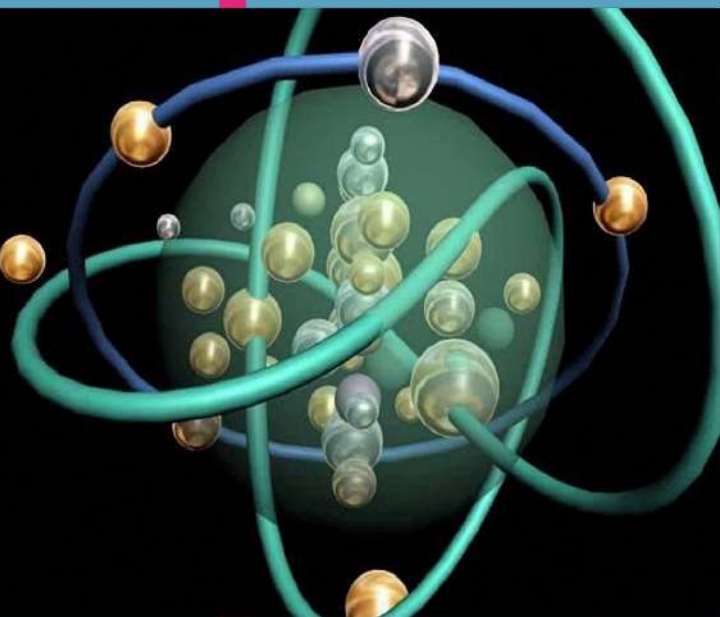


Кемеровский государственный университет

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

# КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА В ПРИМЕНЕНИИ К ЗАДАЧАМ

Учебное  
пособие



Кемерово  
2012

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет»

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

# **КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА В ПРИМЕНЕНИИ К ЗАДАЧАМ**

Учебное пособие

Кемерово 2012

ББК Г511я73-4+В314я73-4

УДК 541.67

К 78

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

*Рецензенты:*

д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. директора по научной работе  
Института углехимии и химического материаловедения СО РАН

**Б. П. Адуев;**

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Омско-  
го государственного технического университета **И. А. Кировская**

**Крашенинин, В. И.**

К 78 Квантовая химия и квантовая механика в применении к зада-  
чам: учебное пособие / В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур,  
Л. В. Кузьмина; Кемеровский государственный университет. – Ке-  
мерово, 2012. – 56 с.

ISBN 978-5-8353-1298-6

Учебное пособие разработано для студентов специальности и на-  
правления «Химия» по дисциплине «Квантовая механика и кванто-  
вая химия». В структуру учебного пособия включены задачи по не-  
которым разделам квантовой химии, являющиеся наиболее акту-  
альными согласно специфике преподавания данной дисциплины на  
химических факультетах вузов.

ББК Г511я73-4+В314я73-4

УДК 541.67

ISBN 978-5-8353-1298-6

© Крашенинин В. И., Газенаур Е. Г.,  
Кузьмина Л. В., 2012

© Кемеровский государственный  
университет, 2012

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга является учебным пособием для студентов химических факультетов высших учебных заведений.

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

Особенностью этого учебного пособия и его достоинством является краткость (достигнутая авторами благодаря лаконичности изложения), которая позволила осветить весь круг вопросов университетской программы в сравнительно небольшом объеме. Также достоинством пособия является строгий и последовательный характер изложения на основе сформулированных в явном виде положений и правил.

Физически строгое изложение использует во всех случаях только математический аппарат, известный студентам химического факультета, приступившим к изучению дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия».

Данное учебное пособие рассчитано на то, что студенты, приступившие к его изучению, уже знакомы – с рядом физических курсов, в частности с курсом общей физики.

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

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

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

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

В данное учебное пособие включены разделы, в которых изложены:

- основные понятия квантовой теории (глава 1), большое внимание уделяется теории Н. Бора (решение таких задач позволит студентам адаптироваться к значениям физических величин в микромире);
- точные и приближенные решения уравнения Шредингера (глава 2 посвящена уравнению Шредингера и точному решению на его основе модельных задач, в главе 4 описаны классические методы численного решения уравнения для атомарных и молекулярных систем);
- математический аппарат квантовой механики (глава 3);
- группы симметрии (в главе 5 рассмотрены элементы и операции точечных групп симметрии, приведены примеры использования таблиц характеров).

В конце каждой главы предложены задачи различной сложности.

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

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

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

В структуру учебного пособия включены задачи по некоторым разделам квантовой химии, являющиеся наиболее актуальными согласно специфике преподавания данной дисциплины на химических факультетах вузов.

Предлагаемое пособие соответствует программе дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия» для студентов химических специальностей высших учебных заведений.

## ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ТЕОРИЮ

При обсуждении электромагнитного излучения обычно пользуются понятием о волнах.

Волны связаны с тем или иным колебательным движением, которое характеризуется амплитудой, частотой ( $\nu$ ) или длиной волны ( $\lambda$ ) и скоростью распространения ( $v$ ).

Последние три характеристики связаны между собой соотношением:

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

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

При изучении излучения абсолютно черного тела экспериментально были получены зависимости плотности энергии ( $\rho_\nu$ ), приходящейся на единицу интервала частот от частоты.

Закон Вина:

$$\rho_\nu = \alpha \nu^3 \exp\left(-\frac{\beta \nu}{T}\right) \quad (1.2)$$

дает возможность описать кривую при высоких частотах, где  $\alpha$  и  $\beta$  – эмпирические постоянные.

Закон Рэлея-Джонса описывает кривую при низких частотах:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3}, \quad (1.3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

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

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^3}{c^3} \frac{h}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad (1.4)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

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

Изучение в 1905 г. Эйнштейном фотоэлектрического эффекта, и его совместная работа с Дебаем по теплоемкости твердых тел привели к подтверждению квантовой энергии:

$$E = h\nu . \quad (1.5)$$

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

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

$$\nu = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (1.6)$$

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

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

$$\nu = R\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2}\right). \quad (1.7)$$

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

$$M = n\hbar, \quad (1.8)$$

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

Приравнивая центробежную и центростремительную силы, и с учетом (1.8), были получены соотношения:

$$v = \frac{Ze^2}{n\hbar}. \quad (1.9)$$

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{Ze^2m}. \quad (1.10)$$

$$E = -\frac{e^4mZ^2}{2n^2\hbar^2}. \quad (1.11)$$

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

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

$$E = mc^2. \quad (1.12)$$

И из соотношения Планка:

$$E = h\nu \quad (1.13)$$

получается:

$$mc = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.14)$$

Из этого делается вывод, что для частицы, движущейся со скоростью  $\nu$ , можно также записать:

$$m\nu = p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.15)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq \hbar \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \hbar \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \hbar \\ \Delta \tau \Delta E &\geq \hbar \end{aligned} \right\}, \quad (1.16)$$

где знак  $\Delta$  обозначает неопределенность.

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

Первая  $\nu$  равна:

$$\nu = \frac{kx^2}{2}, \quad (1.17)$$

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

Второе слагаемое – кинетическая энергия – может быть записано в виде:

$$T = \frac{m \dot{x}^2}{2}, \quad (1.18)$$

где  $\dot{x} = \frac{dx}{d\tau}$ .

