

# *Строение молекул и квантовая химия*

*Версия от 16.01.2008*

*Москва 2007*

## Содержание

<u>Глава 1.</u> Основные положения квантовой механики и решение модельных задач.	
§1. Основные положения квантовой механики.	3
§2. Примеры решения стационарного уравнения Шредингера.	7
§3. Гармонический осциллятор.	12
§4. Решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома.	14
§5. Спин.	22
<u>Глава 2.</u> Разделение электронного и ядерного движений	
§ 6. Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера.	25
<u>Глава 3.</u> Решение электронной задачи в одноэлектронном приближении.	
§ 7. Многоэлектронные системы.	29
§8. Метод Хартри-Фока.	31
§9. Приближение МО ЛКАО.	36
§10. Ион $H_2^+$ и молекула $H_2$ в приближении МО ЛКАО.	40
<u>Глава 4.</u> Использование симметрии в квантовой механике	
§11. Теория групп и квантовая механика молекул.	47
§12. $\pi$ -электронное приближение. Метод Хюккеля. Принципы построения полуэмпирических вариантов метода МО ЛКАО.	48
§13. Заряды на атомах, порядок связи, свободная валентность.	54
<u>Глава 5.</u> Корреляционные эффекты и методы их учета	
§14. Корреляционная энергия. Возбужденные состояния молекул.	57
§15. Метод конфигурационного взаимодействия.	59
§16. Метод валентных связей или валентных схем.	62
§17. Многочастичная теория возмущений. Теория возмущений Мёллера-Плессе.	65
<u>Глава 6.</u> Решение задачи о движении ядер в молекулах	
§18. Вращательные и колебательные состояния двухатомных молекул.	69
§19. Вращательные состояния многоатомных молекул.	73
§20. Колебательные состояния многоатомных молекул.	78
<u>Приложение</u>	
П1. Атомная система единиц.	83
П2. Необходимые сведения из теории групп.	85
П3. Таблицы характеров некоторых точечных групп.	93
П4.1. Проекторы на неприводимые представления. Построение симметризованных МО.	99
П4.2. Прямое произведение представлений группы.	102
П4.3. Классификация электронных состояний атомов и молекул.	103
П4.4. Правила отбора для колебательных переходов многоатомных молекул.	106
П5. Построение спиновых функций.	112
П6. Математическое дополнение.	116
Литература.	121

### § 1. Основные положения квантовой механики.

В квантовой механике постулируется, что любое состояние системы, состоящей из взаимодействующих частиц, полностью определяется комплексной волновой функцией  $\Psi(q,t)$ , где  $q$  – совокупность пространственных и спиновых координат каждой из частиц,  $t$  – время. То есть все предсказания, которые могут быть сделаны относительно различных свойств системы в данный момент времени  $t$ , определяются значением волновой функции  $\Psi$  в этот момент времени. Так, частица с волновой функцией  $\Psi(q,t)$  может быть найдена в любой точке области изменения переменных с плотностью вероятности, определяемой квадратом модуля  $|\Psi(q,t)|^2 = \Psi^*(q,t) \cdot \Psi(q,t)$ .

На волновую функцию накладываются условия однозначности, конечности, непрерывности и квадратичной интегрируемости во всем пространстве переменных. Выполнение этих условий означает, что существует интеграл вида  $\int \Psi^*(q,t)\Psi(q,t)dq$  и, более того, этот интеграл имеет конечную величину. Поясним сказанное на одномерном случае, то есть будем считать, что волновая функция частицы зависит лишь от одной переменной  $x$ . Если область изменения координаты  $x$  ( $-\infty < x < \infty$  или  $A < x < B$ ) разбить на маленькие отрезки  $\Delta x_i$  и считать, что в пределах данного отрезка  $\Psi(x;t)$  является постоянной величиной, то вероятность обнаружить частицу в пределах отрезка  $\Delta x_i$  будет определяться, как  $\Psi^*(x;t)\Psi(x;t)\Delta x_i$ . Полная вероятность обнаружить частицу где-либо, должна соответствовать достоверному событию, т.е. быть равной 1 и будет задаваться суммой:

$$\sum_{i=1}^{\infty} |\Psi(x_i;t)|^2 \Delta x_i = 1. \quad (1.1)$$

Если мы теперь будем уменьшать отрезки  $\Delta x_i$  ( $\Delta x_i \rightarrow 0$ ), то, при наложении указанных выше условий на волновую функцию, получим:

$$\lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{\infty} |\Psi(x_i;t)|^2 \Delta x_i = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x_i;t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x_i;t)\Psi(x_i;t)dx = 1. \quad (1.2)$$

Таким образом, приходим к условию, что волновая функция, описывающая одномерное движение только одной частицы должна быть нормирована на 1. В общем случае волновая функция, описывающая  $N$  частиц, зависит от координат каждой частицы  $x_j, y_j, z_j$  и условие ее нормировки должно быть записано как:

$$\iiint \Psi^*(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) d\tau_1 \dots d\tau_N = 1, \quad (1.3)$$

где  $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ ,  $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$  ...  $d\tau_N = dx_N dy_N dz_N$ .

В принципе, волновая функция может быть определена для любой совокупности частиц, например, для Вселенной или солнечной системы, однако делать это достаточно бессмысленно, так как если части большой системы практически не взаимодействуют между собой, то полная волновая функция может быть представлена как произведение волновых функций, описывающих те ее части, где частицы сильно взаимодействуют друг с другом. Обычно волновые функции используют для описания микроскопических систем, состоящих из конечного числа сильно взаимодействующих между собой атомных ядер и электронов, т.е. для атомов, молекул, атомных или молекулярных кластеров и их ионов. Далее, учитывая взаимодействие микроскопических фрагментов между собой, переходят к описанию всей макросистемы (вещества).

Рассмотрение системы с учетом ее квантовых свойств необходимо в тех случаях, когда линейные размеры системы сопоставимы с длиной волны де Бройля. Действительно, если рассмотреть частицу с массой в 1 грамм ( $m=1$  г), двигающуюся со скоростью  $v = 1 \cdot 10^{-3}$  м/с, то длина волны де Бройля  $\lambda = h/mv \approx 7 \cdot 10^{-23}$  м, будет во много раз меньше размеров частицы. Это означает, что волновые свойства макротелами проявляться не будут и для их описания можно использовать классическую механику.

Уравнение, решением которого является волновая функция системы частиц, не может быть получено путем логических рассуждений. Как и уравнение Ньютона в классической механике, оно постулируется, и единственным доказательством его правильности служит сравнение теоретических предсказаний с экспериментальными результатами.

Основное уравнение квантовой механики или уравнение Шрёдингера было постулировано Эрвином Шрёдингером (E. Schrödinger) в 1926 году:

$$\hat{H}\Psi(q,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t}, \quad (1.4)$$

где  $q$  – координаты частицы,  $t$  – время,  $i$  – мнимая единица ( $i^2 = -1$ ),  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  – постоянная Планка),  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона или гамильтониан.

