E_1 = \frac{3\omega_0}{2}, \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2x_0}\sqrt{\pi}} 2\frac{x}{x_0} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right) \quad \text{при } n=1;$$

$$E_2 = \frac{5\omega_0}{2}, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2^2 2x_0}\sqrt{\pi}} \left(\frac{4x^2}{x_0^2} - 2\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right) \quad \text{при } n=2.$$

Общее число узлов волновой функции ψ_n одномерного гармонического осциллятора равно n . Так, функция ψ_0 не имеет узлов, ψ_1 имеет один узел при $x=0$, ψ_2 имеет два узла при $x = \pm \frac{x_0}{\sqrt{2}}$.

3.5. Электрон в центральном поле

Решения уравнения Шрёдингера для электрона в центральном поле играют определяющую роль для рассмотрения строения и свойств атома водорода, водородоподобных ионов, классификации электронных состояний и нахождения приближенных решений для атомов и ионов любых химических элементов и молекулярных систем.

Уравнение Шрёдингера для электрона, движущегося на расстоянии r в центральном поле с зарядом Z , имеет вид

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi - \frac{Z}{r}\psi = E\psi. \quad (3.13)$$

Для решения задачи переходят к сферическим координатам (r, θ, φ) , что позволяет разделить переменные. В этих координатах оператор Лапласа $\Delta = \nabla^2$ имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (3.14)$$

В таком случае собственные функции уравнения Шрёдингера можно выразить как произведение трех функций: R , Θ и Φ , каждая из которых зависит только от одной сферической координаты

$$\psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi). \quad (3.15)$$

После подстановки (3.14) и (3.15) в (3.13) уравнение Шрёдингера принимает вид

$$-\frac{1}{2} \left[\Theta \Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R \Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right] - \left(E + \frac{Z}{r} \right) R \Theta \Phi = 0.$$

Умножая получившееся выражение на $\frac{r^2 \sin^2 \theta}{R \Theta \Phi}$ и перегруппировывая слагаемые, получаем

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) r^2 \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}.$$

Левая и правая части уравнения зависят от различных переменных, поэтому они равны некоторой постоянной, которую обозначим m^2 . Теперь имеем два уравнения:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) r^2 \sin^2 \theta = m^2 - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right); \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0. \quad (3.17)$$

Разделив выражение (3.16) на $\sin^2 \theta$, вновь удастся разделить переменные в левой и правой частях уравнения:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) r^2 = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right).$$

Обозначив постоянную величину буквой c , получаем два уравнения:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) r^2 = c; \quad (3.18)$$

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = c. \quad (3.19)$$

Уравнение Шрёдингера для радиальной части волновой функции (3.18) электрона принимает вид

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{c}{2r^2} R - \frac{Z}{r} R = ER.$$

Его собственные значения, являющиеся энергией электрона в центральном кулоновском поле, равны

$$E \equiv E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2, \quad (3.20)$$

где *главное* квантовое число $n = 1, 2, \dots, \infty$.

Если ввести обозначение $\xi = \frac{2Z}{n}r$, то решение для собственной радиальной функции имеет вид

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi),$$

где $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ — *присоединенный полином Лягера*, который связан с *полиномом Лягера* $L_k(\xi)$ дифференциальным соотношением

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi), \quad L_k(\xi) = e^\xi \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k),$$

N_{nl} — коэффициент нормировки.

Так как r — сферическая координата, то для вычисления коэффициента нормировки нужно брать интеграл вида

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1.$$

Здесь опущен знак модуля, потому что R_{nl} — вещественная функция. Интегрирование последнего выражения позволяет получить значение нормировочного множителя собственной радиальной функции:

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

В представленных выражениях орбитальное квантовое число l принимает следующие значения: $l = 0, 1, \dots \leq (n-1)$.

Решения уравнения (3.17) имеют вид

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi},$$

а уравнения (3.19) —

$$\Theta = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta),$$

где $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ — *присоединенные полиномы Лежандра*, определяемые по формуле

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = \frac{(1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{(d \cos \theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l.$$

Они являются ортогональными функциями при различных значениях квантового числа l и при одинаковых значениях $|m|$.

Полные собственные функции для электрона в кулоновском поле имеют вид

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.21)$$

где $n = 1, 2, \dots$ — главное квантовое число; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ — орбитальное (азимутальное) квантовое число; $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ — магнитное квантовое число; $R_{nl}(r)$ — радиальная, $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta\Phi$ — угловая составляющие функции.

Согласно формуле (3.20) собственные значения E_n зависят только от главного квантового числа n , тогда как собственные функции (3.21) нумеруются тремя квантовыми числами n, l, m и зависят от значений всех трех квантовых чисел. Это означает, что электрон в центральном поле точечного заряда ядра находится в вырожденном по энергии состоянии.

При заданном значении n число l пробегает значения от 0 до $n-1$, поэтому число функций, отличающихся только номерами l и m , будет следующим:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Итак, собственное значение E_n вырождено n^2 -кратно. Такая большая степень вырождения связана с высокой симметрией центрального поля. В атоме водорода имеется еще вырождение по спину, которое не проявляется, так как в функции (3.21) опущена спиновая часть.

3.5.1. Радиальная функция распределения

В случае центрального поля, для которого введена сферическая система координат, элемент объема dV также следует брать в сферической системе координат, т.е.

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

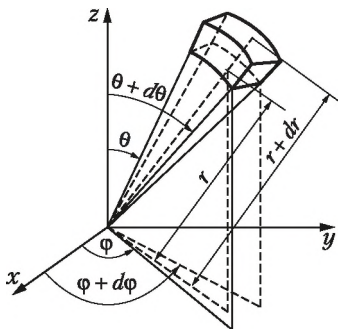


Рис. 3.5. Элемент объема в сферической системе координат

Такой элемент объема соответствует участку шарового слоя между r и $r + dr$, вырезанному телесным углом $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ (рис. 3.5).

Вероятность найти электрон, состояние которого описывается функцией $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ в этом элементе объема, равна

$$\begin{aligned} \rho_{nlm}(r, \theta, \varphi) dr d\theta d\varphi &= \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Определим вероятность $\rho(r)dr$ обнаружить электрон в сферическом слое между сферами радиусов r и $r + dr$, т.е. при любых углах θ и φ . Для этого нужно проинтегрировать выражение (3.22) по θ и φ и учесть, что функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ нормирована. Итак,

$$\begin{aligned} \rho(r)dr &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = R_{nl}^2(r) r^2 dr = P_{nl}(r) dr. \end{aligned}$$

Функция

$$P_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) \cdot r^2,$$

определяющая вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра, называется *радиальной функцией распределения*. Поскольку вероятность обнаружить электрон во всем пространстве равна единице, то радиальная функция распределения в зависимости от расстояния, естественно, нормирована на единицу:

$$\int_0^\infty P_{nl}(r) dr = 1.$$

Поэтому при конкретных значениях расстояния от ядра радиальная функция распределения принимает значения

$$0 \leq P_{nl} < 1.$$

3.5.2. Радиальные части волновых функций

Точную волновую функцию, соответствующую определенному набору квантовых чисел n , l и m , называют *атомной орбиталью* и сокращенно обозначают прописными буквами AO .

В табл. 3.1 приведены нормированные радиальные волновые функции для первых трех значений главного квантового числа.

Таблица 3.1

Нормированные функции $R_{nl}(r)$

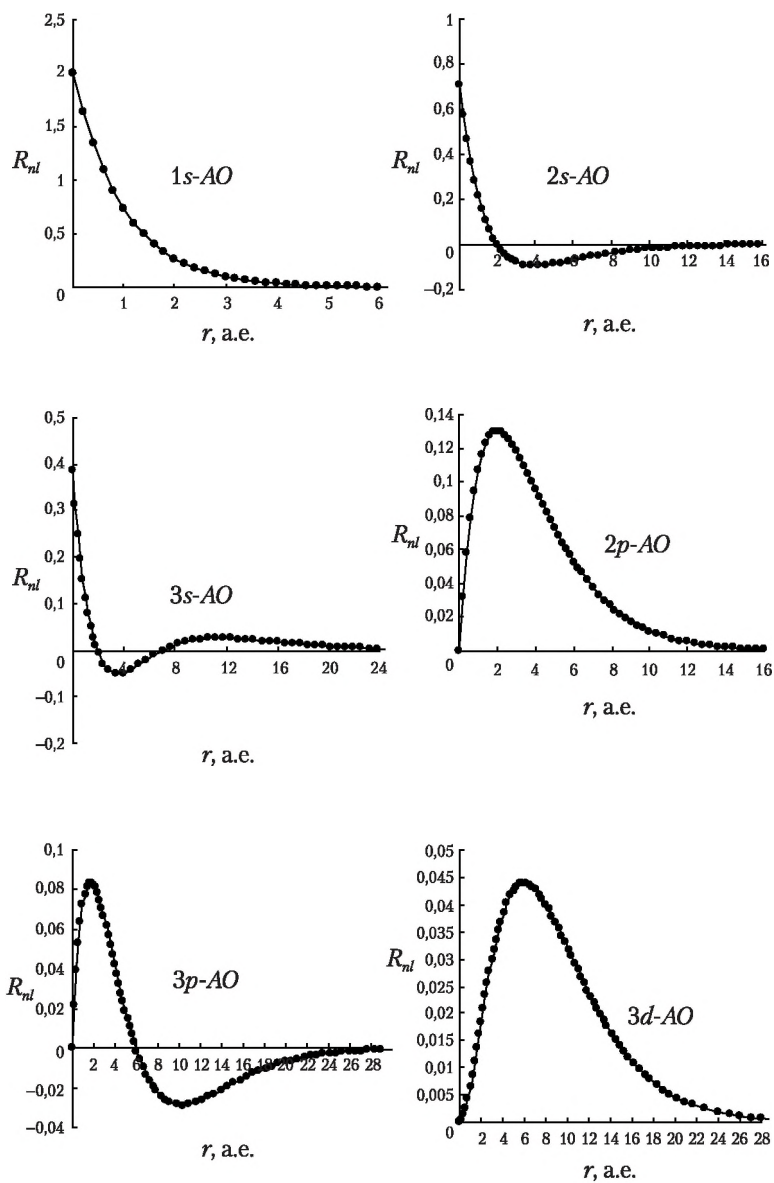
n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2Ne^{-\rho}$
2	0	$(2)^{-1/2}(1 - \frac{1}{2}\rho)Ne^{-\rho/2}$
	1	$(32)^{-1/2}\rho Ne^{-\rho/2}$
3	0	$2 \cdot (27)^{-1/2}(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2)Ne^{-\rho/3}$
	1	$8 \cdot (4374)^{-1/2}(\rho - \frac{1}{6}\rho^2)Ne^{-\rho/3}$
	2	$4 \cdot (196\,830)^{-1/2}\rho^2 Ne^{-\rho/3}$

Примечание. Здесь использованы следующие обозначения: $\rho = Zr/n$, $N = Z^{3/2}$.

На рис. 3.6 показаны их радиальные зависимости.

Радиальные функции распределения $P_{nl}(r)$ в отличие от самих радиальных функций $R_{nl}(r)$ принимают только положительные значения (рис. 3.7).

Вероятность нахождения электрона в некоторой точке пространства определяется не только значением r , но также и значениями углов θ , φ . Поэтому она зависит не только от радиальной $R_{nl}(r)$, но и от угловой составляющей $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ атомной орбитали.

Рис. 3.6. Радиальные зависимости функций $R_{nl}(r)$

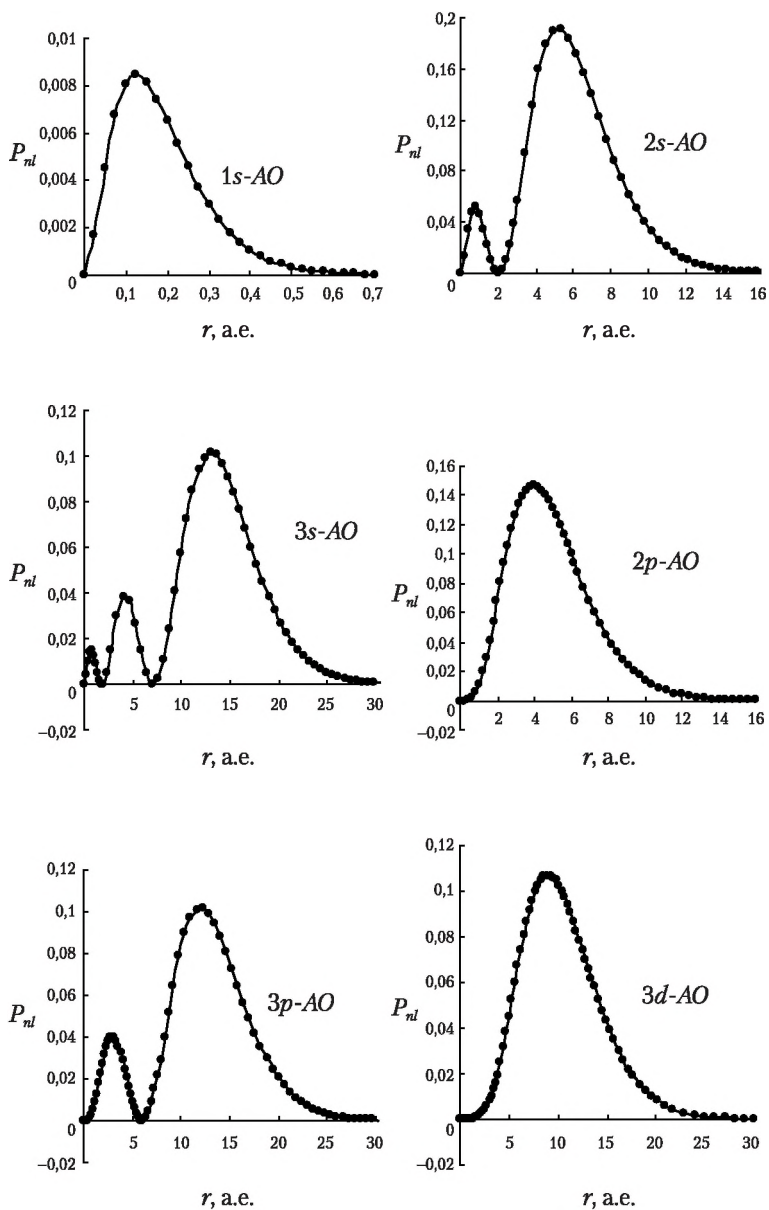


Рис. 3.7. Радиальные функции распределения АО водорода

3.5.3. Угловые части волновых функций

Функции

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{2\pi} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

являются комплексными, но обычно удобнее работать с действительными функциями.

В связи с тем что функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и $Y_{l(-m)}(\theta, \varphi)$ являются вырожденными, можно воспользоваться таким свойством вырожденных орбиталей, что их линейная комбинация также является решением уравнения Шрёдингера, с тем же самым собственным значением:

$$Y'_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(-1)^m Y_{lm} + Y_{l(-m)}]; \quad Y''_{lm} = \frac{1}{i\sqrt{2}} [(-1)^m Y_{lm} - Y_{l(-m)}].$$

Этими новыми функциями также можно пользоваться для рассмотрения многих проблем строения атомов и молекул. Составим эти комбинации функций, учтя формулы Эйлера:

$$\sin(m\varphi) = \frac{e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}}{2i}; \quad \cos(m\varphi) = \frac{e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}}{2}.$$

В результате получим

$$\left. \begin{array}{l} Y'_{lm} \\ Y''_{lm} \end{array} \right\} = \left[\frac{1}{2\pi} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) \left\{ \begin{array}{l} \cos(|m|\varphi) \\ \sin(|m|\varphi) \end{array} \right\}.$$

При построении таких орбиталей величина m теряет смысл проекции момента импульса. Теперь она лишь отражает источник происхождения новых орбиталей.

В декартовых координатах угловые функции для конкретных значений орбитального и магнитного (от используемых для построения новых орбиталей) квантовых чисел приведены в табл. 3.2.

При этом угловая зависимость определяется выражением от декартовых переменных

$$Y_{lm}^{xyz} = \frac{1}{2r^l} \sqrt{\frac{2l+1}{\pi}} F(x, y, z).$$

Для перехода к сферическим координатам в последнем выражении нужно учесть следующие соотношения:

$$z = r \cos \theta, \quad x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Таблица 3.2

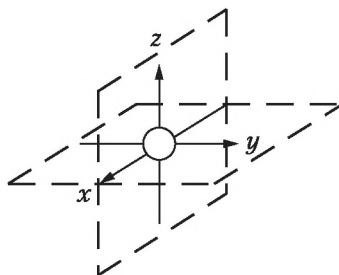
Угловые составляющие атомных орбиталей водорода

AO	l	m	$F(x, y, z)$	AO	l	m	$F(x, y, z)$
s	0	0	1	f_x	3	1	$\frac{1}{2}(5x^2 - 3r^2)x$
p_x	1	1	x	f_y	3	-1	$\frac{1}{2}(5y^2 - 3r^2)y$
p_y	1	-1	y	f_z	3	0	$\frac{1}{2}(5z^2 - 3r^2)z$
p_z	1	0	z	f'_x	3	3	$\frac{\sqrt{15}}{2}(y^2 - z^2)x$
d_{z^2}	2	0	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$	f'_y	3	-3	$\frac{\sqrt{15}}{2}(z^2 - x^2)y$
$d_{x^2-y^2}$	2	2	$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$	f'_z	3	2	$\frac{\sqrt{15}}{2}(x^2 - y^2)z$
d_{xz}	2	1	$\sqrt{3}xz$	f_{xyz}	3	-2	$\sqrt{15}xyz$
d_{yz}	2	-1	$\sqrt{3}yz$				
d_{xy}	2	-2	$\sqrt{3}xy$				

После такой подстановки легко получить угловое распределение s -, p - и d -функций, наглядно показанное диаграммами на рис. 3.8–3.10. Эти диаграммы получаются, если построить графики зависимости функций Y_{lm}^{xyz} от углов θ и ϕ .

Поскольку s -состоянию ($l = 0$) соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m = 0$), то любые возможные расположения s -электронного облака в пространстве идентичны. Действительно, математическая функция s -типа неизменна (рис. 3.8) по отношению к следующим действиям, называемым операциями симметрии: вращению вокруг любой из осей и отражению в любой из плоскостей, проходящих через начало координат.

Для нее также характерна неизменность по отношению к

Рис. 3.8. Ориентация и форма s -АО:

s -АО симметрична по отношению к основным операциям точечной группы симметрии: вращению, отражению и инверсии

инверсии относительно начала координат. Все перечисленные операции преобразуют систему саму в себя и оставляют нетронутой по крайней мере одну точку и относятся к точечным операциям симметрии (см. параграф 16.1). Незменность значений AO в любой точке пространства к операции симметрии называется симметричностью функции. s - AO — симметричная функция, так как при любой из операций симметрии, переводящей точку r_1 в точку r_2 , имеет место равенство: $\Psi(r_1) = \Psi(r_2)$.

p -орбитали характеризуются тремя различными значениями m ; в соответствии с этим они располагаются в пространстве тремя способами (рис. 3.9). При этом три p -электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления координатных осей (x , y или z). Если AO ориентирована вдоль оси x , то она называется p_x -орбиталью; соответственно определяются названия p_y - и p_z -орбиталей. Примечательно то, что при положительных значениях аргумента какой-либо из осей декартовой системы координат, соответствующая p - AO , положительна, а при отрицательных — отрицательна. На рис. 3.9 и впоследствии мы всегда будем изображать область отрицательных значений функции темной заливкой, а область положительных значений — светлой.

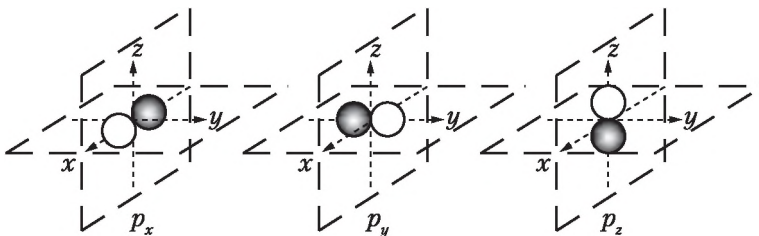


Рис. 3.9. Ориентация и форма p - AO :

p_x -орбиталь антисимметрична по отношению к операциям вращения вокруг осей y и z на угол π , отражению в плоскости yz и инверсии относительно начала координат

По отношению к вращению вокруг оси x на любой угол атомная орбиталь p_x симметрична, но по отношению к вращению на угол π вокруг оси y или z функция меняет знак. Значит, p_x - AO симметрична по отношению к вращению вокруг оси x и антисимметрична по отношению к вращению вокруг оси y или z на угол π . Также очевидно, что p_x -функция

симметрична по отношению к отражению в любой из плоскостей, проходящих через ось x , и антисимметрична по отношению к отражению в плоскости yz . Данная орбиталь также антисимметрична к операции инверсии относительно начала координат.

Для d -орбиталей ($l = 2$, рис. 3.10) возможно уже пять значений магнитного квантового числа и соответственно пять различных ориентаций d -электронных облаков в пространстве.

Названия d -АО и их симметрия находятся в полном соответствии друг другу. Орбиталь с индексом xy ориентирована вдоль диагонали между осями x и y ; знак ее в точке пространства с координатами (x, y, z) положителен, если произведение xy положительно, и наоборот. Аналогично определяется ориентация и значность d_{xz} -, d_{yz} -АО. Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ ориентирована вдоль осей x и y . Она положительна в точках пространства, располагающихся вдоль оси x (как и функция x^2 , имеющаяся в подстрочном индексе орбитали) и отрицательна вдоль оси y (как $-y^2$). Функция d_{z^2} всегда положительна в точках пространства, располагающихся вдоль оси z (подстрочный индекс z^2 в таких точках положителен).

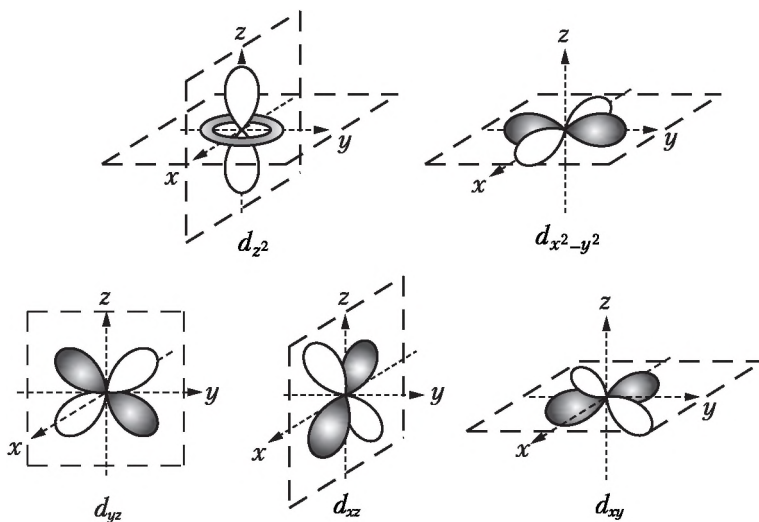


Рис. 3.10. Ориентация и форма d -АО

Таким образом, сферическая составляющая s -орбитали не зависит от углов, функция равноценна во всех направлениях. Знак функции выбирается положительным. Соот-

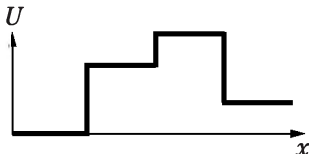
ответственно этому вероятность нахождения электрона одинакова в любом направлении. Узловой плоскости s -АО не имеет.

p_z -орбиталь имеет ориентацию и форму тела, образуемого вращением косинусоиды $\cos\theta$ ($0 \leq \theta \leq \pi$) вокруг оси z при изменении азимутального угла φ от 0 до 2π . Подобные образы «объемной косинусоиды», вытянутой вдоль выделенных осей x и y , имеют орбитали p_x и p_y . Знаки этих функций положительны при положительных значениях и отрицательны при отрицательных значениях аргумента. Эти орбитали имеют узловые плоскости: плоскость yz для p_x -АО, плоскость xz для p_y -АО и плоскость xy — для p_z -АО.