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

$$\omega = \sqrt{\kappa/m}, T_1 = 2\pi \sqrt{m/\kappa}. \quad (1.19)$$

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

$$E = \frac{m \dot{x}^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2}. \quad (1.20)$$

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

$$\lambda = \frac{h}{m \dot{x}}. \quad (1.21)$$

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

При точном расчете для полной энергии квантового осциллятора получим выражение:

$$E_n = h\nu(n + \frac{1}{2}). \quad (1.22)$$

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1

**Задача 1.1.** Вычислить скорость и кинетическую энергию электрона при температурах 300К и 500К.

**Задача 1.2.** Представьте в графической форме законы смещения Вина, Рэля-Джинса и Планка при температуре 1200К до частоты  $6 \cdot 10^{14}$  Гц. В законе Вина примите  $\alpha = 8nh / e^3$  и  $\beta = h / k$ .

**Задача 1.3.** Покажите, что закон Планка в пределе низких частот сводится к закону Рэля-Джинса, а в пределе высоких частот – к закону Вина.

**Задача 1.4.** Вычислите кинетическую энергию, импульс и дебройлеву длину волны для каждого из следующих случаев:

- а) пуля массой 10 г, движущаяся со скоростью 500 м/с;
- б) черепаха массой 1 кг, движущаяся со скоростью 1 см/с;
- в) человек массой 90 кг, движущийся со скоростью 2 м/с;
- г) самолет массой 5000 кг, движущийся со скоростью 100 м/с;
- д) земля при движении вокруг Солнца;
- е) электрон, движущийся со скоростью  $7 \cdot 10^6$  см/с;
- ж) электрон, движущийся со скоростью  $2 \cdot 10^{10}$  см/с (соответствует скорости электрона в атоме цинка при  $n = 1$ );
- з) нейтрон, движущийся со скоростью  $1 \cdot 10^7$  см/с.

**Задача 1.5.** Покажите, что на боровских орбитах укладывается целое число дебройлевских волн.

**Задача 1.6.** Определите скорости электрона в ионе  $\text{He}^+$  на боровских орбитах при  $n = 1, 2$  и  $3$ .

**Задача 1.7.** Определите, какие переходы электрона в атоме водорода обеспечивают свечение синее, желтое и красное.

**Задача 1.8.** Вычислите постоянную Ридберга, используя выкладки теории Бора.

**Задача 1.9.** Радиус первой боровской орбиты составляет  $0,529 \text{ \AA}$  :

вычислите неопределенность импульса и сравните с его значением. Можно ли употреблять слово орбита?

**Задача 1.10.** Выведите соотношение (1.8 – 1.10) в системе СИ.

**Задача 1.11.** Определите длину волны фотона, испускаемого электроном при переходе его с 4 на 1 уровень в атоме водорода.

**Задача 1.12.** Как связана дебройлевская длина волны электрона в атоме водорода с квантовым числом на 1 и 2?

**Задача 1.13.** Во сколько раз масса электрона больше массы фотона с длиной волны 300 нм?

**Задача 1.14.** Вычислите кинетическую энергию электрона, с которой вылетают с поверхности металла при облучении его фотонами с длиной волны 200 нм, если работа выхода составляет 3 эВ.

**Задача 1.15.** Вычислите кинетическую энергию, дебройловскую длину волны электрона при температуре 300 и 500К.

**Задача 1.16.** Для первых двух уровней атома водорода в рамках теории Бора вычислите кинетическую и потенциальную энергии.

**Задача 1.17.** Оценить промежуток времени  $\tau$ , за который электрон, движущийся вокруг ядра атома водорода по окружности радиуса  $r=0,529 \text{ \AA}$ , упал бы на ядро из-за потери энергии  $E$  на излучение (в соответствии с классической электродинамикой потеря энергии заряженной частицы на излучение в единицу времени определяется формулой:

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

**Задача 1.18.** Пучок электронов, выстреливаемый электронной пушкой, летит со скоростью  $10^7$  см/с в горизонтальном направлении, диаметр его составляет 5 мм. После щели (см. рисунок) пучок попадает в электрическое поле, вектор напряженности которого направлен вертикально. В отсутствие поля пучок попадает в центр мишени с диаметром 5 см, находящейся на расстоянии 50 см от щели. Определите значение напряженности электрического поля, при котором центр пучка попадет в край мишени.

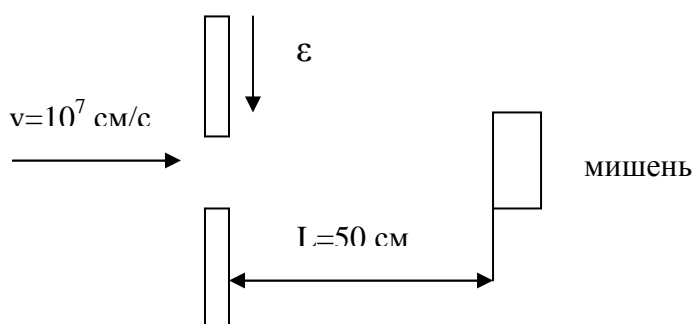


Рис. к задаче 1.18

**Задача 1.19.** Еще одна теоретическая модель для описания спектров и потенциалов ионизации атомов щелочных металлов основывается на предположении, что единственный валентный  $ns$ - электрон в этих атомах находится на водородоподобной орбите вокруг “экранированного” ядра (т. е. ядро, заряд которого изменен внутренними электронами) с эффективным зарядом  $Z-s$ , где  $s$  – “постоянная экранирования”. Исходя из потенциала ионизации  $ns$ - электрона, вычислите постоянную экранирования и энергию перехода  $(n+1)s \leftarrow ns$  в атомах Li и Na.

**Задача 1.20.** Частота и масса осциллятора составляет соответственно  $10^{13}$  с<sup>-1</sup> и  $10^{-25}$  г. Определить численное значение коэффициента упругой силы.

**Задача 1.21.** Определить максимальное значение скорости движения осциллятора с длиной волны  $10^{-5}$  м и массой  $10^{-24}$  г.

## ГЛАВА 2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ

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

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

где  $E, U$  – полная и потенциальная энергии частицы,  $\varphi$  – волновая функция.

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

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

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

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

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

Пример. Молекула водорода (рис. 2.1).

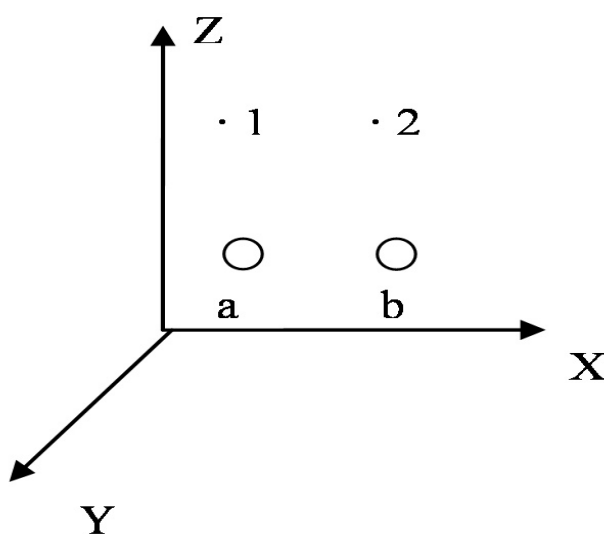


Рис. 2.1. Молекула водорода (ядра a и b, электроны 1,2)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{m_d} \nabla_b^2 + \frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \right) + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}}$$

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

между частицами.

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

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

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

где  $A$  – нормировочный множитель,  $\alpha$  – постоянная.