В общем случае под оператором подразумевается некоторая операция  $A$ , которая позволяет сопоставить каждой функции  $f$  в некотором функциональном пространстве другую вполне определенную функцию  $g$ , т.е.  $Af = g$ . Например, можно сказать, что производная волновой функции по времени  $\partial\Psi/\partial t$  есть результат действия оператора  $\partial/\partial t$  на волновую функцию  $\Psi$ . Соответственно, действие операторов  $V(x)$ , являющихся функциями координаты  $x$ , сводится к умножению функции на  $V(x)$ . В квантовой механике также полагают, что все рассматриваемые операторы  $\hat{A}$  являются линейными, т.е. выполняются условия:  $\hat{A}(c\Psi) = c\hat{A}\Psi$  и  $\hat{A}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{A}\Psi_1 + \hat{A}\Psi_2$ , где  $c$  – произвольная постоянная, и их собственные функции образуют полные наборы, а следовательно, для любой волновой функции существует представление в виде разложения по собственным функциям оператора  $\hat{A}$ :

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n. \quad (1.5)$$

Каждой измеряемой величине (энергии, импульсу, координате и т.д.) сопоставляется свой оператор  $\hat{A}$  и значение измеряемой на опыте величины определяется как среднее значение этой величины  $\langle \hat{A} \rangle$ , определяемой через интеграл вида:

$$\langle A \rangle = \iiint_{\Omega} \Psi^*(x,y,z,t) A(x,y,z,t) \Psi(x,y,z,t) dx dy dz, \quad (1.6)$$

где интегрирование ведется по всей области изменения координат  $\Omega$ ,  $x, y, z \in \Omega$ , которой сопоставляется оператор  $A(x,y,z,t)$ . Например, если мы хотим вычислить среднее значение координаты частицы  $\langle x \rangle$ , описываемой функцией  $\Psi(x,y,z,t)$  по всему объему, то необходимо вычислить интеграл

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,y,z,t) x \Psi(x,y,z,t) dx dy dz, \quad (1.7)$$

Оператор  $\hat{H}$ , входящий в уравнение Шрёдингера (1.4), соответствует полной энергии системы  $E$ , которая складывается из кинетической и потенциальной энергии  $E = T + V$ , и, соответственно, гамильтониан есть сумма операторов кинетической и потенциальной энергии:  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ . Эти операторы строятся по аналогии с классической механикой, где кинетическая энергия частицы определяется как  $\frac{mv^2}{2} = \frac{\bar{p}^2}{2m}$ , где  $\bar{p} = m\bar{v}$  есть импульс частицы с массой  $m$ , движущейся со скоростью  $\bar{v}$ .

Оператор импульса  $\hat{p}$  определяется следующим образом:

$$\bar{p} = p_x \bar{i} + p_y \bar{j} + p_z \bar{k},$$

где  $\bar{i}$ ,  $\bar{j}$ ,  $\bar{k}$  – единичные векторы (орты) декартовой системы координат, а  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ;  $p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ ;

$p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ . Отсюда следует выражение для оператора квадрата импульса

$$p^2 = (\bar{p} \cdot \bar{p}) = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta. \text{ Если мы имеем } N \text{ частиц, то оператор кинетической}$$

энергии будет иметь вид суммы  $\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i}$ . Для частиц с зарядами  $q_i$  потенциал взаимодействия будет

определяться законом Кулона  $\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}$ , где суммирование идет однократно по всем парам

взаимодействующих частиц, то есть взаимодействие между  $i$ -ой и  $j$ -ой частицами учитывается лишь один раз. Под  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  подразумеваются абсолютная и относительная диэлектрические проницаемости

вакуума, последняя далее будет опущена, поскольку для вакуума равна единице;  
 $|r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$  - расстояние между частицами  $i$  и  $j$ .

Таким образом, оператор гамильтона  $\hat{H}$  для системы из  $N$  заряженных частиц, на которые не действуют внешние силы, можно записать как:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{i<j}^N \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}. \quad (1.8)$$

Например, для молекулы воды ( $H_2O$ ) в оператор Гамильтона будут входить импульсы трех ядер (два ядра водорода и одно кислорода) и 10 электронов, а также потенциалы кулоновского взаимодействия всех пар частиц. Если индексом  $\alpha$  обозначить номер ядра, соответственно  $M_\alpha$ ,  $p_\alpha$  и  $q_\alpha = eZ_\alpha$  - его массу, импульс и заряд, а индекс  $i$  использовать для идентификации электронов с зарядом  $e$  и массой  $m_e$ , то гамильтониан этой молекулы запишется в следующем виде:

$$\hat{H}(H_2O) = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_{i=1}^{10} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left\{ -\sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha<\beta}}^3 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_{i<j}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \quad (1.9)$$

Первую сумму в этом уравнении можно интерпретировать как оператор кинетической энергии ядер  $\hat{T}_n$ , вторую - как оператор кинетической энергии электронов  $\hat{T}_e$ , а три последние суммы соответствуют потенциалам взаимодействия электронов и ядер  $\hat{V}_{ne}$ , ядер друг с другом  $\hat{V}_{nn}$ , и электронов друг с другом  $\hat{V}_{ee}$ :  $\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}$ . Такая структура оператора Гамильтона сохраняется для любой молекулы из  $N$  ядер и  $M$  электронов.

Из соображений удобства в квантовой механике атомов и молекул вместо стандартной системы единиц (СИ) используют атомную систему единиц, в которой

- за единицу длины принято среднее расстояние электрона от ядра в атоме водорода  $a_0 = 0,52917706 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,52917706 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,52917706 \text{ \AA}$ ;
- за единицу массы - масса покоя электрона  $m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ ;
- за единицу заряда - элементарный заряд или абсолютное значение заряда электрона  $e = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ;
- за единицу действия - постоянная Планка  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457267 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ .

Единицей энергии в атомной системе единиц является удвоенная энергия основного состояния электрона в атоме водорода, называемая Хартри. 1 Хартри (или 1 а. е. энергии) =  $4,35974812 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ . Скорость света в атомной системе единиц равна 137,04, а единица времени составляет  $2,53556 \cdot 10^{-17} \text{ с}$ . В приложении П1 атомная система единиц обсуждена более подробно, и приведена таблица перевода атомной единицы энергии в другие наиболее употребительные в химии и физике единицы измерения.

В атомной системе единиц уравнение Шрёдингера для атомов и молекул записывается в более простом виде, поскольку  $\hbar=1$  и  $4\pi\epsilon_0=1$ . Например, выписанный ранее оператор Гамильтона для молекулы воды имеет вид:

$$\hat{H}(H_2O) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha<\beta}}^3 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_{i<j}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Отметим, что введенное правило соответствия для построения операторов квантовой механики по аналогии с классической механикой нужно использовать только для декартовых координат, так как оно не инвариантно по отношению к замене переменных, например, к замене декартовых координат на полярные. Следует, однако, иметь в виду, что существует много физических объектов, которые не имеют классических аналогов, и поэтому построение для них соответствующих гамильтонианов часто является наиболее трудной задачей. Отсутствие четкого рецепта для нахождения гамильтониана объекта является одним из главных недостатков современной квантовой механики.