Орбитали $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} имеют по две узловые плоскости, а узловая поверхность орбитали d_{z^2} имеет более сложную форму.

Контрольные вопросы и задачи

1. Частица движется через потенциальный барьер следующего вида:



Сколько граничных условий следует наложить на волновые функции во всей области движения частицы? Запишите их.

2. Чему равно значение радиальной функции распределения $1s$ -электрона в центральном поле на расстоянии 2 а.е.? Нормированное выражение орбитали $\psi = 2\exp(-r)$.

3. Сколько узловых поверхностей имеет водородоподобная функция электрона в $3d$ -состоянии по радиальной и угловой составляющим? Как относится эта функция к операциям вращения, отражения и инверсии?

4. Рассчитайте значение нормирующего множителя волновой функции $A\exp\left(-\frac{3}{2}r\right)$ электрона в центральном поле.

5. Коэффициент отражения частиц от прямоугольного потенциального барьера равен 0,25. Во сколько раз амплитуда падающей волны де Бройля больше амплитуды отраженной волны? Чему равен коэффициент прохождения частиц через барьер?

6. Для приближенного расчета состояний атома могут быть выбраны слэтеровские (см. подпараграф 10.1.1) функции. Полу-

чите выражение для нормировочного множителя данной функции и рассчитайте расстояние от ядра максимума плотности вероятности $2p$ -электрона атома углерода, если эффективный заряд ядра орбитали равен 3,25 а.е.

7. Положение максимума радиальной функции распределения приближенно свидетельствует о размерах атома. В какое состояние ($n=?$) следует возбудить атом водорода, чтобы его размеры увеличились приблизительно в четыре раза? Для поиска решения воспользуйтесь слэтеровскими функциями.

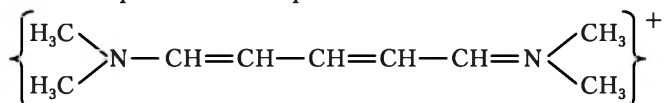
8. Рассчитайте энергию кванта излучения при возвращении электрона с третьего возбужденного состояния атома водорода в основное.

9. Получите выражения для средней кинетической и средней потенциальной энергии $1s$ -электрона атома водорода в базисе нормированных слэтеровских функций.

10. Составьте одномерное уравнение Шрёдингера для электрона, движущегося при потенциале $U = 0$ по кольцу радиуса r . При этом воспользуйтесь выражением для оператора кинетической энергии в сферических координатах. Используйте в качестве

пробной волновую функцию вида $\Psi_k = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin(k\varphi)$ и определите спектр собственных значений.

11. Как изменится длина волны первого электронного перехода в системе органического красителя



при замене центральной группы CH на группу CH_2 ?

12. Составьте одномерные уравнения Шрёдингера для частиц с массами m и $2m$, движущихся при потенциале $U = E/2$. Приведите общие решения. Постройте график изменения плотности вероятности частицы вдоль координаты x для каждого из двух случаев. Сделайте вывод о влиянии массы частицы на ее плотность вероятности.

13. Составьте одномерное уравнение Шрёдингера для 1-й и 2-й частиц с массами m , движущихся в бесконечно глубоких потенциальных ямах $0 < x < a$ и $0 < x < b$ соответственно. Здесь $a = 2b$ при потенциале $U = 0$. В качестве пробной функции испытайте функцию $\psi = A \sin(kx + c)$. Определите спектр собственных значений каждой частицы. Постройте энергетическую диаграмму для этих частиц и приведите вид волновых функций для вторых собственных значений. Как длина потенциальной ямы сказывается на этих величинах?

14. Приближенно можно считать, что в атоме лития электрон находится в бесконечно глубоком потенциальном ящике шириной $3,2 \cdot 10^{-8}$ см. В атоме цезия ширина соответствующего ящика

составляет около $5 \cdot 10^{-8}$ см. Как изменится длина волны электромагнитного излучения, поглощаемого при переходе из основного в первое возбужденное состояние в атоме цезия по сравнению с атомом лития? Сравните полученный вывод с результатом, получающимся на основании решения уравнения Шрёдингера для водородоподобного атома.

15. Изобразите графики радиальных составляющих волновой функции и плотности вероятности для $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -атомных орбиталей водорода. Составьте таблицу преобразования $d_{x^2-y^2}$ -АО при операциях точечной группы симметрии. Определите узловые поверхности.

16. Рассчитайте вероятность обнаружения электрона в каждой трети одномерной бесконечно глубокой потенциальной ямы длиной a , находящегося в основном состоянии.

17. Чему равна вероятность обнаружения электрона в центральной трети бесконечно глубокой потенциальной ямы, если его состояния описываются квантовыми числами $n = 1$ и 2 ?

18. Волновая функция $1s$ -электрона атома водорода имеет вид $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r)$. Рассчитайте радиусы сфер, заключающих в себе

0,90 и 0,99 вероятности нахождения электрона. Воспользуйтесь сферической системой координат.

19. Сравните вероятность проникновения электрона в область вблизи ядра ($x \rightarrow 0$ или $r \rightarrow 0$) для s -, p - и d -функций. Воспользуйтесь поиском пределов плотности вероятности для радиальных составляющих функций.

20. В стационарное одномерное уравнение Шрёдингера входит вторая производная волновой функции — ее кривизна. Установите, как зависит форма кривой $\psi(x)$ от разности полной и потенциальной энергий $E - U$.

21. Получите выражение для среднего значения квадрата координаты гармонического осциллятора в низшем и следующем по энергии колебательных состояниях. Как при увеличении колебательного квантового числа изменяется среднеквадратичная амплитуда колебаний? Что произойдет с ней при увеличении массы осциллятора?

Глава 4

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

4.1. Теория возмущений, не зависящих от времени

Теория возмущений используется для качественного рассмотрения того, как влияют на энергию и волновую функцию системы искажение ее структуры, замена одного ее фрагмента другим, внешнее поле. Она позволяет рассчитывать поправки к энергии молекулы, связанные с учетом электронной корреляции, и рассматривать течение процессов во времени.

Пусть необходимо решить уравнение Шрёдингера

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (4.1)$$

в котором оператор \mathbf{H} мало отличается от некоторого другого оператора \mathbf{H}^0 . Причем для оператора \mathbf{H}^0 известно точное решение уравнения Шрёдингера

$$\mathbf{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \quad (4.2)$$

в виде набора конкретных собственных значений и собственных функций

$$E_i^0 \text{ и } \psi_i^0, \text{ где } i = 1, 2, \dots, n, \dots$$

Представим оператор \mathbf{H} в виде суммы двух операторов

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \lambda\mathbf{h}, \quad (4.3)$$

где λ — безразмерная постоянная, а оператор \mathbf{h} является малым возмущением оператора \mathbf{H} .

В этом случае для решения уравнения Шрёдингера может быть применена теория возмущений.

С учетом (4.3) перепишем уравнение (4.1) в виде

$$(\mathbf{H}^0 + \lambda\mathbf{h})\psi_n = E_n\psi_n. \quad (4.4)$$

4.1.1. Отсутствие вырождения

Пусть в ряду E_i^0 все решения ψ_i невырождены. Так как ψ_n и E_n являются функциями λ , мы можем их разложить в ряды вида

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots; \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots,\end{aligned}$$

где ψ_n^1, E_n^1 — величины первого порядка малости, как и возмущение; ψ_n^2, E_n^2 — величины второго порядка малости и т.д.

Подставляя последние две формулы в (4.4), получаем

$$\begin{aligned}\mathbf{H}^0 \psi_n^0 + \lambda (\mathbf{h} \psi_n^0 + \mathbf{H}^0 \psi_n^1) + \lambda^2 (\mathbf{h} \psi_n^1 + \mathbf{H}^0 \psi_n^2) + \dots = \\ = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda (E_n^1 \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n^1) + \lambda^2 (E_n^2 \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^0 \psi_n^2) + \dots\end{aligned}$$

Чтобы равенство удовлетворялось при различных λ , коэффициенты при λ в одной и той же степени по обе стороны уравнения должны быть равны. Поэтому последнее уравнение распадается на систему уравнений, для членов различного порядка малости:

$$\begin{cases} \mathbf{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \\ (\mathbf{H}^0 - E_n^0) \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^0 - \mathbf{h} \psi_n^0, \\ (\mathbf{H}^0 - E_n^0) \psi_n^2 = E_n^2 \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^1 - \mathbf{h} \psi_n^1, \\ \dots \end{cases}$$

Согласно выражению (4.2) первое из полученных уравнений имеет точное решение по условию задачи. Второе уравнение содержит члены первого порядка малости, третье — члены второго порядка малости и т.д.

Чтобы решить уравнение, содержащее величины первого порядка малости:

$$(\mathbf{H}^0 - E_n^0) \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^0 - \mathbf{h} \psi_n^0,$$

подставим в него разложение ψ_n^1 в ряд по полной системе ортонормированных функций:

$$\psi_n^1 = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^0.$$

В результате получим

$$(\mathbf{H}^0 - E_n^0) \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^0 = E_n^1 \psi_n^0 - \mathbf{h} \psi_n^0.$$

Умножая слева обе части полученного уравнения на ψ_n^{0*} и интегрируя, имеем

$$\begin{aligned}\sum_{m=1}^{\infty} c_m \int \psi_n^{0*} (\mathbf{H}^0 - E_n^0) \psi_m^0 d\tau &= E_n^1 \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d\tau - \int \psi_n^{0*} \mathbf{h} \psi_n^0 d\tau; \\ \sum_{m=1}^{\infty} c_m (\int \psi_n^{0*} \mathbf{H}^0 \psi_m^0 d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*} \psi_m^0 d\tau) &= E_n^1 \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d\tau - \int \psi_n^{0*} \mathbf{h} \psi_n^0 d\tau; \\ 0 &= E_n^1 - \int \psi_n^{0*} \mathbf{h} \psi_n^0 d\tau.\end{aligned}$$

Таким образом, мы получили выражение для энергии возмущения первого порядка

$$E_n^1 = H_{nn}^1 = \int \psi_n^{0*} \mathbf{h} \psi_n^0 d\tau. \quad (4.5)$$

Аналогичной подстановкой и умножением на ψ_m^{0*} можно определить коэффициенты c_m , возникающие при $m \neq n$:

$$\begin{aligned}\sum_{m=1}^{\infty} c_m \int \psi_m^{0*} (\mathbf{H}^0 - E_n^0) \psi_m^0 d\tau &= E_n^1 \int \psi_m^{0*} \psi_n^0 d\tau - \int \psi_m^{0*} \mathbf{h} \psi_n^0 d\tau; \\ \sum_{m=1}^{\infty} c_m (\int \psi_m^{0*} \mathbf{H}^0 \psi_m^0 d\tau - E_n^0 \int \psi_m^{0*} \psi_m^0 d\tau) &= 0 - \int \psi_m^{0*} \mathbf{h} \psi_n^0 d\tau; \\ \sum_{m=1}^{\infty} c_m (E_m^0 - E_n^0) &= -H_{mn}^1; \\ c_m (E_m^0 - E_n^0) &= -H_{mn}^1; \\ c_m &= \frac{H_{mn}^1}{E_n^0 - E_m^0}.\end{aligned}$$

Коэффициент c_n , имеющий место при $m = n$, получаем из условия нормировки ψ_n :

$$\begin{aligned}\int \psi_n^* \psi_n d\tau &= 1; \\ \int (\psi_n^{0*} + \lambda \psi_n^{1*} + \lambda^2 \psi_n^{2*} + \dots) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots) d\tau &= 1; \\ \int [\psi_n^{0*} \psi_n^0 + \lambda (\psi_n^{0*} \psi_n^1 + \psi_n^{1*} \psi_n^0) + \lambda^2 (\psi_n^{0*} \psi_n^2 + \psi_n^{2*} \psi_n^0 + \psi_n^{1*} \psi_n^1) + \dots] d\tau &= 1; \\ 1 + \int \left[\lambda \left(\psi_n^{0*} \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^{0*} \psi_n^0 \right) + \lambda^2 (\psi_n^{0*} \psi_n^2 + \psi_n^{2*} \psi_n^0 + \psi_n^{1*} \psi_n^1) + \dots \right] d\tau &= 1.\end{aligned}$$

Последнее выражение справедливо, если каждое слагаемое, включающее множитель λ и выражение в круглых скобках, равны нулю.

Тогда

$$\int \left(\psi_n^{0*} \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^{0*} \psi_n^0 \right) d\tau = \int \left(\sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_n^{0*} \psi_m^0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m^{0*} \psi_n^0 \right) d\tau =$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} (c_m \int \psi_n^{0*} \psi_m^0 d\tau + c_m \int \psi_m^{0*} \psi_n^0 d\tau) = c_n + c_n = 0.$$

Это условие дает c_n и, следовательно, функция ψ_n^1 имеет вид

$$\psi_n^1 = \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{H_{mn}^1}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0.$$

Из данного уравнения следует, что ряд будет сходиться, если

$$|H_{mn}^1| \ll |E_n^0 - E_m^0|,$$

т.е. матричные элементы оператора \mathbf{h} должны быть малы по сравнению с разностями невозмущенных уровней энергии.

Разлагая функцию ψ_n^2 в ряд по собственным функциям ψ_m^0 и рассматривая уравнение, содержащее члены второго порядка малости:

$$(\mathbf{H}^0 - E_n^0) \psi_n^2 = E_n^2 \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^1 - \mathbf{h} \psi_n^1,$$

можно найти поправки второго порядка к энергии и волновой функции.

Окончательно с учетом поправок первого и второго порядка E_n и ψ_n примут вид

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^1 + \lambda^2 \sum_{m(\neq n)} \frac{H_{nm}^1 H_{mn}^1}{E_n^0 - E_m^0} + \dots;$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \sum_{m(\neq n)} \frac{H_{mn}^1}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 +$$

$$+ \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} \left[\sum_{m(\neq n)} \frac{H_{km}^1 H_{mn}^1}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_m^0)} - \frac{H_{kn}^1 H_{kn}^1}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right] \psi_k^0 + \lambda^3 (\dots) + \dots$$

4.1.2. Наличие вырождения

Предположим, что k -е собственное значение E_k^0 уравнения Шрёдингера для невозмущенной системы имеет g линейно-независимых (вырожденных) собственных функций

$$\psi_{k1}^0, \psi_{k2}^0, \dots, \psi_{kg}^0.$$

Так как уравнение Шрёдингера линейно-однородно, то однородная линейная комбинация указанных линейно-независимых собственных функций, т.е.

$$\psi_k^0 = \sum_{i=1}^g c_i \psi_{ki}^0, \quad (4.6)$$

также является решением волнового уравнения для E_k^0 . В этом выражении c_i — постоянные, которые необходимо определить вместе с поправками первого порядка к собственным значениям.

Итак, мы имеем уравнение Шрёдингера

$$(\mathbf{H}^0 + \lambda \mathbf{h})\psi_k = E_k \psi_k. \quad (4.7)$$

Представим, как и в случае отсутствия вырождения, возмущенные собственные значения и собственные функции в виде рядов

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \lambda^2 \psi_k^2 + \dots; \\ E_k &= E_k^0 + \lambda E_k^1 + \lambda^2 E_k^2 + \dots \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в уравнение (4.7) и пренебрегая членами второго и высших порядков малости, получим уравнение

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^0 \psi_k^0 + \lambda(\mathbf{h} \psi_k^0 + \mathbf{H}^0 \psi_k^1) + \dots &= E_k^0 \psi_k^0 + \lambda(E_k^1 \psi_k^0 + E_k^0 \psi_k^1) + \dots; \\ \mathbf{H}^0 \psi_k^0 - E_k^0 \psi_k^0 + \lambda(\mathbf{h} \psi_k^0 - E_k^1 \psi_k^0 + \mathbf{H}^0 \psi_k^1 - E_k^0 \psi_k^1) + \dots &= 0; \\ (\mathbf{H}^0 - E_k^0) \psi_k^1 &= (E_k^1 - \mathbf{h}) \psi_k^0. \end{aligned}$$

Если подставить в последнее выражение разложение (4.6), то его можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}^0 - E_k^0) \psi_k^1 &= (E_k^1 - \mathbf{h}) \sum_{i=1}^g c_i \psi_{ki}^0, \\ (\mathbf{H}^0 - E_k^0) \psi_k^1 &= \sum_{i=1}^g c_i E_k^1 \psi_{ki}^0 - \sum_{i=1}^g c_i \mathbf{h} \psi_{ki}^0. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Разложим функцию ψ_k^1 по собственным функциям ψ_{ki}^0 :

$$\psi_k^1 = \sum_{i=1}^g a_i \psi_{ki}^0$$

и подставим это разложение в последнее из двух уравнений (4.8). Умножим его слева на ψ_{kj}^0 и затем проинтегрируем получившееся выражение. В результате имеем

$$\begin{aligned} \int \Psi_{kj}^{0*} (\mathbf{H}^0 - E_k^0) \sum_{i=1}^G a_i \Psi_{ki}^0 d\tau &= \int \Psi_{kj}^{0*} \sum_{i=1}^G c_i E_k^1 \Psi_{ki}^0 d\tau - \int \Psi_{kj}^{0*} \sum_{i=1}^G c_i \mathbf{h} \Psi_{ki}^0 d\tau; \\ \sum_{i=1}^G a_i \int \Psi_{kj}^{0*} (\mathbf{H}^0 - E_k^0) \Psi_{ki}^0 d\tau &= \sum_{i=1}^G c_i E_k^1 \int \Psi_{kj}^{0*} \Psi_{ki}^0 d\tau - \sum_{i=1}^G c_i \int \Psi_{kj}^{0*} \mathbf{h} \Psi_{ki}^0 d\tau; \\ \sum_{i=1}^G a_i \int \Psi_{kj}^{0*} (\mathbf{H}^0 - E_k^0) \Psi_{ki}^0 d\tau &= \sum_{i=1}^G c_i E_k^1 S_{ji} - \sum_{i=1}^G c_i h_{ji}; \\ 0 &= \sum_{i=1}^G c_i (E_k^1 S_{ji} - h_{ji}); \\ \sum_{i=1}^G c_i (h_{ji} - E_k^1 S_{ji}) &= 0, \end{aligned} \quad (4.9)$$

где матричные элементы оператора возмущения и перекрытия (в ортонормированном базисе — единичного оператора) соответственно даются интегралами

$$\begin{aligned} h_{ji} &= \int \Psi_{kj}^{0*} \mathbf{h} \Psi_{ki}^0 d\tau; \\ S_{ji} &= \int \Psi_{kj}^{0*} \Psi_{ki}^0 d\tau. \end{aligned}$$

Выражение (4.9) может быть записано в развернутой форме для ортонормированных функций:

[illegible]

Эти уравнения представляют собой систему g однородных линейных уравнений с g независимыми переменными c_1, c_2, \dots, c_g . Такая система уравнений, как уже говорилось ранее, имеет нетривиальное решение тогда, когда детерминант, построенный из коэффициентов этой системы, равен нулю:

$$\begin{vmatrix} (h_{11} - E_k^1) & h_{12} & \dots & h_{1g} \\ h_{21} & (h_{22} - E_k^1) & \dots & h_{2g} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{g1} & h_{g2} & \dots & (h_{gg} - E_k^1) \end{vmatrix} = 0. \quad (4.11)$$

Для нахождения собственных значений E_k^1 мы имеем характеристическое уравнение степени g , которое благодаря свойству самосопряженности $h_{ij} = h_{ji}^*$ имеет g действительных корней. Таким образом, благодаря возмущению вырождение в общем случае снимается и для поправки к собственному значению энергии E_k в первом приближении получается g значений: $E_{k1}^1, E_{k2}^1, \dots, E_{kg}^1$.

Определение собственной функции, соответствующей какому-либо корню E_{ki}^1 характеристического уравнения (4.11), производится подстановкой значения E_{ki}^1 в систему уравнений (4.10). Разделив каждое из $g-1$ этих уравнений на c_g , можно в явной форме определить $g-1$ отношений:

$$\frac{c_1}{c_g}, \frac{c_2}{c_g}, \dots, \frac{c_{g-1}}{c_g}.$$

Для полного определения всех коэффициентов c_i необходимы еще уравнения ортонормировки (см. параграф 1.3). Таким образом, определив значения c_i , с помощью выражения

$$\psi_k^0 = \sum_{i=1}^g c_i \psi_{ki}^0$$

получаем собственные функции ψ_k^0 нулевого порядка для каждого из g корней характеристического уравнения.

4.2. Вариационный принцип

Вариационный принцип заключается в следующей теореме: *если наименьшее собственное значение гамильтониана системы \mathbf{H} равно E_1 , а ψ_1 — точная волновая функция этого состояния, то для любой произвольной нормированной функции ψ выполняется соотношение*

$$\bar{E} = \int \psi^* \mathbf{H} \psi d\tau \geq \int \psi_1^* \mathbf{H} \psi_1 d\tau = E_1. \quad (4.12)$$

Действительно, произвольная функция ψ может быть представлена рядом по ортонормированным собственным функциям любого эрмитова оператора (например, \mathbf{H}):

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i. \quad (4.13)$$

Если ψ нормирована, то

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 1,$$

или

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = 1. \quad (4.14)$$

Подставляя в (4.12) разложение (4.13), получаем

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* \psi_i^* \mathbf{H} \sum_{j=1}^{\infty} c_j \psi_j d\tau = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* \sum_{j=1}^{\infty} c_j \int \psi_i^* \mathbf{H} \psi_j d\tau = \\ &= \sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j \int \psi_i^* E_j \psi_j d\tau = \sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j S_{ij} E_j = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i E_i = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 E_i. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Умножая обе части уравнения (4.14) на E_1 и вычитая полученное выражение из (4.15), получаем

$$\bar{E} - E_1 = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 (E_i - E_1).$$

Так как $|c_i|^2$ всегда положительно или равно нулю и по условию E_1 является наименьшим собственным значением оператора \mathbf{H} , т.е. всегда соблюдаются соотношения $E_i \geq E_1$, то всегда будет справедливым и соотношение

$$\bar{E} \geq E_1.$$

Приближенная функция ψ , подставляемая в (4.12), называется *пробной волновой функцией*. Чем лучше пробная волновая функция аппроксимирует точную, тем ближе значение энергии, полученное с помощью этой пробной функции, к истинному значению. Для придания гибкости пробной функции в нее удобно ввести неизвестные варьируемые параметры c_1, c_2, \dots, c_n . Эти параметры находят из условий минимума функции по каждому из параметров

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.16)$$

4.2.1. Вариационный метод Ритца

В вариационном методе Ритца пробная волновая функция ψ берется в виде ограниченной линейной комбинации n независимых функций, которые могут быть и не ортонормированными

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Phi_i. \quad (4.17)$$

В этом выражении коэффициенты c_i являются варьируемыми параметрами. Подставляя функцию (4.17) в выражение для энергии (4.12), получаем (см. параграф 2.2)

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j \int \Phi_i \mathbf{H} \Phi_j d\tau}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j \int \Phi_i \Phi_j d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j S_{ij}}, \quad (4.18)$$

где H_{ij} — матричные элементы гамильтониана; S_{ij} — матрица интегралов перекрывания функций.