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

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

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

Поэтому:

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

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

Кроме гамильтониана, оператора импульса:

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

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

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

Квадрат момента импульса в классической механике записывается в виде:

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

Оператор, соответствующий ему, можно записать как:

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

В сферических координатах проекции момента импульса записываются:

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

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

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

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2

**Задача 2.1.** Записать гамильтониан для следующих систем (начало координат находится вне системы):

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

**Задача 2.2.** Покажите, что значение функции плотности вероятности свободной частицы не зависит от координаты.

**Задача 2.3.** Постройте зависимость волновой функции от координаты и функцию плотности вероятности для частицы в одномерной потенциальной яме для  $n=1,2,3$ .

**Задача 2.4.** Вычислите вероятность нахождения свободной частицы на интервале  $0 \div \infty$ .

**Задача 2.5.** Что общего между волновой функцией и длиной волны Луи де Бройля (рассмотрите на примере свободной частицы)?

**Задача 2.6.** Вычислите вероятность нахождения электрона:

- а) на интервале  $1/4a \div 3/4a$  в одномерной потенциальной яме ( $a$  – длина ямы) на первых трех энергетических уровнях;
- б) в кубе с ребром  $1/2 a$ , находящимся по центру кубического потенциального ящика на первых трех уровнях.

**Задача 2.7.** Запишите волновую функцию свободной частицы для трехмерного случая.

**Задача 2.8.** Вычислите вероятность нахождения жесткого ротора в интервале углов  $0 \div \pi$ .

**Задача 2.9.** Известно, что длина волны излучения квантового осциллятора при переходе его с первого на нулевой уровень составляет 2200 нм. Вычислите энергию фотона в единицах эВ.

**Задача 2.10.** Постройте плоское изображение следующих орбиталей атома водорода:

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

**Задача 2.11.** Вычислите приведенную массу в атоме водорода. Во сколько раз она превышает массу свободного электрона?

**Задача 2.12.** В атоме водорода Н. Бор считал орбиты плоскими, поэтому для вычисления кинетической энергии электрона можно использовать модель жесткого ротатора. Для первой боровской орбиты вычислите значение кинетической энергии и сравните его со значением  $mv^2/z$ , где  $v$  – скорость. Объясните результат.

**Задача 2.13.** Найдите решение временного уравнения Шредингера для свободной частицы массы  $m$ , движущейся с импульсом  $p$  в направлении оси  $x$ .

*Рекомендации.*

1. Уравнение Шредингера имеет вид:

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

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

**Задача 2.14.** Рассчитайте энергию квантового осциллятора на первых трех уровнях, если частота  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ , масса  $10^{-25} \text{ г}$  (см. соотношение 1.22).

### ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ. ПОНЯТИЕ И СВОЙСТВА ОПЕРАТОРОВ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

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

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

Говорят, что оператор определен на некотором классе функций. Так оператор  $\frac{d}{dx}$  определен на классе дифференцируемых функций.

Множество функций, на которые действует оператор по указанному правилу, называется областью определения оператора.

Произведение двух одинаковых операторов  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}$  есть  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  
 $\underbrace{\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}\cdots\hat{\mathbf{L}}}_{n \text{ раз}} = \hat{\mathbf{L}}^n$  n раз.

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

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

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

1. Свойство линейности означает, что:

$$\hat{\mathbf{L}}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1\hat{\mathbf{L}}\varphi_1 + c_2\hat{\mathbf{L}}\varphi_2, \quad (3.3)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные.

Например, оператор  $\hat{\mathbf{A}}$  возведения в квадрат не линеен:

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

оператор интегрирования  $\hat{\mathbf{B}} = \int ()dx$  – линеен, так как:

$$\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)dx = \int c_1\varphi_1dx + \int c_2\varphi_2dx.$$

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

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

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

Условие комплексности очень важно в определении (3.4).

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

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

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

Последний интеграл можно преобразовать с помощью формулы интегрирования по частям.

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

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

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

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

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

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

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

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

или в обозначениях Дирака:

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

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

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

Если два оператора коммутируют, то

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

Интегралом движения называется величина, которая не меняется во времени.

Для коммутирующих операторов выполняется соотношение:

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

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

Проекции оператора момента импульса можно записать, используя определитель:

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

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

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

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

Приведем примеры:

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

Волновая функция свободной частицы имеет вид (одномерный случай):

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

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

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

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

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

Записываем:

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

Тогда,  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$  т. е. операторы  $\hat{x}$  и  $\hat{p}_x$  не коммутируют и их собственные значения одновременно точно измерить нельзя, это соответствует соотношению неопределенности Гейзенберга.

### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3

**Задача 3.1.** Доказать что средняя координата частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками не зависит от квантового числа.

**Задача 3.2.** Вывести соотношение для энергии свободной частицы, используя формулу “математическое ожидание измеряемой величины”.

**Задача 3.3.** Для жесткого плоского ротатора вычислить собственное значение и проекции на ось  $z$  оператора момента импульса ( $m_\ell = 2$ ).

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

**Задача 3.4.** Определить среднюю координату (одномерный случай) свободной частицы.

**Задача 3.5.** Используя формулу математического ожидания измеряемой величины, вывести соотношение для энергии электрона в потенциальной одномерной яме с бесконечно высокими стенками и определить значение энергии (длина ямы  $10 \text{ \AA}$ ) на первом и втором энергетических уровнях.

**Задача 3.6.** Получить соотношение для энергии плоского жесткого ротатора.

**Задача 3.7.** Докажите, что оператор  $\frac{d^2}{dx^2}$  эрмитов.

**Задача 3.8.** Докажите, что коммутаторы

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

**Задача 3.9.** Докажите, что функция  $\sin \vartheta \exp(i\varphi)$  – собственная функция оператора  $\nabla_{\vartheta, \varphi}^2$ .

**Задача 3.10.** Считая движение электрона по орбите в боровском атоме водорода как движение плоского жесткого ротатора, запишите выражение для оператора импульса  $\hat{\mathbf{p}}_{xy}$ , вычислите его собственное значение на первой боровской орбите.

**Задача 3.11.** Постройте график спектра вращательной энергии для жесткого ротатора.

**Задача 3.12.** Можно ли использовать одну и ту же собственную функцию для нахождения собственных значений следующих операторов (плоский жесткий ротатор):

$$\mathbf{p}_{xy}; \hat{M}_z; \hat{H}?$$

**Задача 3.13.** Возможно ли одновременно точно измерить импульс и энергию свободной частицы?

**Задача 3.14.** Возвести в квадрат оператор  $\frac{d}{dx} - x$ .

**Задача 3.15.** Возвести в третью степень оператор  $\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}$ .

**Задача 3.16.** Найти коммутатор  $\left[ \frac{d}{dx}, \hat{x} \right]$ .

**Задача 3.17.** Найти оператор, эрмитово-сопряженный оператору  $\frac{d}{dx}$ .

**Задача 3.18.** Проверьте самосопряженность оператора Лапласа.

**Задача 3.19.** Доказать, что оператор умножения на вещественную функцию является самосопряженным.

**Задача 3.20.** Найти собственные функции и собственные значения оператора  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ .

**Задача 3.21.** Доказать самосопряженность проекции оператора момента импульса на ось  $x$ .

**Задача 3.22.** Докажите, что уравнение  $\frac{d^2}{dx^2} \varphi = -\kappa^2 \varphi$  удовлетворяет функция  $\varphi = \cos \kappa x$ , а также линейная комбинация вида  $\varphi = c_1 \cdot \sin \kappa x + c_2 \cdot \cos \kappa x$ , где  $c_1$  и  $c_2$  – произвольные постоянные.