Если оператор потенциальной энергии  $V(q,t)$  не зависит от времени, т.е.  $V(q,t) \equiv V(q)$  для любого  $t$ , то решение уравнения Шрёдингера удобно искать в виде произведения  $\Psi(q,t) = \Phi(q)\Xi(t)$ . Подставив это произведение в уравнение (1.4) и разделив его правую и левую части на  $\Phi(q)\Xi(t)$ , получим

$$\frac{1}{\Phi(q)} \left[ -\frac{\bar{p}^2 \Phi(q)}{2m} + V(q) \Phi(q) \right] = i\hbar \frac{1}{\Xi(t)} \frac{\partial \Xi(t)}{\partial t}. \quad (1.9)$$

Так как левая часть уравнения зависит только от переменной  $q$ , под которой мы подразумеваем координаты частиц, составляющих систему, а правая часть – только от времени, то обе части должны быть постоянной величиной (константой разделения), которую обозначим как  $E$ . Функция  $\Xi(t)$  легко находится из уравнения:

$$\frac{i\hbar}{\Xi(t)} \frac{\partial \Xi(t)}{\partial t} = E. \quad (1.10)$$

Действительно, представив  $\Xi(t) = e^{\alpha t}$  и подставив в уравнение, получим:

$$i\hbar \alpha e^{\alpha t} = E e^{\alpha t},$$

разделив обе части на  $e^{\alpha t}$ , находим, что  $\alpha = \frac{E}{i\hbar} = -\frac{iE}{\hbar}$ , то есть

$$\Xi(t) = e^{-iEt/\hbar}.$$

Для функции  $\Phi(q)$  получаем уравнение:

$$\frac{\hat{H}\Phi(q)}{\Phi(q)} = E \quad \text{или} \quad \hat{H}\Phi(q) = E\Phi(q), \quad (1.11)$$

которое называют стационарным уравнением Шрёдингера. Постоянная разделения  $E$  имеет физический смысл полной энергии системы, которая не меняется с течением времени  $t$  (случай консервативной системы в классической механике).

Таким образом, в случае не зависящего от времени гамильтониана волновая функция  $\Psi(q,t)$  имеет вид:

$$\Psi(q,t) = \Phi(q) e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \quad (1.12)$$

где энергия  $E$  находится из решения стационарного уравнения (1.11).

Заметим, что плотность вероятности

$$\Psi^*(q,t) \cdot \Psi(q,t) = \Phi^*(q) \Phi(q) e^{\left(\frac{iE}{\hbar} - \frac{iE}{\hbar}\right)t} = \Phi^*(q) \Phi(q) \quad \text{также не зависит от времени.}$$

Уравнение  $\hat{H}\Phi(q) = E\Phi(q)$  представляет задачу на собственные значения оператора  $\hat{H}$ . Функции  $\Phi_n(q)$ , которые удовлетворяют этому уравнению и соответствующие им энергии  $E_n$  называют собственными функциями и собственными значениями оператора  $\hat{H}$ . Собственные функции подразделяют на два типа. Первый класс функций описывает локализованные состояния квантовой системы, т.е. частицы, входящие в состав системы удерживаются силами в некоторой конечной области пространства. В этом случае решения уравнения Шрёдингера существуют только для отдельных значений энергии  $E = E_1, E_2 \dots E_n \dots$ , и мы имеем дискретный спектр собственных значений гамильтониана. Второй тип функций описывает делокализованные частицы, которым соответствует непрерывный спектр собственных значений. Если для простоты ограничиться случаем, когда гамильтониан обладает только дискретным спектром:  $\hat{H}\Phi_n(q) = E_n \Phi_n(q)$ , ( $n=1, \dots, \infty$ ), то произвольная функция  $\Psi$  может быть записана в виде разложения (1.5) по собственным функциям  $\Phi_n(q)$ , а квадраты модулей коэффициентов разложения  $|c_n|^2 = c_n^* \cdot c_n$  будут задавать вероятность обнаружить у частицы значение энергии  $E_n$ .

В 1925 г. Вольфгангом Паули в квантовую механику был введен так называемый принцип исключения (запрета), который применительно к системам электронов может быть сформулирован следующим образом: *волновая функция системы частиц с полуцелым спином (в частности, электронов) должна быть антисимметрична относительно перестановки координат любых двух частиц:*

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n, t) = -\Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n, t). \quad (1.13)$$

Смысл этого постулата будет пояснен ниже, при рассмотрении многоэлектронных систем. В настоящем разделе мы ограничимся лишь его формулировкой.

## §2. Примеры решения стационарного уравнения Шредингера.

В атомной системе единиц стационарное уравнение Шредингера (1.11) для частицы массы  $m$ , движущейся в потенциале  $U(x,y,z)$  имеет вид:

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

или

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) + (E - U(x, y, z)) \Psi(x, y, z) = 0. \quad (2.1)$$

Рассмотрим примеры решения уравнения (2.1) в случае постоянного потенциала  $U(x,y,z)=\text{const}$  или, в частном случае,  $U(x,y,z)=0$ .

1. Область изменения переменных  $x,y,z$  не ограничена, что соответствует свободному движению частицы.

Заметим, что волновую функцию  $\Psi(x,y,z)$  можно представить в виде произведения  $\Psi(x, y, z) = \Psi(x) \cdot \Psi(y) \cdot \Psi(z)$ , так что для каждой функции имеется свое уравнение Шредингера (переменные  $x, y, z$  разделяются).

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) &= E_x \Psi(x); \\ -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi(y) &= E_y \Psi(y); \\ -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) &= E_z \Psi(z). \end{aligned} \quad 2.2$$

Таким образом, для решения задачи достаточно найти решение одного из уравнений (2.2), например:

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E \Psi(x). \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) является дифференциальным уравнением второго порядка, и для нас интересны его ограниченные, непрерывные и дифференцируемые решения в интервале  $(-\infty, +\infty)$ . Будем решение  $\Psi(x)$  искать в виде  $\Psi(x) = e^{i\alpha x}$ . Заметим, что если такое решение существует, то всякое другое решение, получаемое умножением его на постоянный коэффициент, обладает теми же свойствами, поэтому мы не будем различать решения, отличающиеся постоянным множителем. Если допустимы два решения, то всякая их линейная комбинация является также решением уравнения. В частности, если  $\Psi(x)$  есть собственная функция  $\hat{H}$ , то ее действительная и мнимая части также являются собственными функциями.

Подставляя  $e^{i\alpha x}$  в уравнение (2.3), получаем:

$$\frac{1}{2m} \alpha^2 e^{i\alpha x} = E e^{i\alpha x}, \quad (2.4)$$

откуда следует, что  $\alpha^2 = 2mE$  или  $\alpha = \pm\sqrt{2mE}$ , причем  $E > 0$  и

$$\Psi(x) = e^{i\sqrt{2mE}x} = e^{ipx}, \quad (2.5)$$

так как  $E = \frac{p^2}{2m}$  для свободного движения частицы. Полное решение запишется как

$$\Psi(x, y, z) = A e^{ip_x x} e^{ip_y y} e^{ip_z z} = A e^{i\vec{p}\vec{r}} \quad (2.6)$$

где  $A$  – постоянный множитель. Функция  $e^{-i\sqrt{2mE}x} = e^{-ip_x x}$  также удовлетворяет уравнению (2.3) и соответствует движению частицы в другую сторону по оси  $x$ . Следовательно, общее решение уравнения (2.1) должно иметь вид:

$$\Psi(x, y, z) = A e^{i\vec{p}\vec{r}} + B e^{-i\vec{p}\vec{r}}, \quad (2.7)$$

где  $A$  и  $B$  – произвольные постоянные множители.