Перепишем получившееся выражение в другом виде

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j H_{ij} - E \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j S_{ij} = 0. \quad (4.19)$$

Условиями минимума энергии, вычисленной с помощью выражения (4.18), являются уравнения (4.16). Дифференцируя (4.19) по \dot{c}_i , получаем

$$\sum_{j=1}^n \dot{c}_j H_{ij} - \frac{\partial E}{\partial \dot{c}_i} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j S_{ij} - E \sum_{j=1}^n \dot{c}_j S_{ij} = 0. \quad (4.20)$$

Из условий (4.16) следует, что

$$\frac{\partial E}{\partial \dot{c}_i} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dot{c}_i \dot{c}_j S_{ij} = 0.$$

Поэтому (4.20) превращается в систему уравнений

$$\sum_{j=1}^n \dot{c}_j H_{ij} - E \sum_{j=1}^n \dot{c}_j S_{ij} = 0,$$

которую запишем в более компактном виде

$$\sum_{j=1}^n \dot{c}_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0. \quad (4.21)$$

Получившаяся система линейных однородных уравнений имеет нетривиальные решения только тогда, когда ее детерминант равен нулю, т.е.

$$|H_{ij} - E S_{ij}| = 0. \quad (4.22)$$

Решением этого характеристического уравнения находят n корней E_1, E_2, \dots, E_n . Наименьшее значение E_1 является оценкой сверху энергии основного состояния, остальные корни в рамках вариационного метода Ритца являются оценками сверху для энергии соответствующих возбужденных состояний.

Для нахождения волновой функции основного состояния необходимо наименьший корень уравнения (4.22) подставить в систему уравнений (4.21) и найти коэффициенты c_i . Аналогично находятся волновые функции возбужденных состояний.

Для нахождения собственных значений и собственных функций возбужденных состояний необходимо дополнительно учесть условие ортогональности всех собственных функций.

4.3. Теория возмущений и эффект Штарка

Рассмотрим сдвиг энергетических уровней атома водорода во внешнем электрическом поле (*эффект Штарка*) напряженности F , которая в опытах имеет порядок 10^4 – 10^5 В/см. Она значительно меньше внутриатомной напряженности поля, создаваемой ядром и составляющей в атоме водорода около $\frac{e}{a_0} \approx 5 \cdot 10^9$ В/см.

Поэтому для решения задачи можно использовать теорию возмущений. Выберем начало координат в ядре и направим ось z вдоль поля F . Тогда возмущающий гамильтониан (энергия взаимодействия электрона с внешним полем) равен

$$\mathbf{h} = eFz \quad \text{или в а.е.} \quad \mathbf{h} = Fz.$$

Нулевым приближением в этой задаче являются собственные функции и собственные значения уравнения Шрёдингера для электрона в изолированном атоме водорода.

В основном состоянии атома водорода $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$. Энергия электрона, как известно, есть функция главного квантового числа

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}.$$

Волновая функция (1s-AO) имеет вид (см. табл. 3.1 и 3.2)

$$\psi_{1s} = 2NY_{1s}e^{-\rho} = 2NY_{1s}\exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \quad \text{при } Z = 1 \text{ а.е.}$$

Энергия возмущения первого порядка (см. выражение (4.5)) определяется интегралом

$$E_n^1 = \int \psi_{1s} \mathbf{h} \psi_{1s} d\tau.$$

Подставляя конкретное выражение для $1s$ -АО и переходя к полярным координатам, получаем

$$\begin{aligned}
 E_n^1 &= 4N^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) z F \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) Y_{1s}^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \\
 &= 4N^2 F \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{2Zr}{n}\right) r^3 dr \left(\frac{1}{4\pi}\right) \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \\
 &= \frac{N^2 F}{\pi} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2Zr}{n}\right) r^3 dr \int_0^\pi \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\
 &= \frac{N^2 F}{\pi} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2Zr}{n}\right) r^3 dr \left(\frac{1}{2} \sin^2\theta\right)_0^\pi (2\pi) = 0.
 \end{aligned}$$

Итак, поправка первого порядка к энергии основного состояния атома водорода равна нулю — уровень не расщепляется и не изменяет своей энергии.

Рассмотрим следующие (возбужденные) состояния атома водорода. Невозмущенное состояние с главным квантовым числом $n = 2$ четырехкратно вырождено, так как энергии электрона, описываемого $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО, совпадают и имеют значение $E_n = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2^2}$ а.е. Поэтому для нахождения значений энергии электрона в электрическом поле следует воспользоваться теорией возмущений для вырожденных состояний. Матричные элементы возмущения характеристического уравнения рассчитываются по формуле

$$h_{ji} = \int \psi_{kj}^0 \hat{h} \psi_{ki}^0 d\tau.$$

Для удобства выпишем еще раз математические выражения для $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО водорода:

$$\psi_{2s} = (2)^{-1/2} \left(1 - \frac{1}{2}\rho\right) N e^{-\rho/2} \frac{1}{2\sqrt{\pi}};$$

$$\psi_{2p_x} = (32)^{-1/2} \rho N e^{-\rho/2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r};$$

$$\psi_{2p_y} = (32)^{-1/2} \rho N e^{-\rho/2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r};$$

$$\psi_{2p_z} = (32)^{-1/2} \rho N e^{-\rho/2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}.$$

Вычислим матричные элементы возмущений

$$\begin{aligned} h_{11} \equiv h_{2s2s} &= \frac{N^2}{8\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right)^2 \exp(-\rho) z F r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \frac{N^2 F}{8\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right)^2 \exp(-\rho) r^3 dr \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi = 0. \end{aligned}$$

Данный интеграл из-за угловой части, определяемой магнитным квантовым числом, так же, как и соответствующий интеграл для $1s-AO$ (см. выше), равен нулю. Аналогично из-за угловых частей, определяемых магнитными квантовыми числами, будут равны нулю интегралы

$$h_{22} \equiv h_{2p_x 2p_x} = 0, \quad h_{33} \equiv h_{2p_y 2p_y} = 0, \quad h_{33} \equiv h_{2p_z 2p_z} = 0.$$

Равенство нулю этих интегралов легко доказать и на основе симметрии подынтегральных выражений. Воспользуемся этим приемом для нахождения ненулевых недиагональных матричных элементов возмущения. Интеграл $h_{12} \equiv h_{2s2p_x}$ включает произведение zx (z — от возмущения и x — от угловой части $2p_x-AO$). Это произведение принимает равное число положительных (при $z > 0$ и $x > 0$, $z < 0$ и $x < 0$) и отрицательных (при $z > 0$ и $x < 0$, $z < 0$ и $x > 0$) значений. Поэтому подынтегральная функция будет нечетной, а интеграл равняться нулю. По аналогичной причине равны нулю и другие рассматриваемые интегралы, кроме двух. Эти два интеграла содержат четные функции в подынтегральных выражениях и не равны нулю. В итоге имеем

$$\begin{aligned} h_{12} \equiv h_{2s2p_x} &= 0, \quad h_{13} \equiv h_{2s2p_y} = 0, \quad h_{14} \equiv h_{2s2p_z} \neq 0, \\ h_{21} \equiv h_{2p_x 2s} &= 0, \quad h_{23} \equiv h_{2p_x 2p_y} = 0, \quad h_{24} \equiv h_{2p_x 2p_z} = 0, \\ h_{31} \equiv h_{2p_y 2s} &= 0, \quad h_{32} \equiv h_{2p_y 2p_x} = 0, \quad h_{34} \equiv h_{2p_y 2p_z} = 0, \\ h_{41} \equiv h_{2p_z 2s} &\neq 0, \quad h_{42} \equiv h_{2p_z 2p_x} = 0, \quad h_{43} \equiv h_{2p_z 2p_y} = 0. \end{aligned}$$

Вычислим ненулевой матричный элемент

$$\begin{aligned} h_{14} \equiv h_{2s2p_z} &= \frac{\sqrt{3}N^2 F}{32\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \rho \exp(-\rho) z r^{\frac{2}{r}} dr \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \frac{\sqrt{3}N^2 F}{32\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \rho \exp(-\rho) r^3 dr \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \end{aligned}$$

$$= \frac{\sqrt{3}N^2 FZ}{32\pi n} \int_0^\infty \left(1 - \frac{Zr}{2n}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) r^4 dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Получившиеся интегралы легко вычисляются непосредственно или с использованием таблиц интегралов. В результате получаем

$$h_{14} = h_{41} = -3F.$$

Составляем характеристическое уравнение в матричной форме

$$\begin{vmatrix} (0 - E_k^1) & 0 & 0 & -3F \\ 0 & (0 - E_k^1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (0 - E_k^1) & 0 \\ -3F & 0 & 0 & (0 - E_k^1) \end{vmatrix} = 0.$$

Решим его, сначала упростив

$$\begin{vmatrix} E_k^1 & 0 & 0 & 3F \\ 0 & E_k^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_k^1 & 0 \\ 3F & 0 & 0 & E_k^1 \end{vmatrix} = 0,$$

а затем разложив детерминант 4-го порядка по второй строке

$$E_k^1 \cdot \begin{vmatrix} E_k^1 & 0 & 3F \\ 3F & 0 & E_k^1 \end{vmatrix} = 0.$$

Получившийся детерминант третьего порядка разложим вновь по второй строке

$$E_k^1 \cdot E_k^1 \cdot \begin{vmatrix} E_k^1 & 3F \\ 3F & E_k^1 \end{vmatrix} = (E_k^1)^2 [(E_k^1)^2 - (3F)^2] = 0.$$

Итак, уравнение имеет четыре корня:

$$E_{k1}^1 = 0, \quad E_{k2}^1 = 0, \quad E_{k3}^1 = +3F, \quad E_{k4}^1 = -3F.$$

Их значения говорят о том, что в электрическом поле четырехкратно вырожденный второй энергетический уровень атома водорода и водородоподобных атомов и ионов расщепляется на три уровня. Центральный уровень является двукратно вырожденным и отвечает движению электрона

преимущественно в плоскости xy . Энергия этого уровня равна энергии невозмущенного уровня в изолированном атоме водорода. Два других уровня энергии находятся соответственно выше и ниже на величину $3F$, что наглядно видно на рис. 4.1.

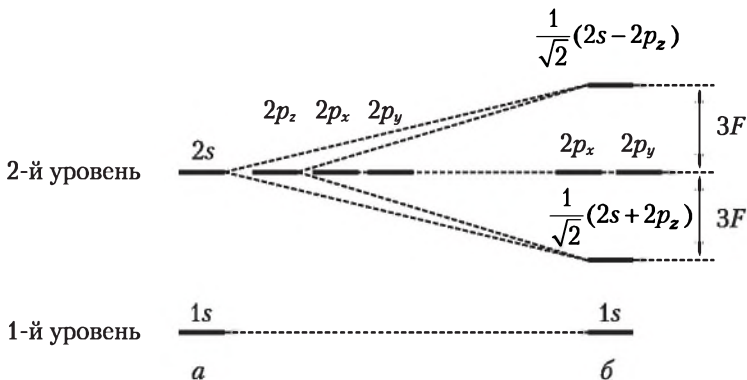


Рис. 4.1. Положение энергетических уровней атома водорода без электрического поля (а) и при наложенном электрическом поле (б)

Для определения волновых функций, отвечающих расщепленным в электрическом поле уровням атома водорода, воспользуемся выражением (4.10). Поскольку в рассматриваемом случае кратность вырождения равна четырем, имеем следующую систему однородных линейных уравнений:

$$\begin{cases} (h_{11} - E_k^1)c_1 + h_{12}c_2 + h_{13}c_3 + h_{14}c_4 = 0, \\ h_{21}c_1 + (h_{22} - E_k^1)c_2 + h_{23}c_3 + h_{24}c_4 = 0, \\ h_{31}c_1 + h_{22}c_2 + (h_{33} - E_k^1)c_3 + h_{34}c_4 = 0, \\ h_{41}c_1 + h_{42}c_2 + h_{43}c_3 + (h_{44} - E_k^1)c_4 = 0. \end{cases}$$

После подстановки вычисленных значений матричных элементов возмущений она принимает вид

$$\begin{cases} E_k^1 c_1 + 3Fc_4 = 0, \\ E_k^1 c_2 = 0, \\ E_k^1 c_3 = 0, \\ 3Fc_1 + E_k^1 c_4 = 0. \end{cases}$$

Подставляя в данную систему уравнений первые два корня вышеприведенного детерминантного уравнения

$$E_{k1}^1 = 0 \text{ и } E_{k2}^1 = 0,$$

получаем, что

$$c_1 = c_4 = 0 \text{ и } c_2 \neq 0, c_3 \neq 0.$$

В соответствии с выражением (4.6) волновая функция теперь имеет вид

$$\Psi_k^0 = \sum_{i=1}^4 c_i \Psi_{ki}^0.$$

В результате решениям $E_{k1}^1 = 0$ и $E_{k2}^1 = 0$ после нормировки отвечают волновые функции

$$\Psi_k^0 = c_2 \Psi_{k2}^0 = \Psi_{2p_x} \text{ и } \Psi_k^0 = c_3 \Psi_{k3}^0 = \Psi_{2p_y}$$

либо их линейные комбинации. Поэтому соответствующие энергетические уровни атома водорода при наложении электрического поля на рис. 4.1 обозначены как $2p_x$ - и $2p_y$ -уровни.

Аналогично, подставляя в последнюю систему уравнений третий и четвертый корни детерминантного уравнения

$$E_{k3}^1 = 3F \text{ и } E_{k4}^1 = -3F,$$

получаем, что

$$c_1 = -c_4 \neq 0, c_2 = c_3 = 0 \text{ (для корня } E_{k3}^1 = 3F)$$

и

$$c_1 = c_4 \neq 0, c_2 = c_3 = 0 \text{ (для корня } E_{k4}^1 = -3F).$$

В соответствии с этим волновые функции имеют соответственно вид

$$\Psi_k^0 = c_1 \Psi_{k1}^0 - c_4 \Psi_{k4}^0 \text{ и } \Psi_k^0 = c_1 \Psi_{k1}^0 + c_4 \Psi_{k4}^0.$$

После подстановки конкретного вида волновой функции и нормировки получившихся выражений находим, что

$$\Psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_z}) \text{ и } \Psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_z}).$$

Соответствующие уровни энергии на рис. 4.1 обозначены как $\frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z)$ - и $\frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z)$ -уровни.

4.4. Теория возмущений и эффект Зеемана

Спектральные линии расщепляются на несколько компонент и при нахождении атомов в магнитном поле. Это явление получило название *эффекта Зеемана*. Согласно классической электродинамике движущаяся заряженная частица с массой m_i обладает *магнитным моментом* μ , который зависит от момента количества движения (M) по формуле (например, для z -компоненты в системных единицах)

$$\mu_z = \frac{e}{2m_i c} M_z.$$

Для электрона в атомных единицах выражение запишется так

$$\mu_z = \frac{1}{2 \cdot 137} M_z.$$

В магнитном поле напряженностью H , направленном вдоль оси z , такой электрон получает дополнительную энергию, гамильтониан которой выражается как

$$h = \mu_z H = \frac{1}{274} M_z H.$$

Ранее мы видели, что собственными значениями оператора M_z являются числа

$$M_z = m, \text{ где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Поэтому

$$h = \frac{m}{274} H.$$

Очевидно, что гамильтониан возмущения не зависит от координат электрона. Поэтому четность вычисляемых подинтегральных функций в первом порядке теории возмущений для вырожденных состояний будет зависеть только от четности произведения двух взаимодействующих АО. В результате все диагональные элементы возмущения будут ненулевыми, а все недиагональные — нулевыми. Поэтому корнями решения характеристического уравнения являются значения диагональных матричных элементов возмущения. Таким образом, в магнитном поле p -состояния расщепляются на три уровня энергии (рис. 4.2), d -состояния — на пять уровней и т.д. Обозначение на рис. 4.2 расщепленных в магнитном поле уровней соответствует обозначениям соответствующих волновых функций, вырожденных в отсутствие поля. Только s -электрон не может взаимодействовать

с магнитным полем, так как он имеет нулевой момент количества движения. Поэтому положение его энергетического уровня остается неизменным.

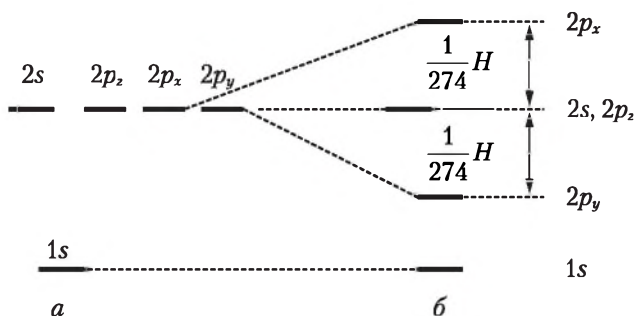


Рис. 4.2. Положение энергетических уровней атома водорода без магнитного поля (а) и при наложенном магнитном поле (б)

Однако эксперимент показывает, что энергетические уровни s -электронов в магнитном поле все же двукратно расщепляются. Причиной этого является наличие спина электрона. Как известно, спин электрона имеет два собственных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Они определяют энергию взаимодействия спина электрона с магнитным полем за счет наличия *спинового момента* количества движения. Этот момент вдоль оси z рассчитывается по формуле, несколько отличающейся от формулы для магнитного момента, и имеет вид

$$\mu_s = \frac{1}{137} s_z = \pm \frac{1}{274}.$$

В принципе при анализе расщепления энергетических уровней электрона атома водорода в магнитном поле следовало бы сразу учитывать полный момент импульса электрона как сумму механического и спинного моментов. Тогда возмущение гамильтониана будет зависеть и от механического, и от спинного моментов электрона

$$h_z = \frac{m}{274} H \pm \frac{1}{274} H = \frac{1}{274} (m \pm 1) H.$$

В соответствии с получившимся выражением для гамильтониана возмущения общая картина расщепления некоторых энергетических уровней атома водорода при учете спина электрона представлена на рис. 4.3.

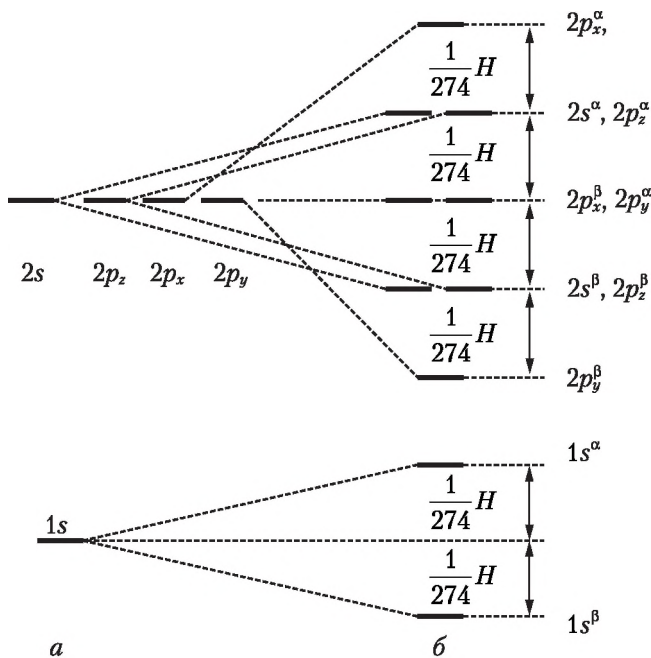


Рис. 4.3. Положение энергетических уровней атома водорода без магнитного поля (а) и при наложенном магнитном поле (б) с учетом спина электрона

Обозначения расщепленных уровней включают, помимо указания типа уровня, также спина электрона с помощью обозначений $\alpha = \frac{1}{2}$, $\beta = -\frac{1}{2}$.

Контрольные вопросы и задачи

1. Запишите и решите уравнение Шрёдингера для электрона, находящегося в одномерном бесконечно глубоком потенциальном ящике шириной a с однородным возмущающим потенциалом. Возмущающий потенциал изменяется по закону $\mathbf{h} = U_0 \frac{x}{a}$, где $0 < x < a$.

Рассчитайте поправку первого порядка к волновой функции основного состояния такой системы с возмущающим потенциалом.

2. Выясните, влияет ли форма возмущающего потенциала на плотность вероятности нахождения частицы в основном состоянии при $x = a$, где a — ширина потенциального ящика. Сравните потенциалы: $\mathbf{h}_1 = U_0 \frac{x}{a}$ и $\mathbf{h}_2 = U_0 \left(\frac{x}{a}\right)^2$.

3. Воспользовавшись решением уравнения Шрёдингера для электрона, находящегося в центральном поле водородоподобного атома с эффективным зарядом ядра орбитали z^* , рассчитайте поправку первого порядка к энергии основного состояния для системы с возмущающим потенциалом $h = U_0/r$.

4. Два электрона описываются одноэлектронными функциями, зависящими от эффективных зарядов ядер орбиталей. Они имеют вид для $i = 1, 2$: $\psi_i = 2\sqrt{(z_i^*)^3} \exp(-z_i^* r)$ с энергиями $E_i = -\frac{1}{2}(z_i^*)^2$.

Эффективный заряд ядра орбитали первого электрона равен z_1^* , а второго — z_2^* . Стремление электронов находиться как можно дальше друг от друга (кулоновская корреляция) этими функциями не учитывается. Как изменится вид ψ_i в первом порядке теории возмущений, если возмущение, вносимое корреляцией электронов, имеет вид $h = \frac{k}{r}$, где k — постоянная; r — расстояние электрона от ядра?

5. Волновая функция электрона имеет вид $\psi = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} \exp(-\xi r)$, интеграл полной энергии электрона при этом равен $E = \frac{\xi^2}{2} - \xi$. Чему равна энергия системы при оптимальном значении параметра ξ ?

6. Волновые функции электрона, находящегося в потенциальном ящике шириной a , имеют вид $\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n x}{a}\right)$. Определите поправку первого порядка к энергии второго энергетического уровня, если потенциальная энергия на дне ящика не равна нулю, а изменяется по закону $U = kx$, где k — постоянная; x — значение координаты.

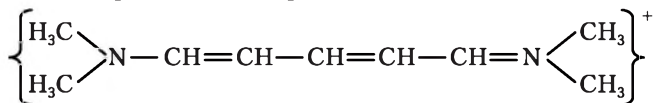
7. Волновая функция электрона, находящегося в центральном поле остова с зарядом Z , имеет вид $\psi = 2\sqrt{Z^3} \exp(-Zr)$. Определите поправку первого порядка к энергии данного электрона, если заряд остова изменился на величину $\delta \ll Z$ и стал равным $Z + \delta$.