**Задача 3.23.** Покажите, что оператор  $\frac{d^2}{dx^2}$  является самосопряженным.

**Задача 3.24.** Удовлетворяет ли функция  $\varphi = \exp(a x)$  уравнению:  $\frac{d^2}{dx^2} \varphi = \text{const} \varphi$ ?

## ГЛАВА 4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ

### 4.1. Возмущение стационарных состояний при отсутствии вырождения

Для невозмущенной системы уравнение Шредингера запишем в виде

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

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

При наличии возмущения гамильтонион представляют как сумму

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

а решение уравнения:

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

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

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

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

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

Ограничимся поправками первого порядка.

В этом случае получены соотношения:

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

и

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

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

## 4.2. Вариационный метод

Пусть задана система с гамильтонианом  $\hat{H}$ , соответственные значения  $E_0 \leq E_1 \leq E_2$ , им соответствуют собственные функции  $\psi_0, \psi_1, \psi_2$ .

Из условия ортонормированности для произвольной функции следует:

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

Математическое ожидание значения энергии для функции  $\psi$  определится:

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

Минимизируя ожидаемые значения энергии, получим систему уравнений:

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

определяющие значения параметров  $c_i$ .

Таким образом, можно определить собственные значения функции  $\psi_0$  и собственное значение  $E_0$ .

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

## 4.3. D-функция

Гамильтониан нейтрального атома с  $N$  электронами имеет вид:

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

где  $\hat{H}_i^{(0)} = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_i}$ , (4.12), а  $\hat{H}_{e-e}, \hat{H}_{e-o}$  описывают межэлектронное и спин-орбитальное взаимодействие соответственно.

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

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

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}, m_{s_1}}(r_1) & \varphi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}, m_{s_2}}(r_1) & \cdots \\ \varphi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}, m_{s_1}}(r_2) & \varphi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}, m_{s_2}}(r_2) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \quad (4.12)$$

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

$$D = D_0 \{ (n_1, \ell_1, m_{\ell_1}, m_{s_1}); (n_2, \ell_2, m_{\ell_2}, m_{s_2}) \} \quad (4.13)$$

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

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

$D$ -функции обладают следующими свойствами:

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

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

Это значит, что:

$$\hat{L}_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell_i}, \mathbf{m}_{s_i})\} = \hbar L_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell_i}, \mathbf{m}_{s_i})\}$$

$$\hat{S}_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell_i}, \mathbf{m}_{s_i})\} = \hbar S_z \mathbf{D}\{(\mathbf{n}_i, \ell_i, \mathbf{m}_{\ell_i}, \mathbf{m}_{s_i})\},$$

где:

$$L_z = \sum_{i=1}^N m_{\ell_i}, \quad S_z = \sum_{i=1}^N m_{s_i}$$

*Приведем пример:*

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

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

Получим следующий набор функций:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Математически суть этого приближения заключается в следующем.

Запишем уравнение Шредингера для системы нескольких ядер и нескольких электронов:

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

Здесь  $\nabla_i^2$  означает дифференцирование по координатам электронов, а  $\nabla_j^2$  - по координатам ядер;  $V_{ii}, V_{ij}, V_{jj}$  - суммы потенциальной энергии взаимодействия между электронами и ядрами и между ядрами соответственно;  $r_i$  и  $R_j$  - расстояние между началом координат и положением электронов и ядер соответственно.

Если волновую функцию представить в виде:

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

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

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

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

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

что является основой математического приближения.

#### 4.5. Самосогласованное поле. Метод Хартри-Фока

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

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

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

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

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

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

Потенциальную энергию можно представить в следующем виде:

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

где  $v_j$  – потенциал, созданный  $j$  – электроном.

В центрально-симметричном поле заряда для  $v_j$  можно записать

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

тогда:

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

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

Уравнение Шредингера запишется в виде:

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

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

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 4

**Задача 4.1.** После какого элемента в таблице Менделеева скорость электрона становится в 100 раз больше скорости ядра?

**Задача 4.2.** На сколько пучков будут разделяться в магнитном поле электроны с квантовым числом  $\ell = 1, 2, 3$  при нормальном эффекте Зеемана?

**Задача 4.3.** В чем заключается приближение Борна-Оппергеймера? Какую пользу оно приносит? Чем объясняется достаточная обоснованность этого приближения?

**Задача 4.4.** а) Каково изменение электронной энергии при диссоциации основного состояния иона  $\text{H}_2^+$  на  $\text{H} + \text{H}^+$ , если его выразить через величины  $E_{\text{H}}$ ,  $H_{\text{AB}}$  и  $S_{\text{AB}}$ ?

б) Что можно сказать о первом возбужденном состоянии этой системы?

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

**Задача 4.5.** Запишите гамильтониан для атома гелия, исключая межъядерное взаимодействие. Определите оператор возмущения.

**Задача 4.6.** Теория возмущения применительно к атому гелия дает выражение для поправки первого к энергии:

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

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

**Задача 4.7.** Используя вариационный метод, вычислите минимальное значение энергии жесткого плоского ротатора.

**Задача 4.8.** Запишите вековое уравнение в случае возмущения трехкратновырожденной системы.

**Задача 4.9.** Невозмущенный уровень  $E_n^0$  двукратно вырожден. Найдите поправку к значению энергии.

**Задача 4.10.** Запишите уравнение Шредингера для двух электронов, находящихся в поле одного ядра (атом гелия).

**Задача 4.11.** Запишите уравнение Шредингера для трех электронов, находящихся в поле двух ядер (без расписывания  $\nabla^2$  по слагаемым).

**Задача 4.12.** Используя вариационный метод, вычислите минимальную энергию частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Примите волновую функцию в виде  $\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \alpha x$ .

**Задача 4.13.** Применяя вариационный метод, найдите нижайший уровень трехмерного осциллятора, выбрав в качестве приближенной функции

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

Гамильтониан для трехмерного изотропного осциллятора запишется в виде

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

**Задача 4.14.** Найдите  $D$ -функции для следующих электронных конфигураций:

а)  $2s^2 2p^1$ ;

б)  $d^{10}$ ;

в)  $1s^2 2s^1 2p^2$ .

## ГЛАВА 5. ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Будем заниматься описанием симметрии изолированной молекулы, так называемой точечной симметрией (при всех операциях симметрии одна точка остается на своем месте).

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

Рассмотрим элементы симметрии и операции симметрии.

### 5.1. Элементы симметрии

*Элементами симметрии являются:* точка, линия, плоскость, относительно которых производятся операции симметрии:

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

*Центр инверсии ( $i$ ).* Молекула имеет центр инверсии, если каждый ее атом при движении по прямой линии, проходящей через этот центр, встретит на равном расстоянии от центра по другую его сторону такой же атом.