Таким образом, в случае свободного движения частицы ее энергия  $E$  может принимать любые положительные значения, а волновая функция имеет вид (2.7). Такую функцию обычно называют плоской волной.

Заметим, что разделение переменных возможно и в более сложных случаях, если оператор  $\hat{H}$  можно представить в виде суммы операторов, зависящих от переменных  $q_1, \dots, q_N$ , то есть

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}(q_i) \quad (2.8)$$

Тогда волновая функция представляется произведением функций:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(q_i) = \Psi_1(q_1) \cdot \Psi_2(q_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(q_N),$$

где функции  $\Psi_i(q_i)$  определяются из уравнений  $\hat{H}\Psi_i(q_i) = E_i\Psi_i(q_i)$ , а полная энергия системы будет

$$\text{суммой энергий } E_i: E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + E_j + E_k \dots + E_N = \sum_{i=1}^N E_i.$$

2. Теперь рассмотрим случай, когда потенциал  $U(x, y, z) = 0$  только для определенных значений переменных в интервалах  $0 < x < a$ ;  $0 < y < b$ ;  $0 < z < c$ , а вне этих интервалов принимает бесконечные значения.

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0, & x \in [0, a], y \in [0, b], z \in [0, c] \\ \infty, & x \notin [0, a], y \notin [0, b], z \notin [0, c] \end{cases} \quad (2.9)$$

Как и в предыдущем случае, волновую функцию представим в виде произведения одномерных функций  $\Psi(x, y, z) = \Psi(x) \cdot \Psi(y) \cdot \Psi(z)$ , что позволяет перейти к рассмотрению одномерного случая:

$$\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + (E - U(x))\Psi(x) = \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) - E_x \Psi(x) = 0;$$

$$\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi(y) - E_y \Psi(y) = 0;$$

$$\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) - E_z \Psi(z) = 0. \quad (2.10)$$

Так как движение частицы здесь ограничено потенциальной функцией прямоугольной формы, то эту задачу обычно называют задачей о движении частицы в «потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками». Общее решение первого из уравнений (2.10) запишется как

$$\Psi(x) = Ae^{iax} + Be^{-iax}, \text{ или}$$

$$\Psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x), \quad (2.11)$$

так как  $e^{iax} = \cos \alpha x + i \sin \alpha x$  (формула Эйлера).

На решение  $\Psi(x)$  в этом случае необходимо наложить граничные условия  $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$ , так как вероятность найти частицу на стенках и вне такого ящика должна быть равна нулю. Выполнение граничных условий ведет к следующему:

$$\Psi(0) = A \sin(\alpha 0) + B \cos(\alpha 0) = 0, \quad (2.12)$$

так как  $\cos(0)=1$  и  $\sin(0)=0$ , то коэффициент  $B$  должен быть равен нулю ( $B=0$ ). Подставляя  $x = a$ , получаем  $A \sin(\alpha a) = 0$ , что выполняется, если  $\alpha a = n\pi$ , где  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ . Значение  $n = 0$  нам не

подходит, так как в этом случае получаем нулевое решение. Таким образом,  $\alpha = \frac{n\pi}{a}$ , и тогда решение

уравнения (2.10) будет иметь вид

$$\Psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (2.13)$$

Коэффициент  $A$  найдем из условия нормировки волновой функции на единицу:



$$\int_0^a \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1 = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2} A^2;$$

$$\int_0^a \Psi^*(x) \Psi(x) dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx = 1. \quad (2.14)$$

Для взятия интеграла используем формулу  $\sin^2 \left( \frac{\alpha}{2} \right) = \frac{1 - \cos(\alpha)}{2}$ . Произведя соответствующие замены в интеграле (2.14), получим:

$$\int_0^a \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx = \frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) d \left( \frac{n\pi}{a} x \right) =$$

$$\frac{a}{2n\pi} \left[ \int_0^{n\pi} d \left( \frac{n\pi}{a} x \right) - \frac{1}{2} \int_0^{2n\pi} \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) d \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right] = \frac{a}{2n\pi} \left[ n\pi - 0 - \frac{1}{2} (0 - 0) \right] = \frac{a}{2}.$$

Подставив

вычисленное значение интеграла в ту же формулу (2.14), найдем, что  $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ , и, следовательно,

волновая функция с учетом нормирующего множителя имеет вид:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right), \quad (n, k, l = 1, 2, 3, \dots, \infty). \quad (2.15)$$

Подставив функцию (2.15) в уравнение (2.10), получим выражение для энергии частицы  $E_x(n)$ :

$$E_x(n) = \frac{\alpha^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (2.16)$$

В результате мы получили квантованные значения энергии частицы в одномерном потенциальном ящике, что изображено на рисунке 2.1, где вместе с уровнями энергии приведены графики волновых функций для трех нижних состояний частицы.

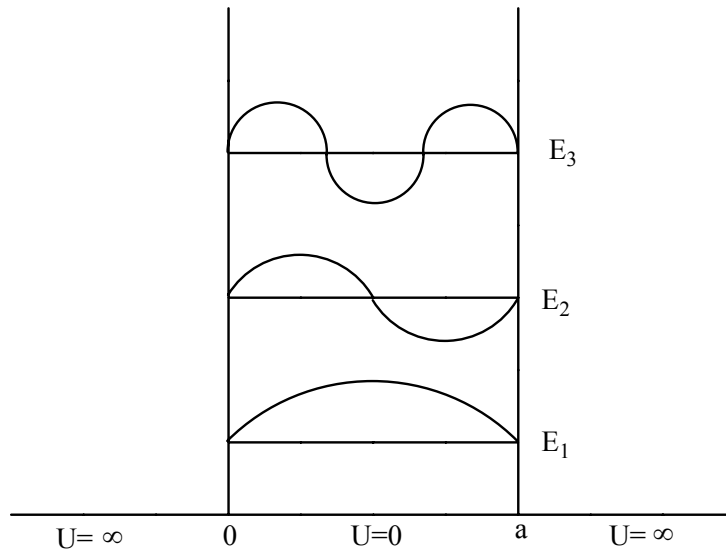


Рисунок 2.1. Вид волновых функций для трех нижних состояний частицы в ящике.

Аналогичным способом найдем решения дифференциальных уравнений для переменных  $y$  и  $z$ . В окончательном виде энергия и волновая функция для частицы в трехмерном ящике имеют вид:

$$E(n, k, l) = E_x(n) + E_y(k) + E_z(l) = \frac{\pi^2}{2m} \left( \frac{n^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \text{ и}$$

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \cdot \sin \left( \frac{k\pi}{b} y \right) \cdot \sin \left( \frac{l\pi}{c} z \right), \quad (n, k, l = 1, 2, 3, \dots, \infty). \quad (2.17)$$

Отметим, что рассмотренная простая задача применима для моделирования движения электрона в ряде химических задач. В частности, движение  $\pi$ -электрона в цепи полиена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\dots\text{CH}=\text{CH}_2$  может быть описано как его одномерное движение в ящике с бесконечно высокими

стенками, ширина которого определяется длиной цепи полиена. Если  $N$  – число атомов углерода в цепи полиена, то  $a = R(N-1)$ , где  $R$  – межъядерное расстояние между соседними ядрами углерода.