8. Пробная нормированная волновая функция имеет вид $\psi = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} \exp(-\xi r)$. Запишите выражение для среднего значения энергии электрона в атоме водорода и вариационным методом определите, при каком значении ξ энергия системы минимальна.

9. Элементоорганический полимер, обладающий непрерывной цепью сопряжения, предполагается использовать в качестве охлаждающей жидкости для мощных прожекторов. Спектр его поглощения находится в ультрафиолетовой области. Однако при повышении температуры колебания сегментов цепи полимера достигают таких амплитуд, что цепь сопряжения неоднородно воз-

мущается по закону $\mathbf{h} = U_0 \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$. Здесь a — длина одномерной цепи сопряжения; x — координата. Скажется ли повышенная температура отрицательным образом на оптической прозрачности полимера в видимой области спектра?

10. Как изменится длина волны первого электронного перехода в системе органического красителя



при замене центральной группы $-\text{CH} =$ на группу $-\text{N} =$?

Указание. Рассмотрите первоначальную π -электронную систему молекулярного иона, применив решение задачи о движении частицы в потенциальном ящике. Учтите, что каждая группа $-\text{CH} =$ вносит в π -систему по одному электрону, а каждый атом азота — по два. Найдите энергетические уровни системы, занятые электронами. Определите, с какого занятого на какой свободный уровень переход электрона будет первым, т.е. низшим по энергии. Рассчитайте энергию этого перехода. Затем рассмотрите новую π -электронную систему, возникшую в результате замены одного p -электрона центральной группы $-\text{CH} =$ двумя p -электронами группы $-\text{N} =$. Вновь используйте для рассмотрения теорию возмущений, однако учтите изменение профиля потенциального ящика в области нахождения группы $-\text{N} =$. При этом учтите, что энергия ионизации при удалении p -электрона углерода меньше, чем при удалении p -электрона азота. Рассчитайте новые значения энергетических уровней системы и вновь найдите энергию теперь уже нового первого электронного перехода.

11. Объясните характер расщепления d -орбиталей атома водорода в постоянном электрическом поле, направленном вдоль оси x .

12. Объясните характер расщепления d -орбиталей атома водорода в постоянном магнитном поле, направленном вдоль оси z .

13. Возмущение гамильтониана в магнитном поле напряженностью H равно $\frac{H}{274}(m \pm 1)$ а.е., где m — значение магнитного квантового числа орбитали. Чему будет равно расстояние между расщепленными компонентами энергетического уровня $2p_z$ в магнитном поле?

Глава 5

ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Электромагнитные поля могут вызывать в молекулах электронные, колебательные, вращательные и спиновые переходы. Для их описания применяется *нестационарная* (зависящая от времени) теория возмущений.

5.1. Нестационарная теория возмущений

Допустим, что оператор Гамильтона \mathbf{H} содержит не зависящий от времени гамильтониан \mathbf{H}^0 и зависящее от времени возмущение $\mathbf{h}(\tau, t)$:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{h}(\tau, t), \quad (5.1)$$

при этом имеются точные решения невозмущенной стационарной задачи:

$$\mathbf{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0.$$

Уравнение Шрёдингера, зависящее от времени, можно записать в виде

$$i \frac{\partial \psi(\tau, t)}{\partial t} = \mathbf{H} \psi(\tau, t) = E \psi(\tau, t). \quad (5.2)$$

Для невозмущенной собственной функции ψ_n^0 это уравнение запишем так

$$i \frac{\partial \psi_n^0(\tau, t)}{\partial t} = E_n^0 \psi_n^0(\tau, t). \quad (5.3)$$

Пусть волновая функция представлена в виде произведения двух сомножителей — не зависящего и зависящего от времени:

$$\psi_n^0(\tau, t) = \psi_n^0(\tau) \cdot \psi_n^0(t).$$

Подставляя это произведение в (5.3) и интегрируя получившееся уравнение по времени от 0 до t , находим

$$i \frac{\partial [\psi_n^0(\tau) \psi_n^0(t)]}{\psi_n^0(\tau) \psi_n^0(t)} = E_n^0 \partial t;$$

$$\frac{\partial [\psi_n^0(t)]}{\psi_n^0(t)} = \frac{1}{i} E_n^0 \partial t;$$

$$\ln [\psi_n^0(t)] = -i E_n^0 t;$$

$$\psi_n^0(t) = \exp(-i E_n^0 t).$$

Таким образом,

$$\psi_n^0(\tau, t) = \psi_n^0(\tau) \exp(-i E_n^0 t).$$

Для решения уравнения (5.2) разложим $\psi(\tau, t)$ по собственным функциям $\psi_k^0(\tau, t)$ оператора \mathbf{H}^0

$$\psi(\tau, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k^0(\tau, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t). \quad (5.4)$$

Таким образом, задача нахождения собственной функции сводится к нахождению коэффициентов $c_k(t)$ в зависимости от времени. Подставляя значение $\psi(\tau, t)$ из последнего уравнения в (5.2) и учитывая (5.1) и равенство (5.3), получаем

$$i \frac{\partial \sum_k c_k(t) \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t)}{\partial t} = \mathbf{H} \sum_k c_k(t) \psi_k^0(\tau, t),$$

или

$$\begin{aligned} i \sum_k \psi_k^0(\tau) \frac{\partial [c_k(t) \exp(-i E_k^0 t)]}{\partial t} &= \sum_k c_k(t) [\mathbf{H}^0 + \mathbf{h}(\tau, t)] \psi_k^0(\tau, t); \\ i \sum_k \psi_k^0(\tau) \left[\exp(-i E_k^0 t) \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} - i E_k^0 c_k(t) \exp(-i E_k^0 t) \right] &= \\ &= \sum_k c_k(t) [\mathbf{H}^0 \psi_k^0(\tau, t) + \mathbf{h}(\tau, t) \psi_k^0(\tau, t)]; \\ i \sum_k \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} - i \sum_k E_k^0 c_k(t) \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) &= \\ &= \sum_k c_k(t) \mathbf{H}^0 \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) + \sum_k c_k(t) \mathbf{h}(\tau, t) \psi_k^0(\tau, t); \\ i \sum_k \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} + \sum_k E_k^0 c_k(t) \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) &= \\ &= \sum_k c_k(t) E_k^0 \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) + \sum_k c_k(t) \mathbf{h}(\tau, t) \psi_k^0(\tau, t); \\ i \sum_k \psi_k^0(\tau) \exp(-i E_k^0 t) \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} &= \sum_k c_k(t) \mathbf{h}(\tau, t) \psi_k^0(\tau, t); \\ i \sum_k \psi_k^0(\tau, t) \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} &= \sum_k c_k(t) \mathbf{h}(\tau, t) \psi_k^0(\tau, t). \end{aligned}$$

Умножим правую и левую части получившегося уравнения слева на функцию

$$\psi_n^{0*}(\tau, t) = \psi_n^{0*}(\tau) \exp(iE_n^0 t)$$

и проинтегрируем по пространству координат

$$\begin{aligned} \int \psi_n^{0*}(\tau, t) i \sum_k \psi_k^0(\tau, t) \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} d\tau &= \sum_k c_k(t) \int \psi_n^{0*}(\tau, t) h(\tau, t) \psi_k^0(\tau, t) d\tau; \\ i \sum_k \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} \int \psi_n^{0*}(\tau) \exp(iE_n^0 t) \psi_k^0(\tau) \exp(-iE_k^0 t) d\tau &= \\ = \sum_k c_k(t) \int \psi_n^{0*}(\tau) \exp(iE_n^0 t) h(\tau, t) \psi_k^0(\tau) \exp(-iE_k^0 t) d\tau; \\ i \sum_k \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} \exp(iE_n^0 t) \exp(-iE_k^0 t) \int \psi_n^{0*}(\tau) \psi_k^0(\tau) d\tau &= \\ = \sum_k c_k(t) \exp(iE_n^0 t) \exp(-iE_k^0 t) \int \psi_n^{0*}(\tau) h(\tau, t) \psi_k^0(\tau) d\tau. \end{aligned}$$

С учетом ортогональности пространственных функций находим

$$i \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \sum_k c_k(t) \exp[i(E_n^0 - E_k^0)t] \int \psi_n^{0*}(\tau) h(\tau, t) \psi_k^0(\tau) d\tau,$$

или

$$i \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \sum_k c_k(t) \exp(i\omega_{nk}t) h_{nk}(t), \quad (5.5)$$

где $\omega_{nk} = \frac{E_n^0 - E_k^0}{1}$ — так называемая *боровская частота перехода*

$$E_n^0 \rightarrow E_k^0;$$

$h_{nk} = \int \psi_n^{0*}(\tau) h(\tau, t) \psi_k^0(\tau) d\tau$ — матричный элемент возмущения.

Выражение (5.5) представляет собой систему совместных дифференциальных уравнений. Их решения дают значения $c_k(t)$ в зависимости от времени.

Для решения этих уравнений предполагается, что в начальный момент времени (при $t = 0$) система находится в некотором состоянии с волновой функцией ψ_m^0 . Тогда в разложении (5.4) все коэффициенты, кроме коэффициента с индексом m , равны нулю, т.е.

$$c_k(0) = \delta_{km} = \begin{cases} 1 & \text{при } k = m, \\ 0 & \text{при } k \neq m. \end{cases}$$

Начиная с момента времени $t > 0$ система подвергается действию малого возмущения. Предположим, что вследствие слабости возмущения волновая функция ψ_m^0 начального состояния мало меняется с течением времени. Соответственно коэффициенты $c_k(t)$ в момент времени $t > 0$ ищем в виде

$$c_k(t) = c_k^0(t) + c_k^1(t) + c_k^2(t) + \dots \quad (5.6)$$

где

$$c_k^0(t) = c_k^0(0) = \delta_{mk}.$$

Поправка $c_k^1(t)$ имеет тот же порядок малости, что и возмущение, поправка $c_k^2(t)$ характеризуется вторым порядком малости и т.д. Подставляя разложение (5.6) в выражение (5.5), находим

$$i \frac{\partial c_n^1(t)}{\partial t} = \sum_k c_k^0(t) \exp(i\omega_{nk}t) h_{nk}(t) = h_{nm} \exp(i\omega_{nm}t). \quad (5.7)$$

При этом опущены все члены второго и более высокого порядка малости по возмущению. Интегрируя (5.7) по времени, получаем

$$c_n^1(t) = -i \int_0^t h_{nm} \exp(i\omega_{nm}t) dt.$$

Подстановка коэффициента первого приближения $c_n^1(t)$ в уравнение (5.5) вместо $c_k(t)$ приводит к выражению для поправки второго порядка $c_n^2(t)$:

$$c_n^2(t) = -i \int_0^t c_n^1 h_{nm} \exp(i\omega_{nm}t) dt.$$

Продолжая таким же образом дальше, можно прийти к точному значению $c_k(t)$. Если возмущение достаточно мало, то в разложении можно ограничиться поправкой первого или второго порядка малости.

5.2. Вероятность перехода

Из предыдущего параграфа мы видели, что для отыскания состояния системы нужно построить функцию

$$\Psi(\tau, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k^0(\tau) \exp(-iE_k^0 t),$$

где с учетом теории возмущений

$$c_k(t) = c_k^0(t) + c_k^1(t) + c_k^2(t) + \dots$$

В первом порядке теории возмущений вероятность того, что в момент времени $t > 0$ измеренное значение энергии окажется равным E_n^0 , пропорциональна величине

$$|c_n^1(t_0)|^2.$$

При этом говорят, что под влиянием возмущения система переходит из состояния $\Psi_m^0(\tau)$ в состояние $\Psi_n^0(\tau)$ и вероятность этого перехода P_{nm} пропорциональна $|c_n^1(t_0)|^2$.

Также в нестационарной теории возмущений мы нашли, что

$$c_n^1(t) = -i \int_0^t h_{nm} \exp(i\omega_{nm}t) dt.$$

Вычислим это выражение. Так как за пределами интервала интегрирования по времени $0 - t$ возмущение $h(\tau, t)$ равно нулю, то вместо пределов 0 и t можно поставить пределы интегрирования $-\infty$ и $+\infty$:

$$c_n^1(t) = -i \int_{-\infty}^{\infty} h_{nm} \exp(i\omega_{nm}t) dt. \quad (5.8)$$

Воспользуемся возможностью представления функции *интегралом Фурье*, а именно для некоторой функции $f(w)$ можно записать равенство

$$f(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(iwt) dt.$$

Применив такое преобразование Фурье $h_{nm}(\omega_{nm})$ матричного элемента $h_{nm}(t)$ при боровской частоте $\omega_{nm} = E_n^0 - E_m^0$, получим

$$h_{nm}(\omega_{nm}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h_{nm}(t) \exp(i\omega_{nm}t) dt. \quad (5.9)$$

Подставив (5.9) в (5.8), найдем

$$c_n^1(t) = -i2\pi h_{nm}(\omega_{nm}).$$

Отсюда следует, что для нормированной функции $\psi(\tau, t)$ вероятность перехода системы из состояния m в состояние n равна

$$P_{nm} = 4\pi^2 |h(\omega_{nm})|^2. \quad (5.10)$$

5.3. Квантовая система в переменном электромагнитном поле

Для описания поведения квантовой системы в электромагнитном поле служит квантовая теория излучения. Основные понятия ее заключаются в следующем. Пусть один из электронов какой-либо атомной системы находится на некотором возбужденном уровне, порядковый индекс которого n , с энергией E_n . Тогда для такого электрона существует определенная вероятность A_{nm} , отнесенная к единице времени, самопроизвольного, или *спонтанного*, перехода в более низкое энергетическое состояние m с энергией E_m . При этом происходит испускание фотона с энергией $\omega_{mn} = E_n^0 - E_m^0$. Если число подобных возбужденных атомов равно N_n , то энергия излучения в единицу времени может быть записана в виде

$$E_{\text{исп}}^{\text{спонт}} = N_n A_{nm} \omega_{mn}.$$

Если же атомы подвергнуть воздействию со стороны внешнего электромагнитного излучения, то оно будет вызывать *вынужденные* переходы как сверху вниз, так и снизу вверх. Причем переходы снизу вверх будут происходить с поглощением фотонов.

Обозначим вероятности вынужденного перехода с уровня n на уровень m через B_{nm} , а с уровня m на уровень n — через B_{mn} . Тогда, считая, что число вынужденных переходов должно быть пропорционально еще спектральной плотности ρ_ω этого излучения, находим для энергии излучения и поглощения, обусловленной этими вынужденными переходами,

$$E_{\text{исп}}^{\text{вынужд}} = N_n B_{nm} \rho_\omega \hbar \omega_{mn};$$

$$E_{\text{полг}}^{\text{вынужд}} = N_m B_{mn} \rho_\omega \hbar \omega_{mn},$$

где N_m — число атомов в состоянии m .

Рассмотрим случай (рис. 5.1), когда число переходов сверху вниз и обратно будет одинаковым.

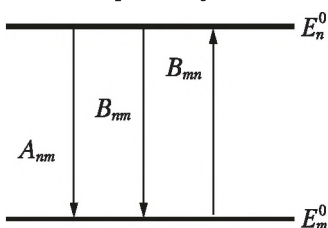


Рис. 5.1. Переходы сверху вниз (спонтанные и вынужденные) и снизу вверх (вынужденные)

В этом случае должно наступить состояние термодинамического равновесия между нагретыми атомами и излучаемым ими светом (*черное излучение*), который обратно воздействует на эти атомы. При этом атомы и излучаемый ими свет образуют в совокупности изолированную систему.

Значит, вся энергия, выделяемая при переходах сверху вниз, должна равняться энергии, поглощаемой при переходах снизу вверх, тогда

$$N_n A_{nm} + N_n \rho_\omega B_{nm} = N_m \rho_\omega B_{mn}.$$

Учитывая, что количество атомов определенной энергии задается *распределением Больцмана*

$$N_i = C \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

(где C — постоянная; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура), получаем

$$A_{nm} C \exp\left(-\frac{E_n^0}{k_B T}\right) + \rho_\omega B_{nm} C \exp\left(-\frac{E_n^0}{k_B T}\right) = \rho_\omega B_{mn} C \exp\left(-\frac{E_m^0}{k_B T}\right).$$

Разделив левую и правую части уравнения на множитель $\exp\left(-\frac{E_n^0}{k_B T}\right)$ и приняв во внимание, что в системных единицах

$$E_n^0 - E_m^0 = \hbar \omega \quad (\text{где } \omega - \text{частота}), \text{ получим}$$

$$\rho_{\omega} = \frac{\frac{A_{nm}}{B_{nm}}}{\frac{B_{mn}}{B_{nm}} \exp\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

Поскольку спектральное распределение черного излучения совершенно не зависит от конкретного состояния атомов или молекул, можно сопоставить получившееся выражение с *формулой Планка*, полученной при исследовании спектра излучения абсолютно черного тела,

$$\rho_{\omega} = \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

Из сравнения двух формул находим, что

$$B_{nm} = B_{mn} = \frac{\pi^2 c^3}{h\omega^3} A_{nm},$$

т.е. вероятности вынужденных переходов как сверху вниз, так и снизу вверх оказываются равными между собой и пропорциональными вероятности спонтанного перехода A_{nm} . Поэтому для описания излучения атомов или молекул достаточно определить лишь один из коэффициентов: A_{nm} , B_{nm} , B_{mn} , называемых *коэффициентами Эйнштейна*.

5.4. Переходы под влиянием излучения

Пусть на атом или молекулу действует электромагнитное поле световой волны, вызывая так называемые *оптические переходы*. Если падающий свет монохроматичен (с длиной волны $\lambda = \text{const}$) и поляризован, то напряженность его электрического поля в зависимости от пространственной координаты x и времени t дается выражением

$$\mathcal{E}(x, t) = \mathcal{E}_0 \cos\left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right), \quad \text{где } \omega = \frac{2\pi c}{\lambda}.$$

Рассмотрим взаимодействие квантовой системы с излучением, длина волны которого значительно больше размеров атома или молекулы, т.е. при $\lambda \gg 10^{-10}$ м. В таком случае в пределах размеров атома молекулярной системы фаза электрической волны $\frac{2\pi x}{\lambda}$ существенно не меняется. Тогда, помещая начало координат в центре атома ($x = 0$), мы можем пренебречь величиной $\frac{2\pi x}{\lambda}$. Тогда вектор напряженности электрического поля световой волны будет зависеть только от времени:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$$

Взаимодействие световой волны с атомом или молекулой приблизительно можно описать как взаимодействие с одним из электронов соответствующей системы.

Потенциальная энергия взаимодействия электрического поля с напряженностью $\mathbf{\epsilon}$ и электрона, выступающая как возмущение гамильтониана, как известно из теории электричества, равна

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{\epsilon}(t)\mathbf{r},$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор движения электрона.

Рассчитаем вероятность перехода под действием световой волны. Матричный элемент $h_{nm}(\omega_{nm})$ определяется выражением

$$\begin{aligned} h_{nm}(\omega_{nm}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h_{nm}(t) \exp(i\omega_{nm}t) dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int \psi_n^{0*}(-\epsilon \mathbf{r}) \psi_m^0 dxdydz \right] \exp(i\omega_{nm}t) dt = \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int \psi_n^{0*} \mathbf{r} \psi_m^0 dxdydz \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(t) \exp(i\omega_{nm}t) dt, \end{aligned}$$

включающим произведение двух интегралов, зависящих только от пространственных координат и только от времени.

Первый из этих интегралов дает среднее значение радиус-вектора перехода электрона из состояния m в состояние n . Второй является разложением в ряд Фурье функции $\mathbf{\epsilon}(\omega_{nm})$. Поэтому

$$h_{nm}(\omega_{nm}) = -\mathbf{r}_{nm} \mathbf{\epsilon}(\omega_{nm}).$$

Вероятность перехода (5.10) в системных единицах тогда равна

$$P_{nm} = 4\pi^2 |\mathbf{r}_{nm} \mathbf{\epsilon}(\omega_{nm})|^2.$$

Выражение для интеграла \mathbf{r}_{nm} включает в себя элементарный заряд (1 а.е.). Поэтому интеграл является моментом электрического диполя и называется *матричным элементом дипольного перехода*. В этом случае взаимодействие излучения с атомно-молекулярной системой называется *дипольным*. Оно отвечает предположению, что длина волны значительно больше размера системы.

Если условия эксперимента таковы, что в выражении для световой волны

$$\mathbf{\epsilon}(x, t) = \mathbf{\epsilon}_0 \cos\left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

вторым членом в скобках пренебречь нельзя, то переход не будет только дипольным. Выражение для $h_{nm}(\omega_{nm})$ будет включать члены \mathbf{r} в более высоких степенях, а переходы будут *мультипольными*.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какой из оптических электронных дипольных переходов: $2s \rightarrow 2p_x$, $2s \rightarrow 2p_y$, $2p_x \rightarrow 2p_y$ в водородоподобном атоме разрешен при пропускании z -поляризованного света?

2. Исходя из свойства четности-нечетности подынтегрального выражения определите среди интегралов $\int \psi_{1s}^* F x \psi_{1s} d\tau$, $\int \psi_{2s}^* F x \psi_{2p_x} d\tau$, $\int \psi_{2s}^* F x \psi_{2p_y} d\tau$, $\int \psi_{2p_y}^* F x \psi_{2p_x} d\tau$, характеризующих взаимодействие электронов с электрическим полем, направленным вдоль оси x с напряженностью F , интеграл, не равный нулю.

3. Выведите правила отбора для z -поляризованных электронных переходов в атоме водорода с $1s$ -орбитали на его d -орбитали.

4. Приведите в явном виде матричный элемент дипольного электронного перехода электрона в атоме водорода под действием неполяризованного света с p_z -орбитали на d_{xz} -орбиталь. Вычислите его результат, сравните с результатом, полученным на основании четности-нечетности подынтегрального выражения.

Глава 6

СИСТЕМЫ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ

6.1. Фермионы и бозоны

При описании системы *тождественных* (одинаковых, неразличимых) частиц необходимо учитывать *принцип неразличимости*. Согласно ему *в системе тождественных частиц осуществляются лишь такие состояния, которые не меняются при перестановке местами любых двух таких частиц* или, иными словами, *обмене частиц пространственными координатами и спином*. Это значит, что волновая функция системы тождественных частиц при обмене их координатами χ (тремя пространственными: x, y, z и спином s одновременно) может измениться лишь на постоянный множитель.

Рассмотрим N тождественных частиц. Пусть χ_1 — координаты первой частицы, χ_2 — координаты второй и т.д. Тогда можно записать в силу принципа неразличимости

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t) = \lambda \Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_k, \dots, \chi_N, t). \quad (6.1)$$

Здесь слева приведена волновая функция такой системы тождественных частиц, когда первая частица имеет координаты χ_1 , вторая — χ_2 , k -я — χ_k , m -я — χ_m , последняя — χ_N . Справа представлена волновая функция той же системы частиц, но координаты k -й и m -й частиц переставлены местами: k -я частица заняла место (в пространстве и по спину) m -й, а m -я заняла место k -й. Коэффициент λ играет роль постоянного множителя, t — время.