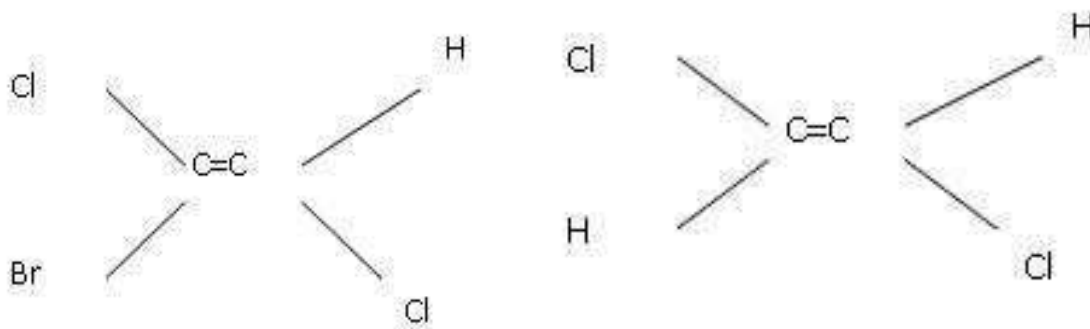


Рис. 5.1. Наличие центра инверсии в молекуле транс-дихлорэтилена (слева) и отсутствие центра инверсии в молекуле  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{Br}-\text{Cl}$

*Единичный элемент ( $E$ ).* Этому элементу соответствует операция – тождественное преобразование. При операции тождественное преобразование никаких изменений с молекулой не происходит. В результате этой операции все атомы остаются на своих местах.

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

Если минимальный угол вращения  $\alpha$ , при котором молекула принимает прежнюю ориентацию в пространстве, то:

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

является порядком оси.

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

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

$C_n^n$  – это отсутствие всякого преобразования.

Можно показать, что кристаллическая решетка (фигура, обладающая трансляционной симметрией) может иметь только оси симметрии порядков 2, 3, 4, 6.

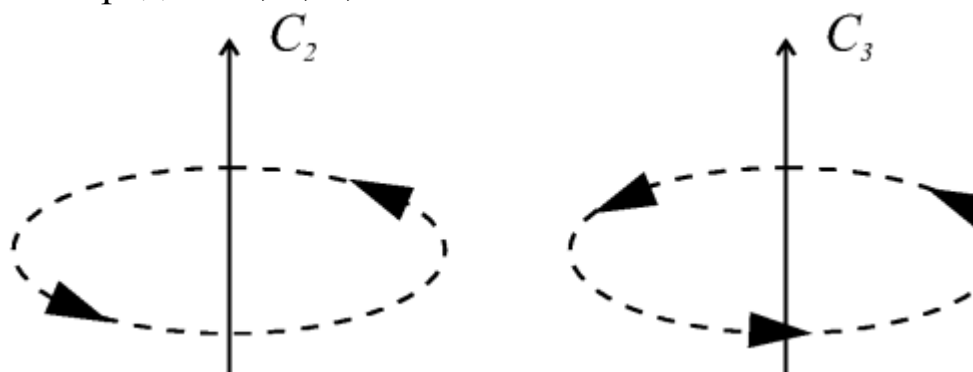


Рис. 5.2. Оси симметрии 2-го и 3-го порядков

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

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

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

*Зеркальная плоскость ( $\sigma$ ).* Если в молекуле существует плоскость, которая делит ее на две половины, являющимися зеркальными отражениями, то молекула обладает зеркальной плоскостью. Этому элементу соответствует операция симметрии – *зеркальное отражение*.

*Плоскости отражения*, совпадающие с главной осью, называются вертикальными ( $\sigma_v$ ), а перпендикулярные ( $\sigma_h$ ) – горизонтальными.

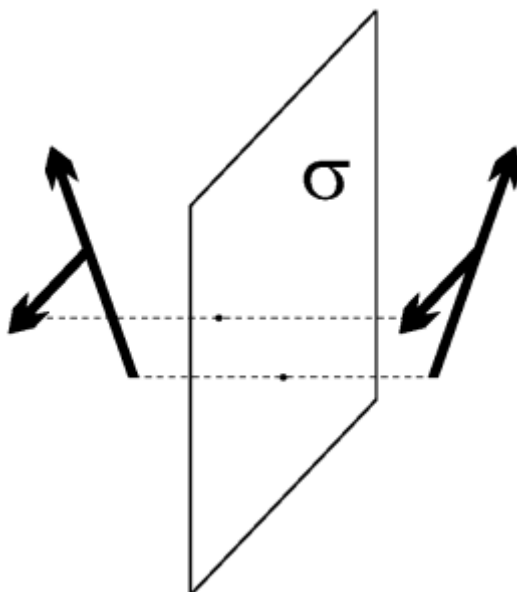
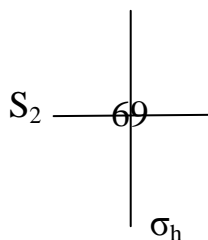


Рис. 5.3. Плоскость симметрии

*Зеркально-поворотная ось ( $S_n$ ).* Этому элементу соответствует операция несобственное вращение, которая включает поворот вокруг оси и отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси.

*Приведем пример:*



Поворачиваем число 69 на  $180^\circ$ , получим 96. Отражаем в плоскости  $\sigma_h$  и 69, т. е. получили ту же ориентацию в пространстве.

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

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

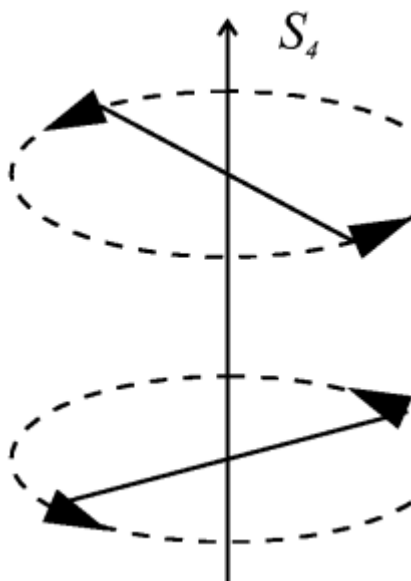


Рис. 5.4. Зеркально-поворотная ось четвертого порядка

Преобразование  $S_n$  можно представить в виде:

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

Знак произведения в этом выражении означает последовательность действий (справа налево): сначала второй множитель ( $C_n$ ), потом первый ( $\sigma_h$ ), т. е. сначала выполняется поворот, а после этого – отражение.

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

## 5.2. Теория групп

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

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

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

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

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

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

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

3. Должен выполняться ассоциативный закон умножения:

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

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

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

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

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

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

С математической точки зрения группа полностью определена таблицей умножения.

### 5.3. Закон композиции для групп (таблица умножения)

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

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

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

Каждый матричный элемент является результатом умножения элемента на элемент.

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

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

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

Таблица умножения имеет вид:

	$G_3$	E A B	← строка
	E		
столбец →	A		
	B		

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

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

Чтобы заполнить таблицу далее воспользуемся определением абстрактной математической группы.

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

Выберем второй вариант.

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

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

Если принять первый вариант, то повторения элемента не избежать.

## 5.4. Матричные представления групп симметрии.

### Таблицы характеров

Операции  $E, i, C_n, \sigma, S_n$  можно представить в виде матриц. Рассмотрим точку на плоскости  $xu$  с координатами 1,1 (см. рис. 5.5).

Объект, над которым производится операции симметрии называется базисом.

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

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

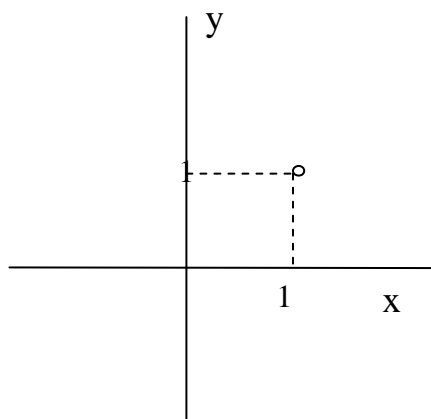


Рис. 5.5. Точка в декартовой системе координат

Так при действии E получим:

$$(1 \ 1) \cdot T(E) = (1 \ 1),$$

где  $T(E)$  – матрица, соответствующая операции симметрии – тождественное преобразование, т. е. единичная матрица:

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

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

$$T(C_2) = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Операции отражения через вертикальные плоскости  $\sigma_{xz}, \sigma_{yz}$  соответствуют матрицы:

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

Характером  $\chi$  операции симметрии является след матрицы (сумма диагональных элементов).