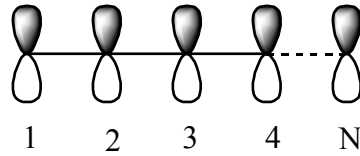


Рисунок 2.2.

Если рассматривать все  $\pi$ -электроны в полиене как независимые, то они будут заселять энергетические уровни с разными  $n$  по 2 на каждом уровне. Таким образом, последний заселенный уровень будет иметь энергию  $\frac{N^2\pi^2}{4 \cdot 2R(N-1)} = E_{N/2}$ .

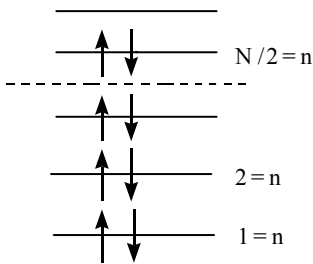


Рисунок 2.2. Энергии уровней полиена.

Первый свободный уровень будет иметь энергию  $\frac{\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 \pi^2}{2R(N-1)}$ , и энергия возбуждения электрона на этот уровень составит:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 \pi^2}{2R(N-1)} - \frac{N^2\pi^2}{4 \cdot 2R(N-1)} = \frac{\pi^2}{2R(N-1)} \left( \left(\frac{N}{2}+1\right)^2 - \frac{N^2}{4} \right) = \\ &= \frac{\pi^2}{2R(N-1)} \left( \frac{N^2}{4} + 2 \frac{N}{2} + 1 - \frac{N^2}{4} \right) = \frac{\pi^2(N+1)}{2R(N-1)}. \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \Delta E &= \frac{\pi^2}{2R}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

3. Движение частицы с массой  $m$  по кругу радиуса  $r$ .

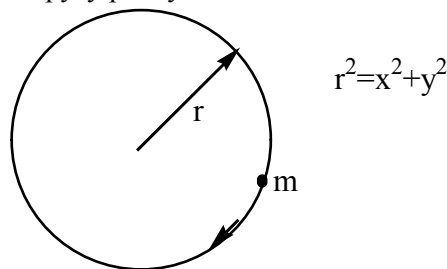


Рисунок 2.4. Круговое движение частицы.

В этом случае уравнение Шрёдингера запишется следующим образом:

$$-\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) + U(x^2 + y^2) \Psi(x, y) = E \Psi(x, y). \quad (2.19)$$

Если  $r^2 = const$ , то потенциал  $U$  тоже является постоянной величиной, и уравнение выглядит следующим образом:

$$-\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = (E - U) \Psi(x, y). \quad (2.20)$$

Перепишем это уравнение в полярных координатах:  $x = r \cos \varphi$ ;  $y = r \sin \varphi$ .

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Подстановка этих выражений в уравнение с учетом того, что  $\frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0$ , так как  $r = const$ , приводит к уравнению:

$$-\frac{1}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi) = (E - U) \Psi(\varphi). \quad (2.22)$$

Для того чтобы функция была однозначной и непрерывной, необходимо потребовать ее периодичности  $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$ . Если функцию искать в виде  $Ae^{im\varphi}$ , то

$$\frac{1}{2I} m^2 e^{im\varphi} = (E - U) e^{im\varphi}; \quad E - U = \frac{m^2}{2I} \quad \text{или} \quad E = \frac{m^2}{2I} + U.$$

При этом  $Ae^{im\varphi} = Ae^{im(\varphi+2\pi)} = Ae^{im\varphi} e^{im2\pi}$ , откуда следует  $e^{im2\pi} = 1$ , что выполняется только если  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Таким образом, получаем квантование энергетических вращательных уровней, которое следует из граничных условий. Постоянная  $A$  определяется из нормировки функции на единицу:

$$\int_0^{2\pi} \Psi^*(\varphi) \Psi(\varphi) d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1, \quad (2.23)$$

откуда получаем  $A^2 = \frac{1}{2\pi}$  и  $A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$ .

Окончательно, волновые функции и энергии уровней записываются как

$$\Psi_m = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$E_m = \frac{m^2}{2I} + U, \quad \text{где } I = \mu r^2 \text{ (момент инерции)}.$$

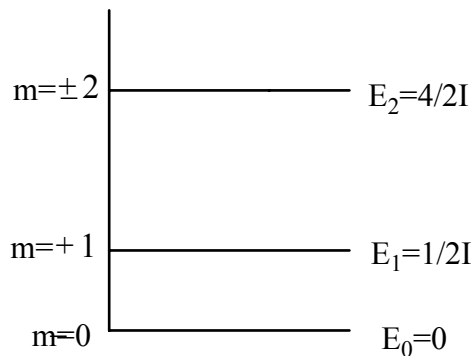


Рисунок 2.5. Энергии уровней для кругового движения частицы.

Эту модельную задачу применим для приближенной оценки энергии возбуждения молекулы бензола электромагнитным излучением. Будем считать, что шесть  $\pi$ -электронов в бензоле двигаются независимо друг от друга по окружности с радиусом  $r = 1,4 \text{ \AA} \approx 3a_0$ .

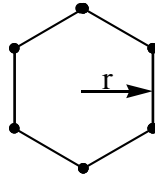


Рисунок 2.6. Схематическое изображение молекулы бензола.

Момент инерции электрона,  $I = m_e r^2 = 9$ , так как в атомных единицах масса электрона есть 1 и  $r = 3$ . Получаем следующие уровни энергии:

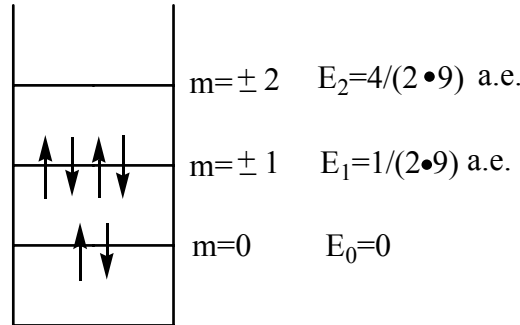


Рисунок 2.7. Энергии уровней.

Первый уровень невырожден и может быть заселен двумя электронами с противоположными спинами. Следующий уровень вырожден дважды и может быть заселен четырьмя электронами. Энергия возбуждения  $\Delta E$  будет определяться как  $E_2 - E_1 = \frac{4}{18} - \frac{1}{18} = \frac{3}{18} a.e. = \frac{3}{18} \cdot 27,2 \text{ эВ} = 4,7 \text{ эВ}$ , что по порядку величины согласуется с экспериментальным значением  $4,7 \text{ эВ}$ .