Введем *оператор перестановки* \mathbf{P}_{km} , действие которого заключается в том, что в функции

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t)$$

он меняет местами координаты χ_k и χ_m .

Теперь условие (6.1) можно переписать иначе:

$$\begin{aligned} P_{km} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t) = \\ = \lambda \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_k, \dots, \chi_N, t). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Еще раз подействуем оператором перестановки той же пары частиц на левую и правую части получившегося уравнения одновременно. Получаем

$$\begin{aligned} P_{km} P_{km} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t) = \\ = \lambda P_{km} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_k, \dots, \chi_N, t), \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t) = \\ = \lambda^2 \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t). \end{aligned}$$

Слева и справа получилась одна и та же функция, значит,

$$\lambda = \pm 1.$$

Таким образом, при обмене координатами любой пары частиц волновая функция либо вообще не меняется, либо изменяет свой знак на противоположный. Поэтому одному выражению (6.2) соответствуют два конкретных выражения

$$\begin{aligned} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t) = \\ = \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_k, \dots, \chi_N, t); \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m, \dots, \chi_N, t) = \\ = -\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_k, \dots, \chi_N, t). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Функции (6.3), которые не меняют знака при перестановке координат двух частиц, называются *симметричными*, функции (6.4), изменяющие знак, — *антисимметричными*. Такая симметрия волновых функций определяется спином микрочастиц системы. Показано, что частицы, обладающие целым спином, описываются симметричными функциями, а частицы с полуцелым спином — антисимметричными. Частицы с целочисленным спином называются *бозонами* (*частицами Бозе — Эйнштейна*), а частицы с полуцелым спином — *фермионами* (*частицами Ферми — Дирака*).

Итак, перестановка двух бозонов не меняет знак волновой функции, а перестановка двух фермионов меняет ее знак. К числу бозонов относятся: кванты света, π -мезоны, атомные ядра с четным массовым числом, атомы водорода, гелия. Фермионами являются: электроны, позитроны, протоны, нейтроны, μ -мезоны, нейтрино, ядра атомов с нечетным массовым числом.

6.2. Антисимметризация волновой функции

Итак, система электронов описывается антисимметричной волновой функцией, удовлетворяющей условию (6.4) для любых пар значений k и m .

Решением уравнения Шрёдингера

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi$$

получается волновая функция ψ , не обязательно обладающая каким-либо свойством симметрии. Подействуем на обе части уравнения оператором перестановки

$$i P_{km} \frac{\partial \psi}{\partial t} = P_{km} H \psi.$$

Учтем, что оператор Гамильтона не изменяется при действии на него оператора P_{km} . Имеем

$$i \frac{\partial (P_{km} \psi)}{\partial t} = H (P_{km} \psi).$$

Мы получили новую функцию $P_{km} \psi$, удовлетворяющую уравнению Шрёдингера. Из двух функций, являющихся решением уравнения Шрёдингера, их линейной комбинацией всегда можно построить новую функцию, также удовлетворяющую этому уравнению. Поэтому построим новую функцию вида

$$\psi_a^{km} = \psi - P_{km} \psi.$$

Эта функция антисимметрична по отношению к перестановке P_{km} . Действительно, действуя на нее оператором P_{km} , получаем

$$\begin{aligned} P_{km} \psi_a^{km} &= P_{km} (\psi - P_{km} \psi) = P_{km} \psi - P_{km} P_{km} \psi = \\ &= -\psi - P_{km} (-\psi) = -(\psi - P_{km} \psi) = -\psi_a^{km}. \end{aligned}$$

Поэтому если волновая функция двух электронов

$$\Phi(\chi_1, \chi_2)$$

не обладает свойством антисимметрии, то из нее всегда можно построить линейную комбинацию

$$\Psi(\chi_1, \chi_2) = \Phi(\chi_1, \chi_2) - \Phi(\chi_2, \chi_1),$$

обладающую этим свойством.

В общем случае N электронов антисимметричная функция строится из несимметричной функции

$$\varphi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N, t)$$

с помощью выражения, получаемого перестановкой всех пар координат. При этом учитывается, что если число перестановок нечетное, то появляется знак минус перед составляющей функции, а если — четное, то — плюс. Такая антисимметризованная волновая функция имеет вид

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N, t) = \sum_p (-1)^p P \varphi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N, t),$$

где P — оператор перестановки какой-нибудь пары координат χ ; p — индекс перестановки ($p=0, 1, \dots, (N-1)$).

Замена несимметричной функции другой, образованной из нее и обладающей свойством антисимметрии, называется *антисимметризацией функции*.

6.3. Детерминантный вид волновой функции

Рассмотрим систему из N независимых (не взаимодействующих между собой) и нетождественных частиц. Гамильтониан такой системы представляет собой сумму гамильтонианов отдельных частиц

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_N,$$

где H_1 действует на волновую функцию φ_1 частицы 1, H_2 действует на волновую функцию φ_2 частицы 2 и т.д., ..., H_N действует на волновую функцию φ_N частицы N .

Каждая из функций относится только к одной частице. Если частицами являются электроны, то такие функции называются *одноэлектронными*.

В силу независимости частиц вероятность нахождения в некоторой точке пространства τ любой из них (k -й) дается произведением $\varphi_k^*(\tau)\varphi_k(\tau)$. Вероятность одновременного свершения нескольких независимых событий, как известно из теории вероятностей, равна произведению вероятностей каждого из событий. Поэтому вероятность нахождения всех независимых частиц в той же точке пространства будет даваться произведением

$$\varphi_1^*(\tau)\varphi_1(\tau)\varphi_2^*(\tau)\varphi_2(\tau)\dots\varphi_N^*(\tau)\varphi_N(\tau).$$

Но таким же выражением тогда должна определяться вероятность, рассчитываемая через общую функцию системы

$$\psi^*(\tau)\psi(\tau) = \phi_1^*(\tau)\phi_1(\tau)\phi_2^*(\tau)\phi_2(\tau)\dots\phi_N^*(\tau)\phi_N(\tau).$$

Или после перегруппировки

$$\psi^*(\tau)\psi(\tau) = \phi_1^*(\tau)\phi_2^*(\tau)\dots\phi_N^*(\tau)\phi_1(\tau)\phi_2(\tau)\dots\phi_N(\tau)$$

следует, что

$$\psi(\tau) = \phi_1(\tau)\phi_2(\tau)\dots\phi_N(\tau),$$

волновая функция системы независимых частиц может быть представлена произведением волновых функций отдельных частиц. Тогда в случае использования только пространственных и спиновых координат (без времени)

$$\psi = \phi_1(\chi_1)\phi_2(\chi_2)\dots\phi_N(\chi_N).$$

Собственные значения энергий отдельных частиц задаются уравнениями

$$\mathbf{H}_k\phi_k(\chi_k) = E_k\phi_k(\chi_k),$$

причем энергия всей системы

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N.$$

Для применения одноэлектронного приближения к системе независимых электронов ее волновую функцию нужно антисимметризовать. Правильная многоэлектронная функция в одноэлектронном приближении имеет вид антисимметризованного произведения

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!-1} (-1)^p \mathbf{P}\phi_1(\chi_1)\phi_2(\chi_2)\dots\phi_N(\chi_N),$$

где перед знаком суммирования указан нормирующий волновую функцию множитель.

Получившуюся сумму удобно представить в виде детерминанта, в котором номера строк отвечают номерам функций, а номера столбцов — номерам электронов:

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\chi_1) & \phi_1(\chi_2) & \dots & \phi_1(\chi_N) \\ \phi_2(\chi_1) & \phi_2(\chi_2) & \dots & \phi_2(\chi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\chi_1) & \phi_N(\chi_2) & \dots & \phi_N(\chi_N) \end{vmatrix} \quad (6.5)$$

или сокращенно

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\phi_1\phi_2 \dots \phi_N\}.$$

Функция (6.5) называется *детерминантом Слэтера*.

Из линейной алгебры известно, что детерминант, у которого две строки или два столбца одинаковы, равен нулю.

Это значит, что *антисимметризованная волновая функция системы электронов не может содержать даже двух одинаковых одноэлектронных функций*, что является формулировкой *принципа Паули*. Если, например, $\varphi_1 = \varphi_2$, то первая и вторая строки детерминанта будут одинаковыми и функция ψ равняется нулю.

Из выражения (6.5) также следует, что у двух электронов не могут быть одинаковыми координаты χ : x, y, z, s . Так, например, если $\chi_1 = \chi_2$, то в детерминанте совпадают первый и второй столбцы, а ψ обращается в нуль.

Во многих случаях спин — спиновые взаимодействия не влияют существенно на энергию системы, поэтому действием спинового оператора на волновую функцию можно пренебречь. Это значит, что в гамильтониане операторы, содержащие спины, можно опустить. Как было отмечено в параграфе 2.7, если эффективный гамильтониан не содержит спиновых операторов, одноэлектронные волновые функции $\varphi_k(\chi_k)$ можно представить в виде произведений координатной функции $\varphi_k(\tau_k)$ на спиновую функцию $\varphi_k(s_k)$:

$$\varphi_k(\chi_k) = \varphi_k(\tau_k) \cdot \varphi_k(s_k).$$

Важно, что детерминант Слэтера не обращается в нуль, когда два электрона имеют одинаковые пространственные функции $\varphi_k(\tau_k)$, но разные спиновые функции $\varphi_k(s_k)$. В этом случае электроны описываются одинаковыми пространственными функциями, но имеют противоположно направленные спины.

Использование волновой функции в виде слэтеровского детерминанта лежит в основе подхода, называемом *одноэлектронным приближением*. При этом каждый электрон считается квазинезависимой частицей, движущейся в усредненном поле, создаваемом ядрами и остальными электронами атомной или молекулярной системы.

Два электрона системы, отличающиеся в одноэлектронном приближении только своими спинами, называются *спаренными*. Будем далее спиновые функции электронов обозначать сокращенно греческими буквами α и β в зависимости от их спина

$$\alpha = \varphi_k\left(\frac{1}{2}\right) \text{ и } \beta = \varphi_k\left(-\frac{1}{2}\right).$$

Тогда для системы спаренных электронов волновая функция в одноэлектронном приближении выражается одним детерминантом вида

$$\varphi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_1 \alpha \phi_1 \beta \phi_2 \alpha \phi_2 \beta \dots \phi_{N/2} \alpha \phi_{N/2} \beta\}.$$

Система, состоящая только из спаренных электронов, называется системой с *закрытыми оболочками*. В такой системе содержится четное число электронов, и она описывается одним слэтеровским детерминантом. Неспаренные электроны образуют системы с *открытыми оболочками*. Их состояния описываются несколькими слэтеровскими детерминантами.

Количество волновых функций, описывающих состояние системы с суммарным спином электронов S , определяется ее *мультиплетностью*, рассчитываемой по формуле

$$M = 2S + 1.$$

Названия состояний многоэлектронной системы, определяемых ее мультиплетностью, представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Электронное состояние системы в зависимости от мультиплетности

Количество неспаренных электронов	Суммарный спин	Мультиплетность, или количество волновых функций	Название электронного состояния
0	0	1	Синглетное
1	$\frac{1}{2}$	2	Дублетное
2	1	3	Триплетное
3	$\frac{3}{2}$	4	Квартетное
4	2	5	Квинтетное

Контрольные вопросы и задачи

1. Приведите выражение для волновой функции электронов гидрид-иона H^- .

2. Вычислите нормирующий множитель N для однодетерминантной функции $\Phi = N \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$ в базисе ортонормированных функций $\psi_\mu(k)$.

3. Запишите волновую функцию в виде слэтеровского детерминанта в базисе молекулярных орбиталей $\phi_i(k)$ для 4-электронной системы ($k = 1, 2, 3, 4$) молекулы LiH .

4. Запишите волновые функции основного и первого возбужденного состояний атома гелия. Учтите, что его возбужденное состояние может быть синглетным или триплетным.

Глава 7

ПОНЯТИЯ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Изучение электронного строения и свойств соединений, образованных элементами четвертого и особенно пятого и последующих периодов периодической системы, требует учета релятивистских эффектов. Скорости движения электронов вблизи ядер атомов данных элементов оказываются соизмеримыми со скоростью света. В результате невозможно пренебречь требованиями теории относительности и нужно использовать другое вместо уравнения Шрёдингера уравнение для нахождения энергий и волновых функций электронов. Под *релятивистскими эффектами* подразумевают все возможные отличия решений и рассчитанных свойств, полученных в релятивистском и нерелятивистском приближениях. Поэтому релятивистские эффекты не являются каким-то физическим свойством, так как не существует ни релятивистских, ни нерелятивистских атомов и молекул.

7.1. Принцип относительности

Набор координат, служащий для указания положения частиц в пространстве и времени, называется *системой отсчета*. Если в выбранной системе отсчета свободное движение частицы происходит с неизменной скоростью, т.е. является равномерно-поступательным, то такая система отсчета называется *инерциальной*.

Принцип относительности утверждает, что все законы природы одинаковы во всех инерциальных системах отсчета. Иными словами, уравнение, описывающее некоторый закон через координаты и время в различных инерциальных системах отсчета, имеет один и тот же вид. Взаимодействие материальных частиц осуществляется не мгновенно (как негласно считается в классической и выше рассмотренной квантовой механике), а со скоростью света c . Принцип относительности при условии конечной скорости распространения взаимодействий называется *принципом относительности Эйнштейна*.

Механика, основанная на принципе относительности Эйнштейна, называется *релятивистской*. В отличие от нее, механи-

ка, основанная на предположении мгновенного распространения взаимодействия, называется *нерелятивистской*.

Если две системы отсчета событий x, y, z, t и x', y', z', t' выбраны так, что оси их параллельны и вторая система движется относительно первой со скоростью v вдоль оси x , то расстояние, пройденное за время t , будет равно vt . В этом случае переход от одной системы отсчета к другой дается нерелятивистскими формулами — *преобразованием Галилея*

$$x = x' + vt', \quad y = y', \quad z = z', \quad t = t'.$$

В релятивистской механике показано, что подобное преобразование, оставляющее неизменными все длины в четырехмерном пространстве x, y, z, t , математически должно выражаться как вращение четырехмерной системы координат x, y, z, t . Соответствующие формулы называются *преобразованием Лоренца* и имеют вид

$$x = \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad y = y', \quad z = z', \quad t = \frac{t' + \frac{v}{c^2}x'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Очевидно, что в предельном случае, полагая мгновенное пространство событий, $c \rightarrow \infty$, формулы преобразования Лоренца переходят в формулы преобразования Галилея. Это значит, что формулы релятивистской механики при таком условии должны совпадать с формулами нерелятивистской механики.

7.2. Релятивистская полная энергия частицы

Пусть в начальный момент времени $t_0 = 0$ частица находилась в точке $x_0 = 0$, обладала массой m_0 и нулевой скоростью $v_0 = 0$. Через некоторое время (t) частица прошла путь x , масса ее m и скорость v приобрели новые значения. Кинетическая энергия частицы, по определению, представляет собой работу, совершаемую силой F на некотором пути x :

$$\begin{aligned} T &= \int_{0(t_0, v_0)}^{x(t, v)} F dx = \int_{0(t_0, v_0)}^{x(t, v)} \frac{d}{dt} (mv) dx = \int_{0(t_0, v_0)}^{x(t, v)} d(mv) \frac{dx}{dt} = \\ &= \int_{v_0}^v v(m dv + v dm) = \int_{v_0}^v (m v dv + v^2 dm). \end{aligned} \quad (7.1)$$

Чтобы проинтегрировать получившееся выражение (7.1), воспользуемся соотношением для массы покоя и массы движения частицы:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}, \text{ или } m^2 c^2 - m^2 v^2 = m_0^2 c^2.$$

Продифференцируем последнее выражение:

$$2mc^2 dm - 2mv^2 dm - 2m^2 v dv = 0;$$

$$c^2 dm = mvdv + v^2 dm.$$

Правая часть результата является подынтегральным выражением (7.1), тогда, подставляя в (7.1) его левую часть, оказывается возможным взять интеграл, если учесть, что при v_0 масса равна m_0 , а при v она равна m , то

$$T = \int_{m_0}^m c^2 dm = mc^2 - m_0 c^2.$$

Таким образом, частица приобретает кинетическую энергию T . Тогда ее полная энергия E равна сумме энергии покоя и кинетической энергии

$$E = mc^2 = m_0 c^2 + T. \quad (7.2)$$

Поэтому в релятивистской механике энергия свободной частицы всегда положительна и не может быть меньше энергии покоя частицы $m_0 c^2$. В то время как в нерелятивистской механике энергия частицы определена с точностью до произвольной постоянной и может быть положительной либо нулевой или отрицательной.

7.3. Выражение для полной энергии через импульс частицы

Поскольку квантово-механические операторы обычно записываются через оператор импульса частицы, а не ее релятивистской массы, уравнение (7.2) необходимо записать через импульс p , освободившись от релятивистской массы m . Для этого преобразуем данное уравнение

$$mc^2 = m_0 c^2 + T,$$

подставив в него релятивистское выражение для массы, через массу покоя

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = m_0 c^2 + T. \quad (7.3)$$

Получаем

$$\frac{(m_0 c^2)^2}{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} = (m_0 c^2 + T)^2, \text{ или } v = c \sqrt{1 - \frac{(m_0 c^2)^2}{(m_0 c^2 + T)^2}}.$$

Импульс частицы тогда может быть записан в виде

$$p = mv = mc \sqrt{1 - \frac{(m_0 c^2)^2}{(m_0 c^2 + T)^2}} = \frac{m_0 c}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \sqrt{1 - \frac{(m_0 c^2)^2}{(m_0 c^2 + T)^2}}. \quad (7.4)$$

Из выражения (7.3) следует

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = \left(\frac{m_0 c^2 + T}{m_0 c^2} \right),$$

что при подстановке в (7.4) дает

$$\begin{aligned} p &= m_0 c \left(\frac{m_0 c^2 + T}{m_0 c^2} \right) \sqrt{1 - \frac{(m_0 c^2)^2}{(m_0 c^2 + T)^2}} = \frac{1}{c} \sqrt{(T + m_0 c^2)^2 - (m_0 c^2)^2}; \\ p^2 c^2 &= (T + m_0 c^2)^2 - (m_0 c^2)^2; \\ p^2 c^2 &= E^2 - (m_0 c^2)^2; \\ E^2 &= p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2; \\ E &= c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Мы получили выражение для энергии релятивистской частицы через ее импульс.

Временное уравнение Шрёдингера, включающее первую производную волновой функции по времени и вторые производные по координатам, инвариантно относительно преобразований специальной теории относительности (преобразований Лоренца), формально требующей равноправного участия в нем всех переменных. Поэтому для описания частиц, движущихся со скоростями, соизмеримыми со скоростью света, нужно другое — релятивистское уравнение, удовлетворяющее указанному требованию. Исторически первым таким уравнением для нахождения релятивистской волновой функции было уравнение Клейна — Гордона. Позже ряд недостатков этого уравнения был устранен релятивистским уравнением Дирака для одной частицы. Затем одночастичное уравнение Дирака применялось для разработки разнообразных методов расчета многоэлектронных систем.

7.4. Уравнение Клейна — Гордона

Воспользовавшись принципом соответствия для энергии (см. параграф 2.5) и опираясь на выражение (7.5), теперь запишем временное уравнение Шрёдингера в виде

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = c\sqrt{m_0^2c^2 + \mathbf{p}^2}\psi,$$

где введен оператор импульса частицы \mathbf{p} . Данное уравнение также инвариантно к преобразованиям Лоренца и содержит в качестве множителя квадратный корень, что придает ему неоднозначность. Эти два недостатка уравнения были преодолены рассмотрением *уравнения Клейна — Гордона*, полученного возведением в квадрат предыдущего уравнения

$$E^2\psi = \left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^2\psi = (c^4m_0^2 + c^2\mathbf{p}^2)\psi.$$

Однако решения данного уравнения не различают положительных и отрицательных значений энергии. Получающаяся плотность вероятности частиц в общем случае не является положительно определенной величиной. Кроме того, оказалось, что уравнение Клейна — Гордона описывает движение частиц со спином, равным нулю, и, таким образом, не годится для электронов, обладающих полуцелым спином.

7.5. Уравнение Дирака для свободной частицы

Дирак предложил такую форму релятивистского волнового уравнения, которое имеет не только симметричную форму по отношению к координатам частицы и времени (т.е. инвариантно относительно преобразований Лоренца), но и включает производные не более первого порядка и применимо для электрона.

Для этого Дирак осуществил «*линеаризацию*» релятивистского соотношения между энергией и импульсом. Линеаризация заключается в «извлечении» квадратного корня с помощью матриц, при этом предполагается, что возможно разложение

$$E = c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2} = c\sum_{\mu=1}^4\alpha_{\mu}p_{\mu}, \quad (7.6)$$

где $p_1 = m_0c$, $p_2 = p_x$, $p_3 = p_y$, $p_4 = p_z$; α_{μ} — безразмерные коэффициенты. При этом, очевидно, справедливо следующее равенство:

$$E^2 = c^2\sum_{\mu=1}^4p_{\mu}p_{\mu} = c^2(p^2 + m_0^2c^2). \quad (7.7)$$

Чтобы найти соотношения между коэффициентами линейризации α_μ , возведем в квадрат уравнение (7.6) и приравняем результат выражению (7.7), тогда получим

$$E^2 = c^2 \sum_{\mu=1}^4 \sum_{\nu=1}^4 p_\mu p_\nu \alpha_\mu \alpha_\nu = \frac{c^2}{2} \sum_{\mu=1}^4 \sum_{\nu=1}^4 p_\mu p_\nu (\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu) = c^2 \sum_{\mu=1}^4 p_\mu p_\mu.$$

Из последнего выражения следует, что

$$\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu = 2\delta_{\mu\nu}.$$

Это означает, что все четыре величины α_μ антикоммутируют друг с другом, т.е.

$$\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu = 0, \text{ если } \mu \neq \nu,$$

а квадрат каждой из них равен единице

$$\alpha_\mu^2 = 1.$$

Полученным условиям удовлетворяют матрицы четвертого порядка

$$\begin{aligned} \alpha_1 \equiv \beta &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; & \alpha_2 \equiv \alpha_x &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ \alpha_3 \equiv \alpha_y &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; & \alpha_4 \equiv \alpha_z &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Переходя к операторам, величины α_μ следует называть безразмерными операторами, независимыми от координат и времени. Так как операторы α_μ представляются матрицами четвертого порядка, то и операторы \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 , \mathbf{p}_3 и \mathbf{p}_4 и их собственные функции должны быть представлены четырехкомпонентными векторами. Будем изображать оператор импульса и собственные функции в виде столбцов

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{p}_3 \\ \mathbf{p}_4 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{p}_x \\ \mathbf{p}_y \\ \mathbf{p}_z \end{pmatrix} \text{ и } \psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Тогда комплексно-сопряженная функция как собственная функция эрмитового оператора должна быть записана в виде строки

$$\psi^* = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*).$$

Теперь, как следует из выражения (7.6), гамильтониан Дирака свободной частицы определяется выражением

$$\mathbf{H}_D = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}. \quad (7.8)$$

Аналогично уравнению Шрёдингера

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi = \mathbf{H}\psi = E\psi$$

теперь запишем *уравнение Дирака*

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}\psi = E\psi.$$

Так же, как и в случае теории Шрёдингера, можно его записать в виде временного уравнения с участием волновой функции в виде матрицы-столбца

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}\psi$$

и уравнения для стационарных состояний, включающего энергию как матрицу-строку

$$c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}\psi = E\psi.$$

После подстановки конкретных выражений для $\boldsymbol{\alpha}$ и \mathbf{p} и перемножения матриц временное уравнение Дирака в развернутой матричной форме примет вид

$$\begin{pmatrix} \left(i\frac{\partial}{\partial t} - m_0c^2\right) & 0 & -c\mathbf{p}_z & -c(\mathbf{p}_x - i\mathbf{p}_y) \\ 0 & \left(i\frac{\partial}{\partial t} - m_0c^2\right) & -c(\mathbf{p}_x + i\mathbf{p}_y) & c\mathbf{p}_z \\ -c\mathbf{p}_z & -c(\mathbf{p}_x - i\mathbf{p}_y) & \left(i\frac{\partial}{\partial t} + m_0c^2\right) & 0 \\ -c(\mathbf{p}_x + i\mathbf{p}_y) & c\mathbf{p}_z & 0 & \left(i\frac{\partial}{\partial t} + m_0c^2\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0.$$

В нерелятивистском пределе квадратная матрица данного уравнения приобретает диагональный вид, так как энергия частицы определяется выражением (7.6) при $m = m_0$. При этом функции ψ_1 и ψ_2 отвечают положительной энергии (mc^2), а функции ψ_3 и ψ_4 — отрицательной ($-mc^2$). Первые отвечают электрону, а вторые — позитрону — частице с массой электрона, но с положительным зарядом.