В приведенном примере получим:

$$\chi \begin{vmatrix} E & C_2 & \sigma_{xz}, \sigma_{yz} \\ 2 & -2 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Если матрицу можно представить в блочно-диагональном виде:

$$\left( \begin{array}{cc} \boxed{A} & 0 \\ & \boxed{B} \\ 0 & & \boxed{C} \end{array} \right),$$

то матричное представление можно представить в виде суммы отдельных представлений:

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

Говорят, что представление  $T$  – *приводимое*.

Если представление нельзя разложить, то такое представление называется *неприводимым*.

Для каждой группы симметрии есть таблица характеров, в которой перечислены неприводимые представления.

Приведем таблицы характеров для групп  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$ :

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

Размерность представления определяется по значению характера для операции тождественного преобразования.

$A_1$  – полносимметричное представление (недоверительное).

$A_2$  – нет симметрии относительно отражения в плоскостях.

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

E – двухразмерное представление.

*Базис* – это объект, который подвергается операциям симметрии.

## 5.5. Формула разложения. Оператор проектирования

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

$$\hat{a}_i = \frac{1}{h} \sum_R g \chi_i(R) \chi_T(R). \quad (5.6)$$

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

*Приведем пример.* Молекула воды относится к группе  $C_{2v}$

Для  $3N$  координат молекулы воды запишем характеры:

$$\chi_T = 9 \quad -1 \quad +1 \quad 3.$$

Выясняем вклад представления  $A_1$ .

$$a(A_1) = \frac{1}{4} (1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot 3) = 1.$$

В качестве базиса неприводимого представления можно использовать валентные орбитали молекулы.

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

Запишем оператор проектирования:

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

где  $\ell$  – размерность неприводимого представления,  $\hat{R}$  – оператор симметрии.

*Приведем пример.* Рассмотрим базис из  $\pi$ -орбиталей нитрит-иона, который относится к группе  $C_{2v}$ .

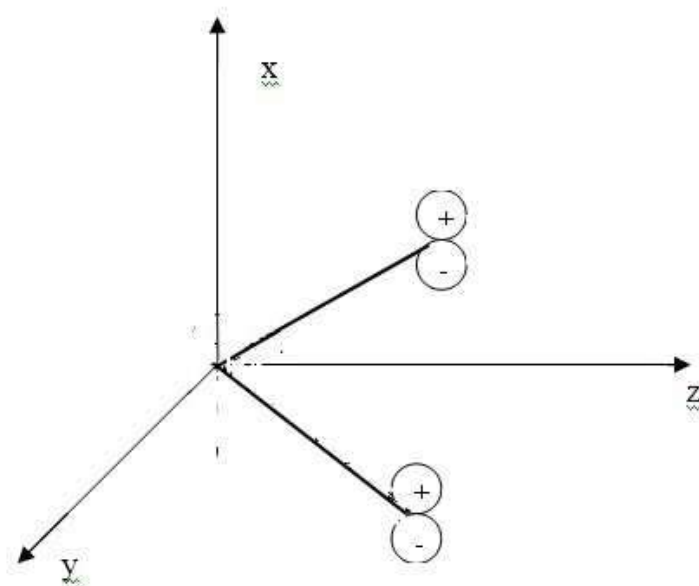


Рис. 5.6. Базис из атомных орбиталей для  $\pi$ -орбиталей нитрит-иона

Найдем молекулярную орбиталь для  $A_2$ .

$$\begin{aligned}\psi(\hat{A}_2) &= \hat{E}(\hat{A}_2) \cdot \varphi_1 = \frac{1}{4}(1 \cdot \hat{A} \cdot \varphi_1 + (1) \cdot \tilde{N}_2 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot \sigma_{xz} \\ &\cdot \varphi_1 + (-1) \cdot \sigma_{yz} \cdot \varphi_1) = \frac{1}{4}((1) \cdot (1) \cdot \varphi_1 + (1) \cdot (-1) \cdot \varphi_3 + \\ &(-1) \cdot (1) \cdot \varphi_3 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_1) = N \cdot (\varphi_1 - \varphi_3),\end{aligned}$$

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

Если для проведения операции выбрать орбиталь  $\varphi_2$ , то получим:

$$\hat{E}(\hat{A}_2) \cdot \varphi_2 = \frac{1}{4}((1) \cdot (1) \cdot \varphi_2 + (1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (1) \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2) = 0.$$

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

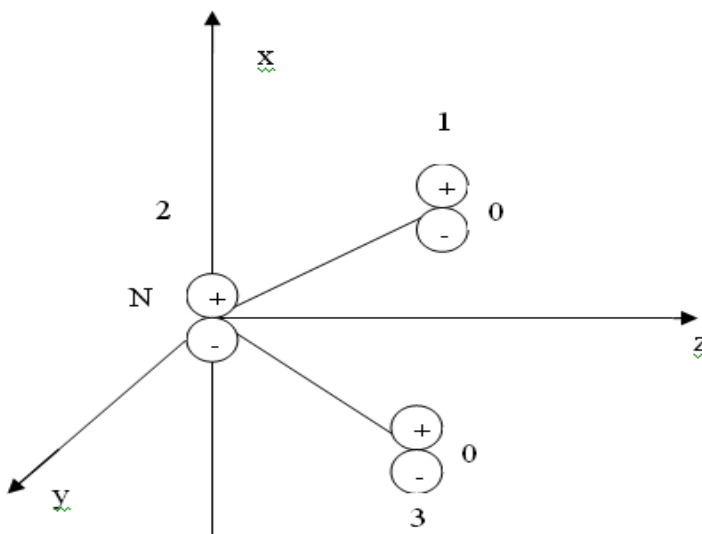


Рис. 5.7. Форма молекулярной орбитали симметрии  $A_2$

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

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

## 5. 6. Вычисление интегралов перекрывания и дипольного перехода

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

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

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

1. Определяем, базисами каких неприводимых представлений являются  $\psi_a$  и  $\psi_b$ .

2. Получаем прямое произведение найденных представлений.

3. Если в результате получаем  $A_1$ , то интеграл не равен нулю, при любом другом результате равен нулю.

Интеграл дипольного перехода определяется выражением:

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

где  $\bar{\mu}$  – интеграл момента перехода, который пропорционален интенсивности линии в спектре;  $\psi_1$  и  $\psi_i$  – волновые функции молекулярных орбиталей;  $\hat{\mu} = e \cdot \hat{r}$  – оператор момента дипольного перехода.

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

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

Процедура вычисления интегралов аналогична предыдущей.

1. Определяем, к какой группе симметрии относится данная молекула.

2. Определяем, базисами каких представлений являются

$\psi_1, \psi_2, x, y, z$ .

3. Получаем прямые произведения найденных представлений по всем направлениям.

4. Если результат хоть одного произведения будет  $A_1$ , то переход разрешен по симметрии.

## Пространственная симметрия кристалла

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

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

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

Кристалл характеризуется не только решеткой Браве, которая полностью определяет его трансляционную симметрию, но и базисом (строением примитивной ячейки (типом и взаимным расположением атомов, составляющих примитивную ячейку)). Симметрия простого кристалла, у которого каждому узлу решетки Браве соответствует один атом, совпадает с симметрией решетки Браве (с ее сингонией).