### § 3. Гармонический осциллятор.

В классической механике гармоническим осциллятором называют частицу, которая может двигаться по некоторой оси и на которую действует возвращающая сила, пропорциональная смещению частицы от начала координат. Если  $q$  есть координата частицы на оси,  $p = m\dot{q}$  - ее импульс,  $m$  - масса и  $\frac{1}{2}kq^2$  - потенциальная функция, то функция Гамильтона записывается как:

$$E = H = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2. \quad (3.1)$$

В квантовой механике гармоническим осциллятором называют систему, для которой оператор  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2$  и соответственно волновые функции определяются из решения уравнения Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \Psi(q) - \frac{1}{2}kq^2 \Psi(q) = E \Psi(q). \quad (3.2)$$

Решение этого уравнения разбирается практически во всех книгах, посвященных квантовой механике, поэтому здесь мы ограничимся лишь формальным описанием схемы его решения и сводкой получаемых результатов. Подробный вывод (3.2) можно найти в [1,2]. На первом этапе исходное уравнение (3.2) приводится к виду

$$\frac{d^2 \Psi(q)}{dq^2} + (\alpha - \beta^2 q^2) \Psi(q) = 0 \quad (3.3)$$

Путем замены  $\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}$  и  $\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ . Это уравнение можно упростить и далее, введя новую переменную  $\zeta = q\sqrt{\beta}$ :

$$\frac{d^2\Psi(\zeta)}{d\zeta^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \zeta^2\right)\Psi(\zeta) = 0. \quad (3.4)$$

Произведя подстановку  $\Psi(\zeta) = u(\zeta) \cdot \exp(-\zeta^2/2)$ , находим, что функция  $u(\zeta)$  должна удовлетворять дифференциальному уравнению вида:

$$\frac{d^2u(\zeta)}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{du(\zeta)}{d\zeta} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)u(\zeta) = 0. \quad (3.5)$$

Если принять, что  $\frac{\alpha}{\beta} = 2\nu + 1$ , то (3.5), в свою очередь, преобразуется к уравнению Эрмита:

$$\frac{d^2u(\zeta)}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{du(\zeta)}{d\zeta} + 2\nu u(\zeta) = 0, \quad (3.6)$$

Его частное решение при целых  $\nu = n \geq 0$  называется полиномом Эрмита  $n$ -степени:

$$u(\zeta) = H_n(\zeta) = (-1)^n \exp(\zeta^2) \frac{d^n}{d\zeta^n} (\exp(-\zeta^2)).$$

Наиболее сложные моменты в процедуре решения

заключаются в обосновании выбора подстановки для преобразования уравнения (3.4) к (3.5) и доказательстве существования при целых положительных значениях  $\nu$  решений (3.4), удовлетворяющих условиям, накладываемым на волновые функции (см. §2). После этого из выражения

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1$$

можно вывести формулу для энергии уровней гармонического осциллятора и найти вид их

волновых функций с учетом нормировки.

Окончательно, получим:

1. Собственные значения  $E_\nu$ , определяющие энергетические уровни осциллятора, принимают значения

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \text{ где } \omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ и } n=0,1,2,\dots \quad (3.7)$$

2. Волновые функции гармонического осциллятора являются произведениями полиномов Эрмита и гауссовых функций:

$$\Psi_\nu(x) = \left(\frac{a}{2^\nu \nu! \pi^{1/2}}\right)^{1/2} H_\nu(\zeta) e^{-\frac{\zeta^2}{2}}, \quad \Psi_n(q) = \left(\frac{\sqrt{\beta}}{2^n n! \sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \cdot H_n(q\sqrt{\beta}) \cdot e^{-\frac{\beta q^2}{2}}. \quad (3.8)$$

Для справки, первые пять полиномов Эрмита имеют вид  $H_0(\zeta) = 1$ ,  $H_1(\zeta) = 2\zeta$ ,  $H_2(\zeta) = 4\zeta^2 - 2$ ,  $H_3(\zeta) = 8\zeta^3 - 12\zeta$ ,  $H_4(\zeta) = 16\zeta^4 - 48\zeta^2 + 12$ .

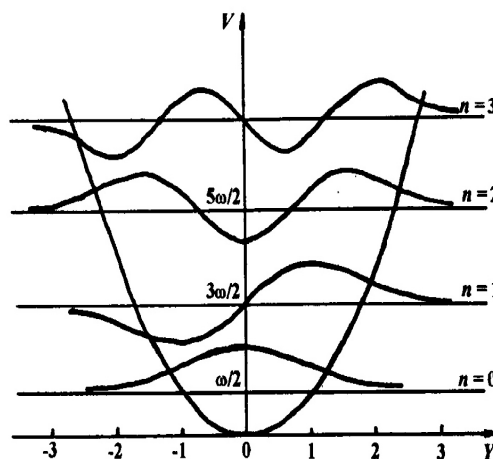


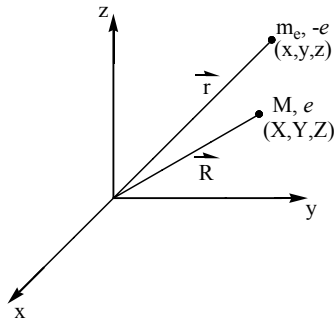
Рис. 3.1. Волновые функции и уровни энергии гармонического осциллятора.

Из рисунка 3.1 видно, что низший, или как часто говорят, основной уровень энергии при  $n=0$  имеет энергию  $\frac{\omega}{2}$ . Занимающая этот уровень частица по большей части находится вблизи точки равновесия, так как максимум плотности вероятности  $\rho(q) = \Psi_0^*(q)\Psi(q)$  достигается при  $q=0$ . Следующий полином

( $n=1$ ) пропорционален  $q$ , поэтому его произведение на гауссову функцию представляет собой волну с узлом при  $q=0$ . Следующая функция ( $n=1$ ), как и функция основного состояния имеет максимум при  $q=0$ , но также и еще два в областях с более высоким потенциалом. При дальнейшем возбуждении гармонического осциллятора главные максимумы волновой функции смещаются к точкам поворота классического гармонического осциллятора, что в какой-то мере соответствует классическому результату, так как в точках поворота скорость частицы минимальна, а вероятность ее нахождения максимальна. Таким образом, при больших возбуждениях среднее распределение плотности вероятности приближается к классическому, тогда как для  $n=0$  наличие максимума  $\rho(q)$  при  $q=0$  не согласуется с классическим результатом.

#### § 4. Решение уравнения Шрёдингера для водородоподобного атома.

Под водородоподобным атомом принято понимать простейшую атомную систему, состоящую из ядра с зарядом  $+Z_N e$  и массой  $M$  и электрона с зарядом  $-e$ , массой  $m_e$ . Если использовать атомную систему единиц, то в декартовых координатах уравнение Шрёдингера запишется следующим образом:



$$\left[ -\frac{1}{2M} \Delta_N - \frac{1}{2m_e} \Delta_e - \frac{Z_N}{R_{Ne}} \right] \Psi(X, Y, Z, x, y, z) = E \Psi(X, Y, Z, x, y, z), \quad \Delta_N = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2},$$

$$\Delta_e = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

$$R_{Ne} = \sqrt{(X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2}, \quad (4.1)$$

где  $X, Y, Z$  и  $x, y, z$  – координаты ядра и электрона, соответственно. Как мы видим, волновая функция зависит от шести переменных, которые определяют положение ядра и электрона относительно неподвижной (лабораторной) системы координат. Разумно полагать, что нас интересует относительное движение электрона и ядра, а не движение атома водорода как целого. По этой причине перейдем к новым переменным, в которых можно выделить движение атома как целого и относительное движение электрона и ядра. За «новые» переменные возьмем координаты центра масс атома ( $X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}$ ):

$$X_{CM} = \frac{MX + m_e x}{M + m_e}; \quad Y_{CM} = \frac{MY + m_e y}{M + m_e}; \quad Z_{CM} = \frac{MZ + m_e z}{M + m_e};$$

$$\text{или } \bar{R}_{CM} = \frac{M\bar{R} + m_e \bar{r}}{M + m_e} \quad (4.2)$$