Аналогично матричная форма уравнения Дирака для свободной частицы в стационарном состоянии приобретает вид

$$\begin{pmatrix} (-E - m_0 c^2) & 0 & -c p_z & -c(p_x - i p_y) \\ 0 & (-E - m_0 c^2) & -c(p_x + i p_y) & c p_z \\ -c p_z & -c(p_x - i p_y) & (-E + m_0 c^2) & 0 \\ -c(p_x + i p_y) & c p_z & 0 & (-E + m_0 c^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0.$$

Рассмотрим решение уравнения Дирака для одномерного движения в положительном направлении оси z свободной частицы в стационарном состоянии. Для этого примем: $\mathbf{p}_x = \mathbf{p}_y = 0$, $\mathbf{p}_z = p_z$. Теперь матричное уравнение имеет вид

$$\begin{pmatrix} (-E - m_0 c^2) & 0 & -c p_z & 0 \\ 0 & (-E - m_0 c^2) & 0 & c p_z \\ -c p_z & 0 & (-E + m_0 c^2) & 0 \\ 0 & c p_z & 0 & (-E + m_0 c^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0. \quad (7.9)$$

Данное однородное уравнение имеет решение, если его детерминант равен нулю

$$\begin{vmatrix} (-E - m_0 c^2) & 0 & -c p_z & 0 \\ 0 & (-E - m_0 c^2) & 0 & c p_z \\ -c p_z & 0 & (-E + m_0 c^2) & 0 \\ 0 & c p_z & 0 & (-E + m_0 c^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Корни данного уравнения равны

$$E = \pm c K,$$

где $K = \sqrt{m_0^2 c^2 + p_z^2}$.

Выберем волновые функции в виде, близком к полученной волновой функции в нерелятивистском приближении (см. параграф 3.1 и формулы (3.1) и (3.2)):

$$\psi_\mu = a_\mu e^{ikx}, \quad (7.10)$$

где a_μ — коэффициенты при $\mu = 1, 2, 3, 4$; $k = p_z = \frac{2\pi n}{L}$; $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Для нахождения конкретного вида волновой функции требуется еще условие нормировки, которое для четырехкомпонентного вектора принимает вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + \psi_3^* \psi_3 + \psi_4^* \psi_4) dz = 1.$$

После нормировки экспоненциальной составляющей функции (см. параграф 3.1), подстановки ее в записанное условие нормировки и сокращения постоянного множителя получаем

$$a_1^* a_1 + a_2^* a_2 + a_3^* a_3 + a_4^* a_4 = 1.$$

Для определения коэффициентов a_μ решим уравнение (7.9) относительно функций. Для этого перемножим матрицы в его левой части:

$$(-E - m_0 c^2) \psi_1 - c p_z \psi_3 = 0,$$

$$(-E - m_0 c^2) \psi_2 + c p_z \psi_4 = 0,$$

$$(-E + m_0 c^2) \psi_3 - c p_z \psi_1 = 0,$$

$$(-E + m_0 c^2) \psi_4 + c p_z \psi_2 = 0.$$

Учитывая (7.10) и обозначая через $k_0 = m_0 c$, получаем

$$(-E - k_0 c) a_1 - c k a_3 = 0,$$

$$(-E - k_0 c) a_2 + c k a_4 = 0,$$

$$(-E + k_0 c) a_3 - c k a_1 = 0,$$

$$(-E + k_0 c) a_4 + c k a_2 = 0.$$

Вводя подстановку $\varepsilon = \frac{E}{c} = \pm K$ из полученных уравнений находим

$$(-\varepsilon - k_0) a_1 - k a_3 = 0,$$

$$(-\varepsilon - k_0) a_2 + k a_4 = 0,$$

$$(-\varepsilon + k_0) a_3 - k a_1 = 0,$$

$$(-\varepsilon + k_0) a_4 + k a_2 = 0.$$

Принимая $\varepsilon = -K$, имеем

$$(K - k_0) a_1 - k a_3 = 0,$$

$$(K - k_0) a_2 + k a_4 = 0,$$

$$(K + k_0) a_3 - k a_1 = 0,$$

$$(K + k_0) a_4 + k a_2 = 0.$$

(7.11)

В полученной системе уравнений имеется две пары независимых уравнений. Первая пара — это

$$(K - k_0) a_1 - k a_3 = 0,$$

$$(K + k_0) a_3 - k a_1 = 0.$$

В силу независимости ее от аналогичной системы уравнений с коэффициентами a_2 и a_4 для данного решения можно положить

$a_2 = a_4 = 0$. Тогда, решая последнюю систему уравнений совместно с условием нормировки $a_1^2 + a_3^2 = 1$, находим первое решение при $\varepsilon = -K$

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}}; \quad a_2 = 0; \quad a_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}}; \quad a_4 = 0,$$

которое запишем в виде вектор-столбца

$$\mathbf{a}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Аналогично, решая вторую систему двух независимых уравнений, из системы (7.11) находим второе решение при $\varepsilon = -K$

$$\mathbf{a}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \end{pmatrix}.$$

Поступая подобным образом, находим два решения при $\varepsilon = K$

$$\mathbf{a}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \mathbf{a}^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \end{pmatrix}.$$

Матричная форма оператора проекции спина на ось z для четырехкомпонентных волновых функций имеет вид (вспомните, что в своем собственном представлении матрица оператора диагональна, а проекция спина может принимать значения $\pm \frac{1}{2}$)

$$\mathbf{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Действуя данным оператором на решение $\mathbf{a}^{(1)}$, находим:

$$\mathbf{s}_z \mathbf{a}^{(1)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \mathbf{a}^{(1)}.$$

Полученный результат говорит, что собственное значение оператора проекции спина на ось z для решения $\mathbf{a}^{(1)}$ равно $\frac{1}{2}$. Аналогично можно показать, что

$$\mathbf{s}_z \mathbf{a}^{(2)} = -\frac{1}{2} \mathbf{a}^{(2)}; \quad \mathbf{s}_z \mathbf{a}^{(3)} = \frac{1}{2} \mathbf{a}^{(3)}; \quad \mathbf{s}_z \mathbf{a}^{(4)} = -\frac{1}{2} \mathbf{a}^{(4)}.$$

Таким образом, решение $\mathbf{a}^{(1)}$ соответствует отрицательной энергии ($E = -K$) и направлению спина вдоль оси z . Решение $\mathbf{a}^{(2)}$, в отличие от первого решения, относится к направлению спина в противоположном направлении оси z . Так же трактуются и решения $\mathbf{a}^{(3)}$ и $\mathbf{a}^{(4)}$, но при положительной энергии.

7.6. Электрон в центральном поле

Для электрона в кулоновском поле ядра с зарядом Z в выражение для гамильтониана Дирака свободного электрона (7.8) необходимо добавить оператор потенциальной энергии

$$U = -\frac{Z}{r}. \quad \text{Тогда получаем}$$

$$\mathbf{H}_D = c\boldsymbol{\alpha}p + U.$$

Данное уравнение при кулоновском потенциале U решается точно, давая решения для электронных и позитронных состояний. Спектр собственных значений его качественно представлен на рис. 7.1 и содержит непрерывные и дискретные решения для электрона и позитрона.

В отличие от уравнения Шрёдингера уравнение на собственные значения с гамильтонианом Дирака не приводит к раздельным законам сохранения спинового и орбитального моментов.

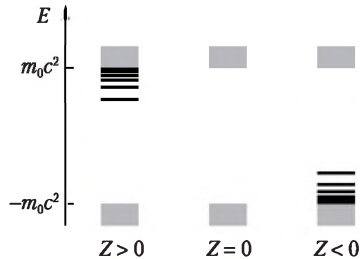


Рис. 7.1. Спектр собственных значений гамильтониана Дирака при кулоновском потенциале.

Заливкой показано положение непрерывных уровней энергии свободной частицы, линиями — дискретный спектр связанных состояний электрона (при $Z > 0$) и позитрона (при $Z < 0$)

Гамильтониан Дирака не коммутирует с операторами l и s , однако он коммутирует с компонентами оператора $j = l + s$. Поэтому собственные функции гамильтониана Дирака должны быть и собственными функциями операторов j^2, j_z, l^2, s^2 и частично могут быть соотнесены со значениями квантовых чисел l и s .

Решение уравнения Дирака приводит к следующему выражению для энергии электрона:

$$E_{nj} = m_0 c^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \alpha^2 \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (7.12)$$

где по сравнению с величинами в нерелятивистском выражении (3.20) появились энергия покоя $m_0 c^2 = 1 \cdot 137^2 = 18\,769$ а.е., внутреннее квантовое число j и постоянная тонкой структуры

$$\alpha = \frac{1}{c} = \frac{1}{137}.$$

Внутреннее квантовое число j является собственным значением оператора полного момента и принимает значения $j = l \pm \frac{1}{2}$. Таким образом, каждому значению орбитального квантового числа l соответствуют два значения j , поэтому энергетические уровни оказываются двукратно расщепленными. Только для s -уровней вырождение отсутствует, так как при $l=0$ имеется только одно значение $j = +\frac{1}{2}$.

Магнитное квантовое число принимает значения в зависимости от внутреннего квантового числа: $m_j = -j, -(j-1), \dots, (j-1), j$. Оно имеет $2j+1$ полуцелых значений.

Исходя из приведенных значений квантовых чисел схематично релятивистская энергетическая диаграмма электрона атома водорода имеет вид, представленный на рис. 7.2.

Условное обозначение энергетического уровня включает значение главного квантового числа, буквенное обозначение орбитального квантового числа и справа внизу подстрочным символом значение внутреннего квантового числа — nl_j .

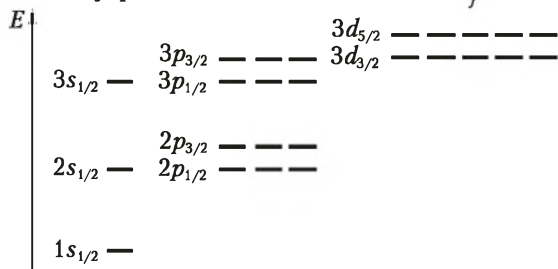


Рис. 7.2. Релятивистская энергетическая диаграмма атома водорода

Энергетическая диаграмма (см. рис. 7.2) и формула (7.12) позволили описать так называемую тонкую структуру спектральных линий водорода, заключающуюся в том, что имеет место расщепление энергетических уровней, наблюдаемое экспериментально, но не предсказываемое решением уравнения Шрёдингера.

При рассмотрении нерелятивистского (3.20) и релятивистского (7.12) выражений для энергии электрона в атоме водорода видно, что релятивистская поправка к энергии пропорциональна величине $\left(\frac{Z}{n}\right)^4$. Действительно, оказывается, и в других атомах не только

энергия, но и другие физические свойства изменяются при учете релятивизма пропорционально заряду ядра в четвертой степени.

Волновые функции электрона в атоме водорода по теории Дирака используют в виде, подобном нерелятивистским функциям:

$$\Psi = R_{nl} Y_{lm}^{(j)}.$$

Функции Ψ являются четырехкомпонентными волновыми функциями, называемыми *спинорами*. В данном уравнении R_{nl} — радиальная часть волновой функции, $Y_{lm}^{(j)}$ — угловая часть, называемая *шаровым спинором*. В тех случаях, когда спин параллелен орбитальному моменту, $j = l + \frac{1}{2}$, а если антипараллелен, то $j = l - \frac{1}{2}$.

Выразим каждую четырехкомпонентную волновую функцию Ψ в виде пары двухкомпонентных спиноров Φ и Θ :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi \\ \Theta \end{pmatrix}.$$

При этом каждый двухкомпонентный спинор может быть представлен в виде произведения радиальной функции на двухкомпонентную собственную функцию оператора \mathbf{j} , зависящую от спиновой и угловых координат:

$$\Phi = g(r) \chi_l^{jm_j}, \quad \Theta = f(r) \chi_l^{jm_j}.$$

Собственные функции $\chi_l^{jm_j}$ могут быть выражены в виде сумм прямых произведений уже известных нам собственных функций операторов момента количества движения, проекции спина и соответствующих так называемых *коэффициентов Клейна — Гордона*

$$\begin{aligned} \chi_l^{j=(l+\frac{1}{2})m_j} &= \chi_l^{(+)} = \sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m_j-\frac{1}{2}} \alpha + \\ &+ \sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m_j+\frac{1}{2}} \beta. \end{aligned}$$

$$\chi_l^{j=(l-\frac{1}{2})m_j} = \chi_l^{(-)} = -\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m_j-\frac{1}{2}} \alpha + \\ + \sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m_j+\frac{1}{2}} \beta.$$

В представленных выражениях $Y_l^{m_j \pm \frac{1}{2}}$ — сферические гармоники, а функции

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ и } \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

В итоге получаются следующие формы четырехкомпонентных волновых функций:

$$\Psi_{jm_j}^{(+)} = \begin{pmatrix} g(r)\chi_l^{(+)} \\ f(r)\chi_l^{(-)} \end{pmatrix} \text{ и } \Psi_{jm_j}^{(-)} = \begin{pmatrix} -g(r)\chi_l^{(-)} \\ f(r)\chi_l^{(+)} \end{pmatrix}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абаренков, И. В.* Начала квантовой химии / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб. — М. : Высшая школа, 1989. — 303 с.
2. *Апостолова, Е. С.* Квантово-химическое описание реакций / Е. С. Апостолова, А. И. Михайлюк, В. Т. Цирельсон. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. — 62 с.
3. *Арфкен, Г.* Математические методы в физике / Г. Арфкен ; пер. с англ. — М. : Атомиздат, 1970. — 712 с.
4. *Базилевский, М. В.* Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул / М. В. Базилевский. — М. : Химия, — 1969. — 304 с.
5. *Балашов, В. В.* Курс квантовой механики: учеб. пособие / В. В. Балашов, В. К. Доинов. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1982. — 277 с.
6. *Берсукер, И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И. Б. Берсукер. — Л. : Химия, 1986. — 288 с.
7. *Бете, Г.* Квантовая механика / пер. с англ. под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М. : Мир, 1965. — 334 с.
8. *Бейдер, Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория / пер. с англ. под ред. М. Ю. Антипина и В. Г. Цирельсона. — М. : Мир, 2001. — 532 с.
9. *Бом, Д.* Квантовая теория / Д. Т. Бом ; пер. с англ. ; под ред. С. В. Вонсовского. — М. : Наука, 1965. — 728 с.
10. *Блатов, В. А.* Полуэмпирические методы квантовой химии : учеб. пособие / В. А. Блатов, А. Шевченко, Е. В. Пересыпкина. — Самара : изд-во Самарского ун-та. 2002. — 31 с.
11. *Волькенштейн, М. В.* Колебания молекул / М. В. Волькенштейн [и др.]. — М. : Наука, 1972. — 700 с.
12. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг; пер. с англ. ; под ред. В. М. Татевского. — М. : Мир, 1969. — 772 с.
13. *Гинзбург, И. Ф.* Введение в физику твердого тела. Ч. 1 / И. Ф. Гинзбург. — Новосибирск : изд. Новосибирского гос. ун-та, 2003. — 218 с.
14. *Гольданский, В. И.* Квантовая химия в области глубокого холода / В. И. Гольданский. — М. : Знание, 1985. — 32 с.
15. *Гольдин, Л. Л.* Введение в атомную физику / Л. Л. Гольдин, Г. И. Новикова. — М. : Наука, 1969. — 304 с.

16. Грановский, А. А. PC Gamess / Firefly v. 7.1.F / А. А. Грановский. — <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
17. Грибов, Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию / Л. А. Грибов — М. : Наука, 1976. — 400 с.
18. Грибов, Л. А. Квантовая химия / Л. А. Грибов, С. П. Муштакова. — М. : Гардарики, 1999. — 392 с.
19. Грибов, Л. А. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика / Л. А. Грибов, В. И. Баранов. — М. : КомКнига, 2006. — 480 с.
20. Губанов, В. А. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии / В. А. Губанов, В. П. Жуков, А. О. Литинский. — М. : Наука, 1976. — 219 с.
21. Губанов, В. А. Квантовая химия в материаловедении / В. А. Губанов, А. Л. Ивановский, М. В. Рыжков. — М. : Наука, 1987. — 336 с.
22. Губанов, В. А. Квантовая химия твердого тела / В. А. Губанов, Э. З. Курмаев, А. Л. Ивановский. — М. : Наука, 1984. — 304 с.
23. Гурьянова, Е. Н. Донорно-акцепторная связь / Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм. — М. : Химия, 1973. — 398 с.
24. Давтян, О. К. Квантовая химия / О. К. Давтян — М. : Высшая школа, 1962. — 784 с.
25. Давыдов, А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов — М. : Физматгиз, 1963. — 748 с.
26. Денисов, Е. Т. Реакционная способность реагентов в реакциях радикального отрыва. Физические факторы, определяющие энергию активации / Е. Т. Денисов // Кинетика и катализ. — 1994. — Т. 35. — № 5. — 671–690 с.
27. Дирак, П. Принципы квантовой механики / П. Дирак ; пер. с англ. ; под ред. В. А. Фока. — М. : Наука, 1979. — 480 с.
28. Дмитриев, И. С. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее / И. С. Дмитриев, С. Г. Семенов. — М. : Атомиздат, 1980. — 160 с.
29. Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1972. — 592 с.
30. Дяткина, М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей / М. Е. Дяткина. — М. : Наука, 1975. — 190 с.
31. Жидомиров, Г. М. Прикладная квантовая химия / Г. М. Жидомиров, А. А. Багатурьянц, И. А. Абронин — М. : Химия, 1979. — 296 с.
32. Жидомиров, Г. М. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. Свободные радикалы / Г. М. Жидомиров, П. В. Счастнев, Н. Д. Чувылкин ; отв. ред. А. И. Бурштейн. — Новосибирск : Наука, 1978. — 368 с.

33. Жоголев, Д. А. Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул / Д. А. Жоголев, В. Б. Волков. — Киев : Наукова Думка, 1976. — 212 с.
34. Зайцевский, А. В. Релятивистская теория электронного строения молекул / А. В. Зайцевский. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. — 92 с.
35. Каплан, И. Г. Симметрия многоэлектронных систем / И. Г. Каплан. — М. : Наука, 1969. — 408 с.
36. Карцев, Г. Н. Основные положения и понятия квантовой химии. Простые квантово-механические системы / Г. Н. Карцев. — М. : изд. МИТХТ, 1992. — 67 с.
37. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк ; пер. с англ. ; под ред. В. С. Мاستрюкова и Ю. Н. Панченко. — М. : Мир, 1990. — 383 с.
38. Корольков, Д. В. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов. — М. : Изд. центр «Академия», 2004. — 352 с.
39. Костиков, Р. Р. Основы теоретической органической химии / Р. Р. Костиков, В. Я. Беспалов ; под ред. А. В. Тулуба. — Л. : изд-во ЛГУ, 1982. — 248 с.
40. Коряжкин, В. А. Электронные спектры молекул / В. А. Коряжкин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984. — 160 с.
41. Краснов, К. С. Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. — М. : Высшая школа, 1977. — 280 с.
42. Краснов, К. С. Молекулярные постоянные неорганических соединений : справочник / К. С. Краснов [и др.] ; под ред. К. С. Краснова. — Л. : Химия, 1979. — 448 с.
43. Крылов, Е. Н. Современные квантовохимические индексы реакционной способности органических соединений / Е. Н. Крылов // Квантовохимические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : III школа-семинар : сб. статей / отв. ред. М. В. Ключев, И. О. Стерликова. — Иваново : Ивановский гос. ун-т, 2007. — С. 15–33.
44. Кукушкин, А. К. Задачи по квантовой химии и строению молекул / А. К. Кукушкин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. — 155 с.
45. Лайков, Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач : дисс. канд. физ.-мат. наук. — М. : МГУ, 2000. — 102 с.
46. Лайков, Д. Н. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений / Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк // Изв. АН. Сер. хим. 2005. — № 3. — С. 804–810.
47. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1974. — 752 с.

48. *Ландау, Л. Д.* Теория поля / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1967. — 460 с.
49. *Левич, В. Г.* Курс теоретической физики. Т. II / В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мямлин. — М. : Наука, 1971. — 936 с.
50. *Мак-Вини, Р.* Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф ; пер. с англ. ; под ред. В. В. Толмачева. — М. : Мир, 1972. — 381 с.
51. *Мамаев, В. М.* Квантовая химия — основа строения молекул / В. М. Мамаев // Химия в высшей школе. Органическая химия. Ч. III : сб. статей / отв. ред. В. В. Лунин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 2002. — С. 5–103.
52. *Мамаев, В. М.* Квантовая химия — основа молекулярной динамики и химической кинетики / В. М. Мамаев // Химия в высшей школе. Органическая химия. Ч. III : сб. статей / отв. ред. В. В. Лунин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова ; 2002. — С. 104–183.
53. *Маррел, Дж.* Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер / пер. с англ. ; под ред. И. В. Александрова. — М. : Мир, 1980. — 382 с.
54. *Маррел, Дж.* Теория валентности / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер ; пер. с англ. ; под ред. М. Г. Веселова. — М. : Мир, 1968. — 520 с.
55. *Маслий, А. Н.* Компьютерная технология квантово-химических расчетов с помощью программного пакета «GAUSSIAN» : метод. пособие / А. Н. Маслий [и др.] ; под ред. А. М. Кузнецова. — Казань : изд. Казан. гос. технол. ун-та, 2003. — 88 с.
56. *Майер, И.* Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул / И. Майер ; пер. с англ. ; под ред. А. Л. Чугреева. — М. : БИНОМ. 2006. — 384 с.
57. *Мелёшина, А. М.* Курс квантовой механики для химиков / А. М. Мелёшина. — М. : Высшая школа, 1980. — 215 с.
58. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — Ростов н/Д : Феникс, 1997. — 560 с.
59. *Нонхибел, Д.* Химия свободных радикалов / Д. Нонхибел, Дж. Уолтон ; пер. с англ. ; под ред. И. П. Белецкой. — М. : Мир, 1977. — 606 с.
60. *Пиментел, Г.* Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1973. — 332 с.
61. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / под ред. Дж. Сигала ; пер. с англ. ; под ред. А. М. Бродского. — М. : Мир, 1980. Т. 1. — 328 с.; Т. 2. — 372 с.
62. Реакционная способность и пути реакций / под ред. Г. Клопмана ; пер. с англ. — М. : Мир, 1977. — 384 с.
63. *Салем, Л.* Электроны в химических реакциях / пер. с англ. ; под ред. К. П. Бутина. — М. : Мир, 1985. — 288 с.

64. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. — М. : Наука, 1970. — 560 с.
65. *Свердлова, О. В.* Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. — Л. : Химия, 1985. — 248 с.
66. *Сивин, С.* Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды : пер. с англ. ; под ред. В. Т. Алексаняна. — М. : Мир, 1971. — 488 с.
67. *Симкин, Б. Я.* Задачи по теории строения молекул / Б. Я. Симкин. — Ростов н/Д : Феникс, 1997. — 272 с.
68. *Симкин, Б. Я.* Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение / Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет. — М. : Химия, 1989. — 256 с.
69. *Слэтер, Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел : пер. с англ. ; под ред. С. В. Вонсовского и А. К. Чиркова. — М. : Мир, 1978. — 664 с.
70. *Смирнов, В. И.* Курс высшей математики. Т. 3. Ч. 1 / В. И. Смирнов. — М. : Наука, 1967. — 324 с.
71. *Смирнова, Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии / Н. А. Смирнова. — М. : Высшая школа, 1973. — 480 с.
72. Современные проблемы квантовой химии / отв. ред. М. Г. Веселов. — Л. : Наука, 1986. — 320 с.
73. *Соколов, А. А.* Квантовая механика / А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, И. М. Тернов. — М. : Просвещение, 1965. — 640 с.
74. *Степанов, Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов — М. : Мир, 2001. — 519 с.
75. *Степанов, Н. Ф.* Квантовая механика молекул и квантовая химия / Н. Ф. Степанов, В. И. Пупышев. — М. : изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1991. — 384 с.
76. *Стромберг, А. Г.* Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — М. : Высшая школа, 1988. — 496 с.
77. *Татевский, В. М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика / В. М. Татевский. — М. : Химия, 1973. — 520 с.
78. *Татевский, В. М.* Строение молекул / В. М. Татевский. — М. : Химия, 1977. 512 с.
79. *Татевский, В. М.* Задачник по курсу «Строение молекул» : практ. пособие / В. М. Татевский, В. К. Матвеев. — М. : изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984. — 136 с.
80. *Травень, В. Ф.* Электронная структура и свойства органических молекул / В. Ф. Травень. — М. : Химия, 1989. — 384 с.
81. *Уилсон, С.* Электронные корреляции в молекулах / С. Уилсон. ; пер. с англ. ; под ред. А. М. Бродского. — М. : Мир, 1987. — 304 с.
82. *Ферми, Э.* Квантовая механика : Конспект лекций / Э. Ферми ; пер. с англ. — М. : Мир, 1968. — 368 с.

83. *Фларри, Р.* Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри ; пер. с англ. — М. : Мир, 1983. — 400 с.
84. *Фларри, Р.* Квантовая химия. Введение / Р. Фларри ; пер. с англ. ; под ред. А. М. Бродского. — М. : Мир, 1985. — 472 с.
85. *Флюгге, З.* Задачи по квантовой механике / З. Флюгге ; пер. с англ. ; под ред. А. А. Соколова. — М. : Мир, 1974. Т. 1. — 342 с.; Т. 2. — 315 с.
86. *Фудзинага, С.* Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага ; пер. с япон. ; под ред. Л. А. Шелепина. — М. : Мир, 1983. — 461 с.
87. *Хабердитцл, В.* Строение материи и химическая связь / В. Хабердитцл ; пер. с нем. ; под ред. Н. С. Зефинова. — М. : Мир, 1974. — 296 с.
88. *Хигаси, К.* Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1967. — 380 с.
89. *Храмов, Ю. А.* Физики : биограф. справочник / Ю. А. Храмов. — М. : Наука, 1983. — 400 с.
90. *Хофман, Р.* Строение твердых тел и поверхностей / Р. Хофман ; пер. с англ. ; под ред. А. А. Левина. — М. : Мир, 1990. — 216 с.
91. *Хохштрассер, Р.* Молекулярные аспекты симметрии / Р. Хохштрассер ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1968. — 384 с.
92. *Хурсан, С. Л.* Квантовая механика и квантовая химия : курс лекций / С. Л. Хурсан. — Уфа : изд. Башкирск. ун-та, 2001. — 124 с.
93. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия атома / В. Г. Цирельсон, М. Ф. Бобров. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. — 52 с.
94. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия молекул / В. Г. Цирельсон, М. Ф. Бобров. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. — 108 с.
95. *Цюлике, Л.* Квантовая химия. Т. 1 / Л. Цюлике ; пер. с нем. ; под ред. М. В. Базилевского. — М. : Мир, 1976. — 512 с.
96. *Чаркин, О. П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов / О. П. Чаркин. — М. : Наука, 1980. — 280 с.
97. *Шпольский, Э. В.* Атомная физика / Э. В. Шпольский. — М. : Наука, 1984, Т. I. — 552 с.; Т. II. — 440 с.
98. *Щембелов, Г. А.* Квантовохимические методы расчета молекул / Г. А. Щембелов [и др.] ; под ред. Ю. А. Устынюка. — М. : Химия, 1980. — 256 с.
99. *Эварестов, Р. А.* Квантовохимические методы в теории твердого тела. : учеб. пособие для университетов / Р. А. Эварестов. — Л. : изд. ЛГУ, 1982. — 280 с.
100. *Эйзнер, Ю. Е.* Электронный аспект реакций полимеризации / Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский. — Л. : Наука, 1976. — 180 с.

101. ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>.

102. *Brown R. D.* Acronyms used in theoretical chemistry / R. D. Brown [and other] // International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Working Party on Theoretical and Computational Chemistry. — 1996. — Vol. 68. — No 2. — P. 387–456.

103. *Bieri G.* 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part I. Hydrocarbons / G. Bieri, L. Asbrink // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1980. — Vol. 20. — P. 149–167.

104. *Bieri G.* 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part VII. Miscellaneous compounds / G. Bieri, L. Asbrink, W. Niessen // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1982. — Vol. 27. — P. 129–178.

105. *Čársky P.* Ab Initio Calculations / P. Čársky, M. Urban // Lecture Notes in Chemistry. — 1980. — Vol. 16. — No 6. — P. 1–247.

106. ChemCraft. Tool for treatment of the chemical data. Programming G. A. Zhurko. Design, additional support D. A. Zhurko. <http://www.chemcraftprog.com>.

107. *Curtiss L. A.* Gaussian-3 and related methods for accurate thermochemistry / L. A. Curtiss, K. Raghavachari // Theor Chem Acc. — 2002. — Vol. 108. — P. 61–70.

108. *Dewar M. J. S.* AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model / M. J. S. Dewar [and other] // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — No 13. — P. 3902–3909.

109. *Dolg M.* Effective core potentials / M. Dolg // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 479–508. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.

110. *Frisch M. J.* Gaussian 03 / M. J. Frisch [and other]. — Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

111. *Gauss J.* Molecular properties / J. Gauss // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 509–560. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.

112. *Hehre W. J.* Ab Initio Molecular Orbital Theory / W. J. Hehre [and other]. — A Wiley-Interscience Publication, 1986. 550 p.

113. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida <http://www.hyper.com>.

114. *Jackson W. M.* Reaction of methyl - d₃ radicals with isobutane, isobutane-2-d, and propane / W. M. Jackson, J. R. McNesby, B. Darwent // J. Chem. Phys. — 1962. — Vol. 37. — No 8. — P. 1610–1615.

115. *Jankowski K.* Electron Correlation in Atoms / K. Jankowski // Methods in computational Chemistry. Vol. 1 / Ed. S. Wilson. — New York ; London : Plenum Press, 1987. — P. 1–105.
116. *Kellogg C. B.* An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry. Center for Computational Quantum Chemistry University of Georgia. Athens, GA. — 1996. <http://zopyros.ccqc.uga.edu/~kellogg/Brian.html>.
117. *King K. D.* Absolute rate constants and reaction of bromine atoms with ethane / K. D. King, D. M. Golden, S. W. Benson // Trans. Far. Soc. — 1970. — Vol. 66. — No 11. — P. 2794–2799.
118. *Knox J. H.* Iodination of alkanes: ethane, propane and isobutane / J. H. Knox, R. G. Musgrave // Trans. Far. Soc. — 1967. — Vol. 63. — № 9. — P. 2201–2216.
119. *Kohn W.* Density Functional Theory of Electronic Structure / W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr // J. Phys. Chem. — 1996. Vol. 100. — No 31. — P. 12974–12980.
120. *Kristyan S.* Reproducing Gaussian-3 Total Energy Using Atomic Correlation Parameters for the Rapid Estimation of Correlation Energy from Partial Charges Method and Hartree-Fock Results / S. Kristyan, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka // J. Phys. Chem. A. — 2001. — Vol 105. — No 10. — P. 1926 – 1933.
121. *Labanowski J. K.* Simplified introduction to ab initio basis sets. Terms and notation / J. K. Labanowski. — Ohio Supercomputer Center, 1224 Kinnear Rd., Columbus, OH 43212–1163.
122. *Lewars E.* Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics / E. Lewars. — New York ; Boston ; Dordrecht ; London ; Moscow : Kluwer Academic Publishers. — 2003. — 471 p.
123. *Löwdin P.-O.* Molecular Structure Calculations in / P.-O. Löwdin // Advances in Quantum Chemistry. — 1980. Vol. 12. — P. 263–316.
124. *Moncrieff, D.* Distributed Gaussian basis sets: description of the Hartree – Fock ground state energies of N₂, CO and BF using s- and p- type Gaussian functions / D. Moncrieff, S. Wilson // Mol. Phys. — 1995. — Vol. 85. — No 1. — P. 103–120.
125. *Niessen W.* Bieri G. 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part VI. Halogeno-compounds (C, H, X; X = Cl, Br, J) / W. Niessen, L. Asbrink // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1982. — Vol. 26. — P. 173–201.
126. *Niessen W.* 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part III. Oxo-compounds (C, H, O) / W. Niessen, L. Asbrink // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1980. — Vol. 21. — P. 175–191.
127. *Pytko P.* Introduction to Relativistic Quantum Chemistry // University of Helsinki, Lecture Notes. — 2001. — 219 p.

128. *Pyykko P.* Relativistic quantum chemistry / P. Pyykko // Adv. Quant. Chem. — 1978. — Vol. 11. — P. 353–409.
129. *Raghavachari K.* Electron Correlation Effects in Molecules / K. Raghavachari, J. B. Anderson // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — No 31. — P. 12960 – 12973.
130. *Reiher M., Heß B.* Relativistic electronic-structure calculations for molecules // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 451–477. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
131. *Robin M. B.* Higher excited states of polyatomic molecules / M. B. Robin. — New-York ; London ; Academ. Press, 1974. — Vol. 1. — 349 p.
132. *Schafer A.* Industrial challenges for quantum chemistry / A. Schafer // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 1–5. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
133. *Schmidt M.W.* General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [and other] // J. Comput. Chem. — 1993. — Vol. 14. — No 11. — P. 1347–1363.
134. *Sherwood P.* Hybrid quantum mechanics/molecular mechanics approaches // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 257–277. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
135. *Stewart J.J.P.* Features of PM6 in MOPAC2007 / J.J.P. Stewart // Stewart PM6.htm.
136. *Thiel W.* Semiempirical methods / W. Thiel // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 233–255. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
137. *Whittle E.* Bromination of fluoroalkanes. Part 4. — Kinetics of thermal bromination of fluoroform and pentafluoroethane / E. Whittle, J. C. Amplett // Trans. Far. Soc. — 1968. — Vol. 64. — No 8. — P. 2130–2142.
138. *Young D. C.* Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems / D. C. Young. — New-York ; Chichester ; Weinheim ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : John Wiley & Sons, Inc., — 2001. — 370 p.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

\hbar — квант действия

$\frac{1}{\sqrt{S_{mm}}}$ — коэффициент нормировки, например функции f_m

$\mathbf{C} = i(\mathbf{x}\mathbf{p}_x - \mathbf{p}_x\mathbf{x})$ — оператор¹

$\nabla_{\theta,\varphi}^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ — оператор

$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$ — оператор «набла»

$\mathbf{M}^2 = - \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right]$ — опе-

ратор квадрата момента импульса

$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ — оператор Лапласа, «дельта»

$M_l^2 = l(l+1)$ — собственные значения оператора квадрата момента импульса

$\mathbf{M}_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$, или $\mathbf{M}_x = -i \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$ —

оператор проекции момента импульса на ось x

$\mathbf{M}_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$, или $\mathbf{M}_y = -i \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$ —

оператор проекции момента импульса на ось y

$\mathbf{M}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$, или $\mathbf{M}_z = -i \frac{\partial}{\partial\varphi}$ — оператор проекции

момента импульса на ось z

ϕ_m — индексированная функция

$H_{mn} = \int \phi_m^*(\tau) \mathbf{H} \phi_n(\tau) d\tau$ — матричный элемент гамильтониана

¹ Все операторы в книге даются полужирным прямым, а все векторы — полужирным курсивным шрифтом.

- ν — частота
 $\bar{\nu}$ — волновое число
 $\beta_{\mu\nu}$ — резонансный интеграл
 $(\mu\nu|\mu\nu)$ — обменный интеграл межэлектронного взаимодействия, выраженный через базисные функции
 $(\mu\mu|\nu\nu)$ — кулоновский интеграл межэлектронного взаимодействия, выраженный через базисные функции
 δ_{mn} — символ Кронекера
 $\psi_n(R)$ — ядерная волновая функция
 ΔH — термодимическое изменение энтальпии (энтальпия реакции)
 ΔH_e — изменение энтальпии между минимумами потенциальных кривых
 $*$ — указывает на комплексную сопряженность функции или оператора
 $\{A, B\}$ — коммутатор операторов A и B
 A — оператор
 a — ускорение
 a_0 — атомная единица длины
 AB — произведение операторов
 B — оператор
 c — индекс остова
 c — скорость света
 C_v — точечная группа симметрии
 C_v — изохорная молярная теплоемкость
 C_p — изобарная молярная теплоемкость
 D — коэффициент прохождения потенциального барьера
 d — порядок группы
 d — тип электрона
 D — реакционная вероятность
 D — энергия диссоциации двухатомной молекулы
 D — эффективная диэлектрическая проницаемость среды
 dV — элементарный объем
 e — элементарный заряд
 E — энергия
 E_A — энергия изолированного атома
 E_b — энергия связывания
 E_{cor} — энергия электронной корреляции
 E_{ct} — энергия переноса заряда
 E_{disp} — энергия дисперсионного взаимодействия
 Ee — сродство к электрону

E_e — формальная энергия активации в параболической модели переходного состояния

E_{el} — энергия электронная

E_{es} — энергия электростатического взаимодействия

E_{ex} — энергия обменного взаимодействия

E_i — энергия ионизации

E_i^a — адиабатическая энергия ионизации

E_i^v — вертикальная энергия ионизации

E_N — энергия N -й частицы

E_n — энергия n -го электронного уровня

E_0 — атомная единица энергии

E_{pol} — энергия поляризационного взаимодействия

E_{rep} — энергия отталкивания ядер между собой

E_{rot} — энергия вращательного движения ядер

E_{tot} — энергия полная

E_{trans} — энергия поступательного движения

E_{vib} — энергия колебательного движения ядер

\mathbf{F} — фокиан

F — модуль напряженности электрического поля

\mathbf{F} — вектор напряженности электрического поля

F — сила

f — тип электрона

$f, f(x)$ — функция, функция от аргумента x

$F_{\mu\nu}$ — матричный элемент матрицы Фока

\mathbf{G} — оператор энергии отталкивания электронов

\mathbf{H} — вектор напряженности магнитного поля

H — модуль напряженности магнитного поля

$\hat{\mathbf{H}}$ — оператор

\mathbf{H} — оператор Гамильтона (гамильтониан)

\mathbf{h} — оператор, являющийся малым возмущением оператора \mathbf{H}

h — постоянная Планка

\mathbf{H}_D — гамильтониан Дирака

\mathbf{H}_{el} — электронный гамильтониан

\mathbf{H}^{HF} — гамильтониан метода Хартри — Фока

\mathbf{I} — единичная матрица или оператор

i — мнимая единица

\hat{i} — единичный вектор (орт) вдоль оси x

$\mathbf{j} = -\frac{i}{2m} (\Phi^* \nabla \Phi - \Phi \nabla \Phi^*) = \frac{i}{2m} (\Phi \nabla \Phi^* - \Phi^* \nabla \Phi)$ — вектор плотности тока вероятности

j — внутреннее квантовое число

\hat{j} — единичный вектор (орт) вдоль оси y

\mathbf{J} — оператор полного момента

J^2 — собственные значения оператора квадрата полного момента

J_{mn} — кулоновский интеграл межэлектронного взаимодействия

J_z — собственные значения оператора проекции полного момента

\mathbf{k} — единичный вектор (орт) вдоль оси z

K_{mn} — обменный интеграл межэлектронного взаимодействия

\mathbf{L} — оператор

l — орбитальное квантовое число

\mathbf{L}^* — оператор, комплексно-сопряженный оператору \mathbf{L}

$L: L_1, L_2, \dots$ — собственные значения оператора \mathbf{L}

L — полное орбитальное квантовое число

L_{mn} — матричный элемент оператора \mathbf{L}

m — магнитное квантовое число

m — масса

m — текущий индекс в индексированной функции например ϕ_m

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — собственные значения оператора \mathbf{M}_z

\mathbf{M} — матрица или оператор

$\|M_{mn}\|$ — матрица

\mathbf{M}^{\otimes} — самосопряженная матрица или оператор

\mathbf{M}^* — комплексно-сопряженная матрица или оператор

\mathbf{M}' — транспонированная матрица или оператор

M_n — масса ядра

m_0 — масса покоя электрона

N — количество микрочастиц

n — индекс ядра атома

n — текущий индекс в индексированной функции, например ϕ_n

N_A — постоянная Авогадро

N_e — количество электронов

N_n — количество атомных ядер

p — вероятность нахождения электрона

p — тип электрона

p — индекс перестановки

\mathbf{p} — оператор вектора импульса

\mathbf{p}_x — оператор проекции импульса

P — обозначение терма

\mathbf{P} — оператор парной перестановки многих частиц

\mathbf{P}_+ — оператор проектирования на электронные состояния

\mathbf{P}_{km} — оператор перестановки частиц k и m

$P_{nl}(r)$ — радиальная функция распределения

- P_{nm} — вероятность перехода
 $P_{\mu\nu}$ — матричный элемент матрицы плотности
 q — заряд, плотность заряда, электронная плотность
 \mathbf{Q} — вектор момента перехода
 Q — сумма по состояниям молекулы
 Q — эффективный заряд атома
 q_i — внутренняя (естественная) координата
 $q_{\mu\nu}$ — составляющая момента перехода, определенная на базисных функциях
 r — расстояние
 \mathbf{r} — радиус-вектор
 R — коэффициент отражения от потенциального барьера
 R — межъядерное расстояние, длина связи
 R — молекула реагента
 R — радиальная составляющая волновой функции
 R — углеводородный радикал (заместитель)
 R — универсальная газовая постоянная
 r^{TS} — расстояние смещения атома при достижении переходного состояния в параболической модели переходного состояния
 r_e — равновесное межъядерное расстояние
 r_e — расстояние смещения атома в ходе реакции в параболической модели переходного состояния
 R_x, R_y, R_z — аксиальные векторы
 S — обозначение термина
 \mathbf{S} — оператор спина
 S — поверхность
 S — суммарный спин электронов
 S — полный спиновый угловой момент
 s — спиновая координата микрочастицы
 s — тип электрона
 \mathbf{S}^2 — оператор квадрата спина
 $s_i(k)$ — i -я спиновая функция k -го электрона
 $\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z$ — операторы проекций спина
 s_z — спиновое квантовое число
 $S_{\mu\nu}$ — матричный элемент матрицы интегралов перекрытия
 Sh — гиперболический синус
 T — абсолютная температура
 t — время
 \mathbf{T} — оператор кинетической энергии
 \mathbf{T} — тетраэдрическая группа симметрии
 U — потенциальная энергия
 v — индекс колебательной формы движения
 v — валентная орбиталь
 v — валентность

- v — индекс вертикальной плоскости
 v — индекс вертикальной энергии
 V — объем
 V — оператор энергии притяжения электронов к ядрам молекулярной системы
 v — скорость частицы
 v_c — ковалентность
 v_e — электровалентность
 W — оператор преобразования симметрии
 x, y, z — пространственные координаты микрочастицы
 Y — угловая составляющая волновой функции водородоподобного атома
 Z — заряд ядра, порядковый номер элемента
 α — показатель экспоненты функции гауссова типа
 α -лучи — поток двукратно заряженных катионов гелия
 β -лучи — поток электронов
 γ -лучи — жесткое электромагнитное излучение
 ε — диэлектрическая проницаемость среды
 ε — модуль напряженности переменного электрического поля
 ε — напряженность переменного электрического поля
 ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума
 ζ — показатель экспоненты слэтеровской функции
 Θ — двухкомпонентный спинор
 θ — полярный угол сферической системы координат
 Θ — составляющая волновой функции водородоподобного атома, зависящая от сферической координаты θ
 λ — длина волны де Бройля
 λ — произвольный вещественный коэффициент
 Λ — характеристический размер области движения частицы
 μ — индекс атомной орбитали или базисной функции
 μ — приведенная масса
 μ_0 — бор-электрон, атомная единица дипольного момента
 v — индекс атомной орбитали или базисной функции
 τ — обобщенная координата
 φ — азимутальный угол сферической системы координат
 Φ — составляющая волновой функции водородоподобного атома, зависящая от сферической координаты φ
 φ — угол, валентный угол
 Φ — двухкомпонентный спинор
 ϕ^{KS} — орбиталь Кона — Шэма
 ϕ_n — n -я орбиталь
 χ — пространственно-спиновая координата
 Ψ — волновая функция
 ω — частота

Д — дебай, внесистемная единица измерения дипольного момента

Дж — джоуль, единица энергии в СИ

Кл — кулон, единица количества электричества в СИ

м — метр, единица длины в СИ

с — секунда, единица времени в СИ

Алкильные группы:

Me — метил

Et — этил

Pr — пропил

Bu — бутил

i-Bu — изобутил

s-Bu — *втор*-бутил

t-Bu — *трет*-бутил

СОКРАЩЕНИЯ

- а.е.** — атомная единица
АО — атомная орбиталь
БН — базисный набор
БФ — базисная функция
ИК — инфракрасный (спектр)
КР — комбинационного рассеяния (спектр)
КОС — кремнийорганические соединения
ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей
ЛО — локализованная орбиталь
ММВ — межмолекулярное взаимодействие
МО — молекулярная орбиталь
ОС — орбиталь симметрии
ППЭ — поверхность потенциальной энергии
РО — релаксация орбиталей
РЭС — рентгеноэлектронный спектр, рентгеноэлектронная спектроскопия
ТЭС — трансмиссионный электронный спектр, трансмиссионная электронная спектроскопия
УФС — ультрафиолетовый спектр, ультрафиолетовая спектроскопия
ФЭС — фотоэлектронный спектр, фотоэлектронная спектроскопия
ХС — химическая связь
ADF — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов
AIM — *Atoms In Molecules* / анализ заселенностей по Бейдеру — атомы в молекулах
AM1 — *Austin model 1* / вторая система параметризации метода MNDO
AMBER — *Assisted Model Building and Energy Refinement* / вариант силового поля метода молекулярной механики
aug-cc-pVDZ — *augmented correlation-consistent* — *pVDZ* (basis set) / дополненный корреляционно-согласованный поляризованный валентный двухэкспоненциальный (базисный набор)
aug-cc-pVQZ — *augmented correlation-consistent* — *pVQZ* (basis set) / дополненный корреляционно-согласованный поляризованный валентный четырехэкспоненциальный (базисный набор)
aug-cc-pVTZ — *augmented correlation-consistent* — *pVTZ* (basis set) / дополненный корреляционно-согласованный поляризованный валентный трехэкспоненциальный (базисный набор)

BIO+ — вариант силового поля метода молекулярной механики для биологических молекул

BLYP — *Becke-Lee-Yang-Parr* / вид обменно-корреляционного функционала в теории функционала плотности

BSSE — *Basis-Set Superposition Error* / суперпозиционная ошибка базисного набора

CC — *Coupled-Cluster (methods)* / методы теории связанных кластеров

cc-pVDZ — *correlation-consistent — pVDZ (basis set)* / корреляционно-согласованный поляризованный валентный двух-экспоненциальный (базисный набор)

cc-pVQZ — *correlation-consistent — pVQZ (basis set)* / корреляционно-согласованный поляризованный валентный четырехэкспоненциальный (базисный набор)

cc-pVTZ — *correlation-consistent — pVTZ (basis set)* / корреляционно-согласованный поляризованный валентный трех-экспоненциальный (базисный набор)

CCSD — *Coupled Cluster method with Single and Double excitations* / методы теории связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями

CCSD(T) — *Coupled Cluster method with Single, Double and correction for Triple excitations* / методы теории связанных кластеров с одно-, двукратными возбуждениями и с поправкой на тройные возбуждения

CCSDT — *Coupled Cluster method with Single, Double and Triple excitations* / методы теории связанных кластеров с одно-, дву- и трехкратными возбуждениями

CGF — *Consistent Force Field* / согласованное силовое поле — вариант силового поля молекулярной механики

CHARMM — *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics* / вариант силового поля метода молекулярной механики

CI — *Configuration Interaction* / конфигурационное взаимодействие

CIS — *Configuration Interaction with Single excitations* / взаимодействие однократно возбужденных конфигураций

CISD — *Configuration Interaction with Single and Double excitations* / взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций

CISD(Q) — *Configuration Interaction with Single and Double excitations and — Davidson Correction* / взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций с поправкой Дэвидсона

CISDT — *Configuration Interaction with Single, Double and Triple excitations* / взаимодействие одно-, двух- и трехкратно возбужденных конфигураций

CISDTQ — *Configuration Interaction with Single, Double, Triple and Quadruple excitations* / взаимодействие одно-, двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций

CMX — *Connected-Moments Expansion* / разложение связанных моментов

CNDO — *Complete Neglect of Differential Overlap* / полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием — начальная аббревиатура многих вариантов одного из полуэмпирических методов

DC — *Davidson Correction* / поправка Дэвидсона для учета квадруплетных конфигураций

DF — *Dirac — Fock* / Метод Дирака — Фока

DFT — *Density Functional Theory* / теория функционала плотности

DQMC — *Diffusion Quantum Monte-Carlo (method)* / диффузионный квантовый метод Монте-Карло

DZ — *Double Zeta (basis set)* / двухэкспоненциальный или расщепленный (базисный набор)

DZV — *Double Zeta Valence (basis set)* / валентный двухэкспоненциальный (базисный набор)

ECP — *Effective Core Potential* / эффективный потенциал остова

EFP — *Effective Fragment Potentials (method)* / метод эффективных фрагментных потенциалов

EHT — *Extended Huckel Theory* / расширенный метод Хюккеля

FCI — *Full Configuration Interaction* / полное конфигурационное взаимодействие

GAMESS — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов

GAUSSIAN — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов

G2, G3 — *Gaussian-2, 3* / гауссиан — 2, 3-варианты теории *Gaussian-M*, включающей комбинацию квантово-химических методов и подходов для точного расчета энергии молекулярных систем

Gaussian-M (*G-1, G-2, G-3*) — комбинированная схема квантово-химических расчетов

GEA — *Gradient Expansion Approximation* / градиентное приближение

GFQMC — *Green function quantum Monte-Carlo (method)* / квантовый метод Монте-Карло с использованием функций Грина

GGA — *General Gradient Approximation* / приближение обобщенных градиентов

GTF — *Gaussian-Type Function* / функция гауссова типа

GTO — *Gaussian-Type Orbital* / орбиталь гауссова типа

HF — *Hartree — Fock* / метод Хартри — Фока

HOMO — *Highest Occupied Molecular Orbital* / высшая занятая молекулярная орбиталь

HYPERCHEM — компьютерная программа для построения, редактирования и расчетов геометрической и электронной структуры молекулярных систем

INDO — *Intermediate Neglect of Differential Overlap* / частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

LCAO — *Linear Combination of Atomic Orbitals* / линейная комбинация атомных орбиталей

LDA — *Local Density Approximation* / приближение локальной плотности

LPA — *Löwdin Population Analysis* / анализ заселенностей по Лёвдину

LUMO — *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* / НСМО — низшая незанятая молекулярная орбиталь

MC SCF — *MultiConfigurational SCF (interaction)* / многоконфигурационное взаимодействие самосогласованного поля

MINDO — *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap* / модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

MM — *Molecular Mechanics* / молекулярная механика

MNDO — *Modified Neglect of Diatomic Overlap* / модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием

MP — *Model Potentials* / модельный потенциал

MP — *Möller — Plesset perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе

MP_n — *Möller — Plesset n-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе *n*-го порядка

MP₀ — *Möller — Plesset 0-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 0-го порядка

MP₁ — *Möller — Plesset 1-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 1-го порядка

MP₂ — *Möller — Plesset 2-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 2-го порядка

MP₃ — *Möller — Plesset 3-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 3-го порядка

MP₄ — *Möller — Plesset 4-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 4-го порядка

MPA — *Mulliken population analysis* / анализ заселенностей по Малликену

MRCI — *Multi-Reference Configuration Interaction* / многоссылочный метод конфигурационного взаимодействия

NBO — *Natural Bond Order analysis* / анализ заселенностей натуральных порядков связей

NDDO — *Neglect of Diatomic Differential Overlap* / пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием

NPA — *Natural Population Analysis* / анализ заселенностей натуральных орбиталей

OPLS — *Optimized Potentials for Liquid Simulations* / вариант силового поля метода молекулярной механики

PCM — *Polarizable Continuum Model* / модель поляризованного континуума

PM3 — *Parameterization Method 3* / третья система параметризации метода MNDO

PM3/tm — *Parameterization Method 3/transition metals* / распространенная на переходные элементы версия метода PM3

post HF — *post Hartree — Fock (methods)* / методы учета электронной корреляции, опирающиеся на результаты расчетов методом Хартри — Фока

PP — *PseudoPotential* / приближение псевдопотенциала

PT — *Perturbation Theory* / теория возмущений

PRIRODA (ПРИРОДА) — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов

QCISD — *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations* / квадратичное взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций

QCISD(T) — *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations and correction for Triple excitations* / квадратичное взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций с поправкой на тройные возбуждения

QM/MM — *Quantum Mechanics / Molecular Mechanics* — гибридный метод, использующий методы квантовой и молекулярной механики

QMC — *Quantum Monte Carlo* / квантовые методы Монте-Карло

QZ — *Quadruple Zeta (basis set)* / четырехэкспоненциальный (базисный набор)

RHF — *Restricted Hartree — Fock* / ограниченный метод Хартри — Фока

ROHF — *Restricted Open-Shell Hartree — Fock* / ограниченный метод Хартри — Фока для открытых оболочек

SCF — *Self Consistent Field* / самосогласованное поле

SCRf — *Self-Consistent Reaction Field* / самосогласованное реакционное поле

SHM — *Simple Huckel method* / простой метод Хюккеля

STF — *Slater Type Function* / функция слэтеровского типа

STO — *Slater Type Orbital* / орбиталь слэтеровского типа

SV — *Split-Valence (basis set)* / валентно-расщепленный (базисный набор)

SVP — *Split-Valence plus Polarization (basis set)* — валентно-расщепленный с поляризационной функцией (базисный) набор

SZ — *Single Zeta (basis set)* / одноэкспоненциальный, или минимальный (базисный набор)

TS — *Transition State* / переходное состояние

TZ — *Triple Zeta (basis set)* / трехэкспоненциальный расширенный (базисный) набор

TZDP — *Triple Zeta plus Double Polarization Zeta (basis set)* / трехэкспоненциальный с двумя поляризационными функциями (базисный) набор

UFF — *Universal Force Field* / универсальное силовое поле метода молекулярной механики

UHF — *Unrestricted Hartree — Fock* / неограниченный метод Хартри — Фока

VQMC — *Variational Quantum Monte-Carlo (method)* / вариационный квантовый метод Монте-Карло

ZDO — *Zero Differential Overlap* / нулевое дифференциальное перекрывание

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А.е.

- времени 22
- дипольного момента 22
- длины 21
- скорости 22
- энергии 22

Аксиальный вектор 170

Аннигиляция элементарных частиц 23

Атом 15, 55, 92, 132, 137, 143, 154

- ядро 15, 23

Атомные единицы измерения 21

Базис представления 35

Бозоны 137

Бор 22

Бор · электрон 22

Вариационный метод Ритца 114

Вариационный принцип 113

Вероятность

- нахождения частицы 47
- результатов измерения 50

Волна

- де Бройля 11, 53, 80, 104

Выражение

- Морзе 91

Вырождение 33, 95, 154

Гамильтониан 59, 60, 75, 78, 122

- Дирака 149, 153

- системы частиц 60

Движение

- вращательное 24
- электрона в центральном поле 92, 153

Детерминант Слэтера 18, 140

Диаграмма

- энергетическая 84, 154

Диэлектрическая проницаемость

- вакуума 21

Закон

- кратных отношений 14
- сохранения заряда 74
- сохранения массы 74

Значения

- собственные 32, 39, 52, 54, 57, 58, 60, 61, 66, 77, 84, 91, 94, 122, 125, 140
- средние, физических величин 26, 46, 78, 106

Зона энергетическая 18

Излучение

- инфракрасное 23
- микроволновое 23
- радиоактивное 15
- радиочастотное 24
- рентгеновское 23
- ультразвуковое 24
- черное 138

Интенсивность

- волновой функции 16
- нахождения электронов 48

Интерпретация

- волновой функции 16
- спектров
- — колебательных 89

Катодные лучи 14, 15

Квант действия 21

Квантовая механика

- математический аппарат 9, 12, 16, 26
- нерелятивистская 16, 17, 61, 144, 145
- релятивистская 143
- объекты 11, 22

- основные постулаты 45
- приближенные методы 107
- Квантовая теория излучения 131
- Квантовая химия
 - объекты 12, 22
 - теория качественная 19
- Квантовое число
 - внутреннее 154
 - главное 94, 95, 117
 - квадрата полного момента 66
 - колебательное 91
 - магнитное 58, 95, 118, 154
 - орбитальное 58, 94, 95
 - проекции полного момента 66
 - спиновое 61
- Коммутатор операторов 31, 69, 78
- Координаты
 - декартовы 55, 78, 100
 - сферические 55, 92, 95, 100, 105, 106
- Коэффициент
 - нормировки 34, 58, 94
 - отражения 89, 104
 - прохождения 88, 104
- Коэффициенты
 - Клейна — Гордона 155
 - линеаризации 148
 - Эйнштейна 133
- Линейная комбинация
 - атомных орбиталей 19
 - функций 33, 45, 55, 80, 111
- Линия узловая 84
- Макрочастица 11, 12
- Микрочастица 11, 12, 16, 17, 22, 46, 48, 61, 69, 137
- Матрица
 - диагональная 28
 - единичная 28
 - интегралов перекрывания 115
 - квадратная 17
 - комплексно-сопряженная 29
 - оператора 36, 37, 62, 76, 152
 - Паули 62
 - самосопряженная 29
 - транспонированная 29, 43
 - эрмитова 29, 43
- Матричный(е) элемент(ы)
 - возмущения 110, 112, 117—122, 129, 134
 - гамильтониана 71, 77, 115
 - диагональный 28
 - дипольного перехода 134
 - матрицы интегралов перекрывания 115
 - оператора 35, 37, 42
 - произведения операторов 30
 - равенство 30
 - эрмитовой матрицы 30
- Межмолекулярное взаимодействие 21, 23
- Метод(ы)
 - X_α 19
 - валентных связей 17
 - вариационный 125
 - — Ритца 114, 115
 - Дирака — Фока 19
 - Кона — Шэма 20
 - полуэмпирические 20
 - — Хюккеля
 - — — простой 18
 - — — расширенный 19
 - приближенные 107
 - самосогласованного поля 18
 - функционала плотности 19
 - Хартри — Фока 18, 19
- Механика
 - волновая 16, 17
 - квантовая 11, 14, 16, 22, 25—156
 - классическая 15, 16, 53, 56—60, 90
 - матричная 16, 17
 - нерелятивистская квантовая 17, 61, 144
 - релятивистская квантовая 17, 142—156
- Микрочастицы 11, 12, 16, 17, 22, 46, 48, 61, 69, 137
- Множитель
 - нормирующий 78, 94, 104, 105, 140, 142
 - постоянный 32, 43, 78, 137, 151

Молекулы и ионы

- H_2 17
- бензол 14
- водород 15—18, 22, 61, 78, 92, 95, 99, 101, 105, 106, 116—125, 135, 137, 154, 155

Момент

- дипольный 13, 22, 134
- квадрупольный 13
- магнитный 16, 61, 122
- механический 16, 61, 65

Момент количества движения (импульса) 23, 56, 70, 77, 78, 122, 123

- квадрат 57—59, 61, 70
- орбитальный (угловой) электрона 61, 65, 70, 153, 155
- полный 65, 66, 123, 154
- проекция 52, 53, 56, 57, 59, 69, 70, 77, 100
- собственный электрона (спиновый) 61, 65, 70, 123, 153, 155
- — проекция 61, 61

Оболочки

- закрытые 142
- открытые 142

Объем элементарный 55, 95, 96**Оператор** 26, 27, 43, 44, 78

- вектора импульса 52
- векторный 31
- возмущения 107
- Гамильтона 45, 70, 74, 127
- гамильтониан системы частиц 60
- единичный 28
- заданный 28
- импульса 147, 148
- квадрата момента импульса 57
- квадрата спина электрона 61, 62, 65
- кинетической энергии 53—57, 105
- комплексно-сопряженный 29
- координаты 50, 69, 78
- Лапласа 54, 92
- линейность 31
- матричное представление 27, 28
- матричные элементы 37
- момента импульса 56, 155

- набла 31
- область определения 28
- перестановки 136—139
- полного момента импульса электрона 65, 154
- полный проектор 42
- потенциальной энергии 59, 153
- проекции импульса 52, 69, 77
- проекции момента импульса 56
- проекции спина электрона 61, 62—69, 77, 152
- проекционный 42
- произведение 30
- самосопряженный 32
- собственная функция 33
- собственное значение 32
- спектр собственных значений 32
- спина электрона 61
- физических величин 50
- функции от вектора импульса 53
- функции от координат 52, 78
- эрмитов 30, 32

Операторное уравнение 32

- матричная форма 38

Операторы

- коммутатор 31
- коммутирующие 31
- некоммутирующие 31
- сумма или разность, 31
- произведение 30, 31

Операции симметрии 101—106**Опыт Бибермана — Сушкина — Фабриканта** 48**Орбиталь(и)** 18, 19, 104, 106, 135

- d -типа 101, 103, 104, 126
- f -типа 101
- p -типа 101, 102, 104
- s -типа 101, 103
- атома водорода 101
- атомная 97
- молекулярная 142

Осциллятор 89—92, 106

- линейный 89—92
- гармонический 89—92

Переход(ы)

- электронный 23, 106, 126, 135

- — вероятность 130, 131, 134
- — вынужденный 132
- — дипольный 134
- — между различными состояниями 127—135
- — мультипольные 134
- — оптические 133
- — под влиянием излучения 133
- — разрешенный 135
- — спонтанный 131
- — частота боровская 129
- Плотность
 - вероятности 47, 48, 73, 76, 77, 89, 105, 106, 124, 147
 - потока вероятности 72, 74, 87, 88, 89
 - спектральная 132
 - электронная 19, 20, 23, 26
- Поверхность
 - узловая 84, 104, 106
- Полином
 - Лежандра 58
 - — присоединенный 95
 - Лягера 94
 - — присоединенный 94
 - Чебышева — Эрмита 91
- Полная система собственных функций 34
- Поправка(и)
 - релятивистская 155
 - по теории возмущений
 - — к энергии 110, 117, 125
 - — к волновой функции 110, 117, 124
- Постоянная
 - Авогадро 22
 - Больцмана 132
 - диэлектрическая 21
 - Планка 11
 - тонкой структуры 154
- Правило
 - отбора 135
- Представление
 - Шрёдингера 39
 - Гейзенберга 40
- Преобразование(я)
 - Галилея 144
 - Лоренца 144, 146, 147
- Приближение, см. также Метод(ы)
 - гармонического осциллятора 90
 - конфигурационного взаимодействия 19
 - нерелятивистское 143
 - одноэлектронное 141
 - релятивистское 143
 - Хартри 18
 - Хартри — Фока 18
- Принцип
 - вариационный 113
 - неразличимости 136
 - относительности 143
 - Паули 141
 - соответствия 53
 - — Эйнштейна 143
- Произведение
 - внешнее 41
 - внутреннее (скалярное) 41
- Радиальная функция распределения 95—101, 103, 104
- Радиоактивный распад ядер 23
- Размер
 - атома 15, 78, 105
 - характеристический 11
 - электрона 15
 - ядра 15
- Распределение Больцмана 132
- Релятивизм
 - учет 155
- Релятивистские эффекты 143
- Ряд
 - Фурье (интеграл) 131, 134
- Символ Кронекера 28
- Символика Дирака 39
- Система
 - с закрытой оболочкой 142
 - с открытой оболочкой 142
 - тождественных частиц 136
- След матрицы 38
- Соотношение неопределенностей 17, 66—70

Состояние

— возбужденное 106, 142

Состояния молекул

— вращательные 23

Спектр

— собственных значений 32, 52, 54, 58, 76, 81, 82, 84, 91, 105, 153

Спектроскопия

— в ближней ультрафиолетовой области 23

— в видимой области 23

— инфракрасная 23

— микроволновая 23

— комбинационного рассеяния (раммановская) 23

— резонансная (мессбауэровская) 23

— рентгеновская 23

— рентгеноэлектронная 23

— трансмиссионная электронная

— ультразвуковая 24

— фотоэлектронная 23

— электронная 23

— электронного парамагнитного резонанса 24

— ядерного магнитного резонанса 24

Спектры

— испускания (излучения) 15, 133

— колебательные 89

— электронные поглощения 125, 126

Спин 61—65, 123, 124, 137

Спинор 155

— двухкомпонентный 155

— шаровой 155

Среднее значение физической величины 46

Сродство к электрону 13

Теорема

— Гаусса — Остроградского 73

— о системе функций операторного уравнения 34

— о собственных значениях 33

— о собственных функциях

— — вырожденных 33

— — невырожденных 33

— Хозенберга — Кона 19

Теоремы

— о диагональных матрицах оператора 37

— о системе функций и операторах 34

Теория

— валентности 18

— возмущений 106

— — вырожденных состояний 110

— — невырожденных состояний 108

— — нестационарная 127

— зонная 18

— квантовой механики 17

— резонанса 18

— релятивистская 143

— химического строения 18

— Шрёдингера 16

Тепловой эффект 23

Точка

— узловая 84

Туннельный эффект 88

Уравнение

— вековое 39

— Дирака 17, 147, 149

— Клейна — Гордона 147

— операторное 32

— — матричная форма 38

— секулярное 39

— характеристическое 39

— Шрёдингера

— — временное 45

— — стационарное 60

Условие

— ортонормированности 34

— стационарности

— — состояний 76

Фермионы 137**Формула**

— Планка для спектральной плотности 133

— Эйлера 100

Фотоионизация 23

Фотон(ы) 15, 131, 132

Фотоэффект 14, 15

Функция(и)

- антисимметризация 138, 139
- антисимметричные 137
- базисная 35, 37, 39
- вероятностный смысл 49
- волновая 16, 45—49
- вырожденные 33
- гауссовы 19
- гладкая 32
- граничные условия 27, 32, 82, 104
- детерминантный вид 139—142
- дифференцируемая 27, 49
- квадратично-интегрируемая 32
- конечная 32
- невырожденные 33
- непрерывная 32, 49
- нечетная 118
- нормированная 33, 34
- однозначная 49
- одноэлектронная 18, 19, 125, 139
- ортогональность 33, 34
- пробная 116
- радиальная часть 97
- разложение в ряд 49
- симметричные 137
- собственная 33
- угловая часть 100
- узлы 84
- условие ортонормировки 34
- четная 118

Функционал(ы) 26**Характер(ы)**

- матрицы 38

Химия

- вычислительная 6
- теоретическая 5

Центральное поле 55, 56, 92—95, 104, 125, 153**Частица**

- в потенциальном ящике 81, 105

- и потенциальный барьер 85, 104
 - свободная 79
- Частота перехода**
- боровская 129

Электрон(ы)

- в центральном поле 56, 92—106, 125, 153—156
- заряд 15, 21
- масса покоя 21
- внутренние 18
- валентные 18
- спаренные 141, 142

Энергетические уровни

- атома водорода 120, 154
- — в магнитном поле 123, 124
- — в электрическом поле 120

Энергия

- активации 23
- кванта 105
- кинетическая 53, 78, 105
- колебаний 91, 106
- — нулевых 91
- потенциальная 57, 59, 74, 78, 91, 105, 106, 153
- полная 59, 78, 106, 125, 145, 146, 153, 154
- покоя 154
- электрона
- — в электрическом поле 116
- — в магнитном поле 122
- ионизации 22, 126
- фотоионизации 23

Эффект

- Зеемана 17, 122—124
 - Штарка 116—121
- Эффективный заряд** 105, 125

Ядро

- размер 15

Ящик

- потенциальный 81—84, 105, 124—126