Что касается сложного кристалла, то очевидно, что его точечная симметрия не может быть выше, чем симметрия его решетки Браве: в общем случае не все точечные преобразования симметрии, переводящие в себя решетку Браве, переводят в себя кристаллическую структуру.

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

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

Кристаллическая решетка может обладать дополнительными элементами симметрии:

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

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

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

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

### Примеры групп симметрии

1. *Группа симметрии равностороннего треугольника.* Равносторонний треугольник – ассиметричная фигура. Если не выводить треугольник из плоскости, то он будет обладать следующими элементами симметрии (рис. 5.8):

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

2. Три плоскости симметрии, эти плоскости проходят через ось симметрии третьего порядка, поэтому их обозначают  $\sigma_v$ .

3. Тожественное преобразование.

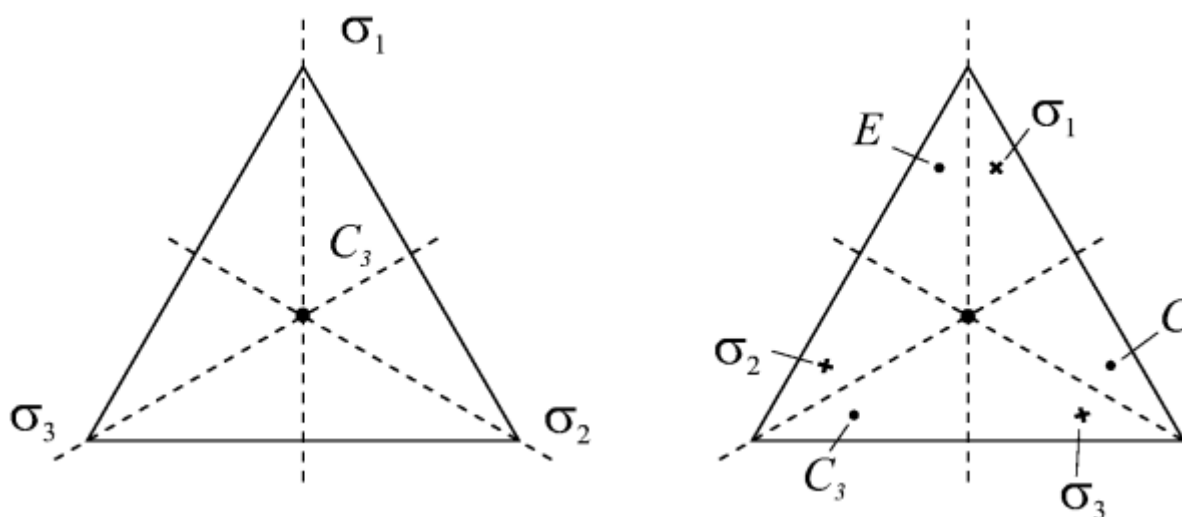


Рис. 5.8. Группа симметрии равностороннего треугольника

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

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

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

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

Используя этот рисунок, легко составить таблицу умножения.

Например, нужно найти произведение  $\sigma_3\sigma_2$ .

Точка  $\sigma_2$  уже есть на рисунке. Ее нужно подвергнуть отражению  $\sigma_3$ . В результате попадаем в точку  $C_3$ . Таким образом,  $\sigma_3\sigma_2 = C_3$ .

Действуя подобным образом, получим таблицу умножения для группы симметрии равностороннего треугольника  $C_{3v}$  (таблица 1).

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

Таблица 1

Таблица умножения группы симметрии равностороннего треугольника						
$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$C_3^2$	$E$	$C_3$
$\sigma_3$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$C_3$	$C_3^2$	$E$

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

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

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

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

Отсюда следует, что эти два элемента группы не коммутируют.

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

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

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

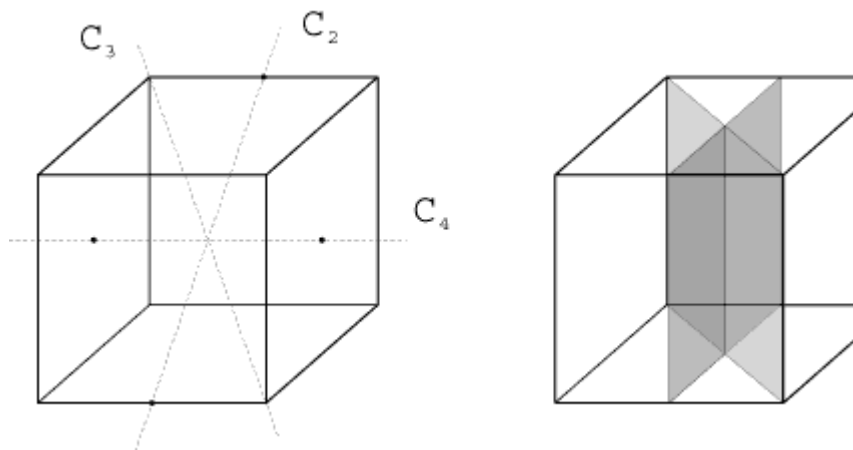


Рис. 5.9. Оси симметрии куба, плоскости симметрии куба

У куба есть плоскости симметрии и центр инверсии  $i$ .

Если операцию инверсии  $i$  проводить совместно с 24 поворотами, то получится еще 24 преобразования. Итого получается 48 элементов, которые исчерпывают всю группу куба.

Эта группа из 48 элементов называется группой  $O_h$ . Симметрия  $O_h$  определяет кристаллический класс кристаллов кремния и германия.

Группа *тетраэдра* является подгруппой группы куба (все преобразования симметрии тетраэдра являются подмножеством преобразований симметрии куба).

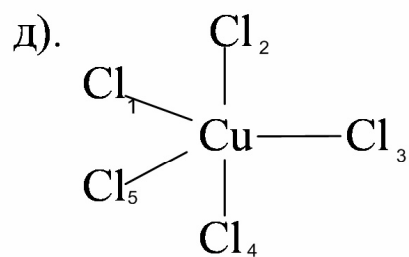
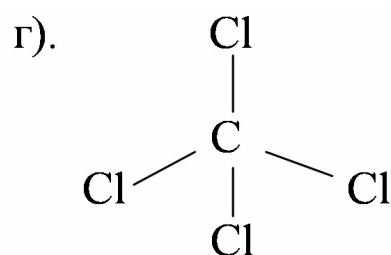
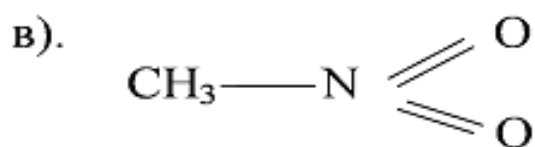
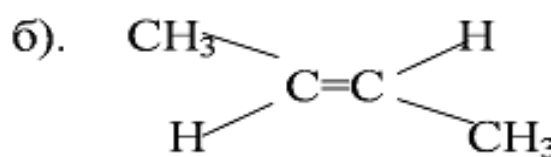
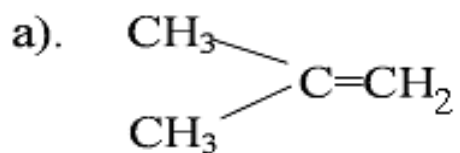
Симметрию тетраэдра имеют кристаллы GaAs, InSb.