и относительные координаты:

$$x' = X - x; \quad y' = Y - y; \quad z' = Z - z \quad (4.3)$$

$$\text{или } \bar{r}' = \bar{R} - \bar{r}$$

Используя общую формулу для производной при замене переменных, запишем

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial X_{CM}}{\partial X} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial x'}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x'};$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial X_{CM}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'}. \quad (4.4)$$

Аналогичные выражения будут иметь место для производных по производным от  $Y, y$  и  $Z, z$ . Продифференцировав новые переменные по исходным, получим

$$\begin{aligned}\frac{\partial X_{CM}}{\partial X} &= \frac{M}{M+m_e}; \quad \frac{\partial x'}{\partial X} = 1; \\ \frac{\partial X_{CM}}{\partial x} &= \frac{m_e}{M+m_e}; \quad \frac{\partial x'}{\partial x} = -1.\end{aligned}\quad (4.5)$$

Подставляя эти выражения в предыдущие равенства, получим запись производных по исходным переменным через производные по новым переменным:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial X} &= \frac{M}{M+m_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial x'}; \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{m_e}{M+m_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} - \frac{\partial}{\partial x'}.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Для вторых производных по исходным переменным получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial X^2} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial X} = \left( \frac{M}{M+m_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial x'} \right) \left( \frac{M}{M+m_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial x'} \right) = \\ &= \frac{M^2}{(M+m_e)^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{M}{M+m_e} \left( \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \right) \\ \text{и} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{m_e^2}{(M+m_e)^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} - \\ &\quad - \frac{m_e}{M+m_e} \left( \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \right).\end{aligned}\quad (4.7)$$

Аналогичные выражения получим и для частных вторых производных  $\frac{\partial^2}{\partial Y^2}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$  и  $\frac{\partial^2}{\partial Z^2}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .

Подставляя выражения для «старых» производных через «новые» в оператор кинетической энергии

$\hat{T} = -\frac{1}{2M} \Delta_N - \frac{1}{2m_e} \Delta_e$ , найдем его новый вид:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= -\frac{1}{2(M+m_e)} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{CM}^2} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right).\end{aligned}\quad (4.8)$$

Гамильтониан  $\hat{H}$  в «новых» координатах будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2(M+m_e)} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{CM}^2} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) - \frac{Z_N}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} = \\ &= -\frac{1}{2(M+m_e)} \Delta_{CM} - \frac{1}{2\mu} \Delta' + U(x', y', z') = \hat{H}(\bar{R}_{CM}) + \hat{H}(\bar{r}').\end{aligned}\quad (4.9)$$

Величину  $\mu = \frac{M \cdot m_e}{M+m_e}$  из выражения (4.9) обычно называют приведенной массой.

После выполненной замены переменных оператор Гамильтона разделяется на два оператора, зависящих от переменных центра масс ( $\bar{R}_{CM}$ ), и относительных переменных ( $\bar{r}'$ ), и волновая функция может быть представлена в этих переменных в виде произведения

$$\Psi(\vec{R}_{CM}, \vec{r}') = \Phi(\vec{R}_{CM}) \cdot \Psi(\vec{r}'). \quad (4.10)$$

Подставляя волновую функцию в виде (4.10) в уравнение Шрёдингера и разделив его на  $\Psi(\vec{R}_{CM}, \vec{r}')$ , получим:

$$\frac{\hat{H}(\vec{R}_{CM})\Phi(\vec{R}_{CM})}{\Phi(\vec{R}_{CM})} + \frac{H(\vec{r}')\Psi(\vec{r}')}{\Psi(\vec{r}')} - E = 0 \quad (4.11)$$

или

$$-\frac{\hat{H}(\vec{R}_{CM})\Phi(\vec{R}_{CM})}{\Phi(\vec{R}_{CM})} + E = \frac{H(\vec{r}')\Psi(\vec{r}')}{\Psi(\vec{r}')} = \varepsilon, \quad (4.12)$$

где  $\varepsilon$  – постоянная величина, так как левая и правая части уравнения равны при произвольных значениях переменных  $\vec{R}_{CM}$  и  $\vec{r}'$ .

Таким образом, мы приходим к двум уравнениям:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{R}_{CM})\Phi(\vec{R}_{CM}) &= (E - \varepsilon)\Phi(\vec{R}_{CM}) \quad \text{и} \\ H(\vec{r}')\Psi(\vec{r}') &= \varepsilon\Psi(\vec{r}') \end{aligned} \quad (4.13)$$

Первое уравнение соответствует свободному движению частицы с массой  $(M + m)$ , так

как  $\hat{H}(\vec{R}_{CM}) = -\frac{1}{2(M + m_e)}\Delta_{CM}$ . Подобная задача уже рассматривалась ранее, и, воспользовавшись

полученным ранее решением, можно показать, что волновая функция имеет вид  $\Phi(\vec{R}_{CM}) = e^{\pm i|\vec{R}_{CM}|\sqrt{2(M+m_e)(E-\varepsilon)}}$ , где  $E - \varepsilon = E' \geq 0$ .

Второе уравнение (4.13) соответствует движению частицы с приведенной массой  $\mu$  в центральном поле:

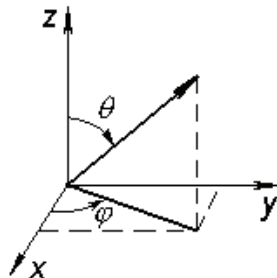
$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) - \frac{Z_N}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} \right] \Psi(x', y', z') = \\ = \varepsilon\Psi(x', y', z'). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Так как масса протона примерно в 1840 раз превосходит массу электрона  $m_e$ , то для не слишком точных расчетов обычно полагают, что  $\mu = m_e = 1$ , и уравнение Шрёдингера можно представить в компактной форме:

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}),$$

где  $\vec{r}$  – радиус-вектор электрона в системе координат, центрированной на ядре и  $Z=Z_N$  – заряд ядра. Решение этого уравнения удобно проводить в сферической системе координат, в которой новые переменные  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  связаны с декартовыми переменными соотношениями:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi, & 0 \leq r &\leq \infty; \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi, & 0 \leq \theta &\leq \pi; \\ z &= r \cos\theta, & 0 \leq \varphi &\leq 2\pi. \end{aligned}$$



В сферических координатах оператор Лапласа (лапласиан) будет иметь вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda,$$



$$\text{где } \Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Для получения этого выражения используют следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \end{cases} \quad (4.15)$$

Решая эту систему уравнений, найдем выражения для производных по  $x, y, z$  через производные по  $r, \theta, \varphi$ . Далее, подставляя их в лапласиан, придем к выше выписанному выражению.

Таким образом, уравнение Шрёдингера для одноэлектронного атома с зарядом ядра  $Z$  в сферических координатах примет следующий вид:

$$\left[ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\Lambda}}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = \varepsilon \Psi(r, \theta, \varphi). \quad (4.16)$$

Для разделения переменных запишем волновую функцию как произведение радиальной функции на угловую функцию.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi).$$

Подставляя волновую функцию в виде произведения в уравнение (4.16), приходим к двум уравнениям:

$$\hat{\Lambda} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi); \quad (4.17)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\lambda}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] R(r) = \varepsilon R(r). \quad (4.18)$$

Заметим, что уравнение (4.17) не включает потенциал взаимодействия электрона с ядром, т.е. угловая часть  $Y(\theta, \varphi)$  не зависит от заряда ядра одноэлектронного атома и записывается одинаково для всех одноэлектронных атомов или ионов.