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

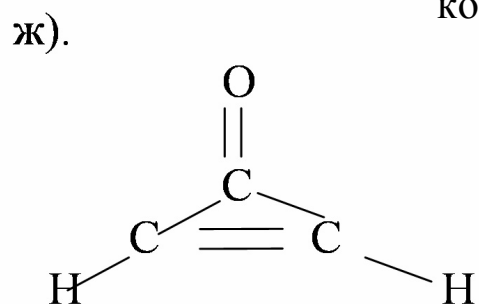
Группа тетраэдра обозначается через  $T_d$ , содержит 24 преобразования.

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 5

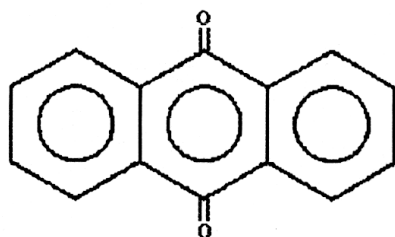
Задача 5.1. Определить элементы симметрии и заполнить таблицу умножения для следующих молекул:



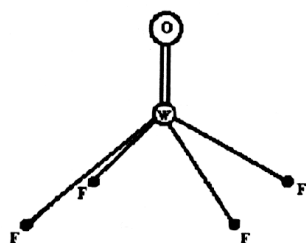
Атомы хлоров 1,3,5 и меди лежат в плоскости перпендикулярной плоскости листа



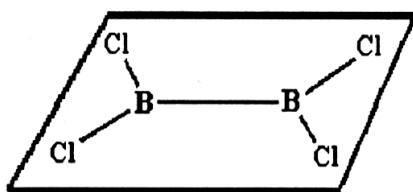
3). Молекула бензола



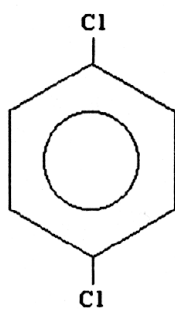
и).



к).



л).



**Задача 5.2.** Написать матричные представления и определить характеры для базисов:

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

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

**Задача 5.3.** Определить прямые произведения в группе  $C_{3v}$   $A_1 \times A_2, A_2 \times E$  и в группе  $C_{2v}$   $A_2 \times B_1, A_2 \times B_2, B_1 \times B_2$ .

**Задача 5.4.** На примерах групп  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$  показать, что выполняются соотношения:

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

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

**Задача 5.5.** Запишите полное представление для групп  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$ . С помощью формулы разложения покажите, что полные представления состоят из сумм неприводимых представлений.

**Задача 5.6.** Какие неприводимые представления группы  $C_{2v}$  содержатся в следующих приводимых со следующими характеристиками:

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

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

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

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

**Задача 5.7.** Запишите матричное представление группы  $C_{3v}$  для следующих базисов:

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

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

**Задача 5.8.** Базисами каких неприводимых представлений являются  $p_x, p_y, p_z, x, y, z$  в группе  $C_{2v}$ ?

**Задача 5.9.** Для нитрит иона (см. рис. 5.4) получите молекулярную орбиталь симметрии  $B_1$ .

**Задача 5.10.** Покажите, что единичный элемент в группе перестановок коммутирует с элементами:

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

**Задача 5.11.** Сформулируйте правило, по которому определяется обратный элемент в группе перестановок.

**Задача 5.12.** Запишите закон композиции для абстрактной математической группы шестого порядка.

**Задача 5.13.** Для абстрактной математической группы шестого порядка записать закон композиции, на основании которого с помощью преобразований подобия разбить элементы групп на классы.

**Задача 5.14.** В группе перестановок шестого порядка для каждого элемента определить обратный.

**Задача 5.15.** Для группы перестановок второго порядка построить таблицу умножений.

**Задача 5.16.** Известно, что в молекуле формальдегида есть два молекулярных энергетических уровня  $E_1$  и  $E_2$ , которым соответствуют МО в виде ЛКАО

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

$$\psi_2 = a_2 \rho_x(O) + b_2 2\rho_x(C),$$

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  – весовые коэффициенты.

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Основные физические постоянные

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

### Приставки к единицам СИ

Приставка	Обозначение	Значение	Приставка	Обозначение	Значение
дека	да	$10^1$	деци	д	$10^{-1}$
гекто	г	$10^2$	санتي	с	$10^{-2}$
кило	к	$10^3$	милли	м	$10^{-3}$
мега	М	$10^6$	микро	мк	$10^{-6}$
гига	Г	$10^9$	нано	н	$10^{-9}$
тера	Т	$10^{12}$	пико	п	$10^{-12}$
пета	П	$10^{15}$	фенто	ф	$10^{-15}$
экса	Э	$10^{18}$	атто	а	$10^{-18}$

## Соотношение между единицами некоторых величин в системах СИ и СГС

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

### Внесистемные единицы

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фистуль, В. И. Физика и химия твердого тела: учебник для вузов. – Т.1. / В. И. Фистуль – М.: Металлургия, 1995. – 480 с.
2. Блейкмор, Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор. – М.: Мир, 1988. – 608 с.
3. Вест, А. Химия твердого тела. Теория в приложениях: в 2 ч.: [пер. с англ.]. – Ч. 2 / А. Вест. – М.: Мир, 1998. – 336 с.
4. Павлов, П. В. Физика твердого тела: Учеб. / П. В Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.
5. Неменов, Л. Л. Основы физики и техники полупроводников / Л. Л. Неменов, М. С. Соминский. – Л.: Наука, 1975. – 395 с.
6. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971, – 1032 с.
7. Калинин, В. Т. Введение в магнетохимию / В. Т. Калинин, Б. В. Ракитин. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
8. Верещагин, И. К. Физика твердого тела / А. В. Кокин, И. К. Верещагин. – М.: Высшая школа, 2001. – 240 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ТЕОРИЮ .....</b>	<b>6</b>
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1 .....	10
<b>ГЛАВА 2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ . .....</b>	<b>13</b>
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2.....	16
<b>ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ. ПОНЯТИЕ И СВОЙСТВА ОПЕРАТОРОВ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ.....</b>	<b>18</b>
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3 .....	22
<b>ГЛАВА 4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ.....</b>	<b>25</b>
4.1. Возмущение стационарных состояний при отсутствии вырождения .....	25
4.2. Вариационный метод.....	26
4.3. <i>D</i> -функция .....	26
4.4. Приближение Борна-Оппенгеймера. Разделение движения ядер и электронов в молекулах .....	28
4.5. Самосогласованное поле. Метод Хартри-Фока .....	29
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 4 .....	31
<b>ГЛАВА 5. ГРУППЫ СИММЕТРИИ.....</b>	<b>33</b>
5.1. Элементы симметрии .....	33
5.2. Теория групп .....	36
5.3. Закон композиции для групп (таблица умножения) .....	37
5.4. Матричные представления групп симметрии. Таблицы характеров.....	38
5.5. Формула разложения. Оператор проектирования .....	40
5. 6. Вычисление интегралов перекрытия и дипольного перехода.....	43
Примеры групп симметрии.....	45
ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 5 .....	49
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>53</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>54</b>

*Учебное издание*

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

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА  
В ПРИМЕНЕНИИ К ЗАДАЧАМ**

Редактор Л. М. Борискина

Подписано в печать 25.01.2013 г. Формат 60х84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Печ. л. 3,5.

Тираж 100 экз. Заказ № 54.

---

Кемеровский государственный университет.

650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

---

Отпечатано в типографии ООО ПК «Офсет», 650001, г. Кемерово,  
ул. 40 лет Октября 16, тел. 8(384-2)34-96-41.