Оператор  $\hat{\Lambda} = -\hat{M}^2$ , где  $\hat{M}^2$  - оператор квадрата момента импульса (количества движения).

Под моментом импульса в механике понимают векторное произведение радиус-вектора  $\vec{r}$ , проведенного от некоторой избранной точки к частице, на импульс  $\vec{p}$ :

$$\hat{M} = [\vec{r} \vec{p}]. \quad (4.19)$$

Особое значение эта величина имеет для случая движения частицы в поле центральных сил, так как она является интегралом движения. Операторы проекций момента импульса на оси координат в соответствии с определениями векторного произведения и оператора импульса есть:

$$\begin{aligned} M_x &= p_x y - p_y z = i \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right); \\ M_y &= p_x z - p_z x = i \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right); \\ M_z &= p_y x - p_x y = i \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Оператор квадрата момента импульса записывается как:

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = \\ &= - \left\{ \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right\}. \end{aligned}$$

При переходе от декартовой системы координат к сферической получаем

$$M^2 = -\Lambda = -\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (4.21)$$

Решение уравнения на собственные значения для оператора  $\widehat{M}^2$  хорошо известны. Это так называемые шаровые (или сферические) функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , которые определяются двумя целыми числами  $l$  и  $m$ . При этом  $l$  может принимать любые целые значения от 0 до  $\infty$ , а  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

Собственные значения оператора  $\widehat{M}^2$  принимают значения  $l(l+1)$ , то есть:

$$\widehat{M}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.22)$$

$$\text{где } Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}.$$

Знаком  $|m|$  обозначено абсолютное значение числа  $m$ . Функции  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  называются присоединенными полиномами Лежандра и определяются как:

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{(d \cos \theta)^{|m|}} P_l(\cos \theta), \quad (4.23)$$

$$\text{где } P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos \theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l.$$

Выражения для шаровых функций с  $l=0, 1, 2$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}; \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}; \quad Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Вернемся к решению уравнения (4.18) для радиальной части волновой функции  $R(r)$ . С учетом условия (4.22), это уравнение перепишем в форме:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] R(r) = \varepsilon R(r), \quad (4.25)$$

где  $l$  принимает значения  $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . При решении этого уравнения необходимо отдельно рассмотреть два случая:

1.  $\varepsilon > 0$ , что соответствует непрерывному спектру энергий;
2.  $\varepsilon < 0$ , что соответствует дискретному спектру.

В первом случае сделаем следующие подстановки  $r = \frac{k}{2Z} x$  и  $\varepsilon = \frac{Z^2}{2k^2}$ . Тогда уравнение (4.25)

принимает вид

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial}{\partial x} + \left( \frac{1}{4} + \frac{k}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \right] R(x) = 0.$$

Для больших значений  $x$  это уравнение будет иметь асимптотический вид  $\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{4} R(x) = 0$ .

Решениями его будут функции  $R(x) = c \cdot \exp\left(\pm i \frac{x}{2}\right)$ .

Таким образом, для положительных значений  $\varepsilon$  существуют решения уравнения Шредингера, соответствующие непрерывному ряду собственных значений, отвечающих ионизации водородоподобного атома.

Для второго случая сделаем следующие подстановки  $r = \frac{n}{2Z}x$  и  $\varepsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}$ . Тогда уравнение

(4.25) принимает вид

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial}{\partial x} + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \right] R(x) = 0.$$

Будем искать решение этого уравнения в виде:  $R(x) = u(x)x^l \exp\left(-\frac{x}{2}\right)$ , причем функция  $u(x)$  должна удовлетворять дифференциальному уравнению:

$$x \frac{d^2 u}{dx^2} + (2l+2-x) \frac{du}{dx} + (n-l-1)u = 0.$$

Если положить  $\beta = 2l+1$  и  $\alpha = n+l(n \geq l+1)$ , то это уравнение совпадает с уравнением для присоединенных полиномов Лагерра, поэтому радиальные волновые функции должны иметь вид

$$R(x) = cx^l \exp\left(-\frac{x}{2}\right) L_{n+l}^{2l+1}(x), \text{ где } c - \text{нормирующий множитель, а } n \text{ и } l - \text{целые положительные числа.}$$

Таким образом, собственные значения энергии водородоподобного атома ( $\varepsilon_n$ ) будут зависеть только от значения введенного нами числа  $n$ , называемого главным квантовым числом, и будут определяться формулой:

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}, \text{ где } n=1,2,3,\dots,\infty, \quad (4.26)$$

а собственные функции  $R(r) \equiv R_{nl}(r)$  - от  $n$  и  $l$ . Если ввести новую переменную  $\sigma = \frac{Z}{n}r$  (для атома

водорода  $\sigma = \frac{r}{n}$ ), то выражения для функций  $R_{nl}(r)$  при  $n=1,2,3$ ;  $l=0,1,2$  будут следующими:

$$\begin{aligned} R_{1s} &= R_{10} = Z^{3/2} 2e^{-\sigma}; \\ R_{2s} &= R_{20} = Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\sigma\right) e^{-\sigma/2}; \\ R_{3s} &= R_{30} = Z^{3/2} \frac{1}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\sigma + \frac{2}{27}\sigma^2\right) e^{-\sigma/3}; \\ R_{2p} &= R_{21} = Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \sigma e^{-\sigma/2}; \\ R_{3p} &= R_{31} = Z^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \sigma \left(1 - \frac{1}{6}\sigma\right) e^{-\sigma/3}; \\ R_{3d} &= R_{32} = Z^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \sigma^2 e^{-\sigma/3}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Плотность вероятности нахождения электрона в точке с координатами  $(r, \theta, \varphi)$  определяется как:

$$\rho(r, \theta, \varphi) = \Psi^*(r, \theta, \varphi) \cdot \Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^*(r) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

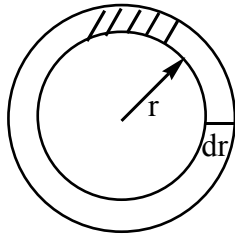
и вероятность найти электрон в объеме  $dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$  будет иметь вид:

$$dw = \rho(r, \theta, \varphi) dV. \quad (4.28)$$

Вероятность нахождения электрона в конечном объеме будет интегралом от вероятности  $dw$  по заданному элементу объема:

$$w_v = \oint_V \rho(r, \theta, \varphi) dV = \int_{r_1}^{r_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \rho(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (4.29)$$

Определим вероятность  $w(r)$  обнаружить электрон в шаровом слое толщины  $dr$  на расстоянии  $r$  от ядра.



Для этого проинтегрируем  $dw$  по переменным  $\theta$  и  $\varphi$ .

$$w(r) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Psi^*(r, \theta, \varphi) \Psi(r, \theta, \varphi) =$$

$$= R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr.$$

(4.30)

Таким образом, получаем функцию вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра, которую принято называть радиальной функцией распределения. На рисунках 4.1 и 4.2 приведены графики радиальных функций  $R_{nl}(r)$  и радиальных функций распределения электронного заряда для  $n = 1, 2$ ;  $l = 0, 1$ .

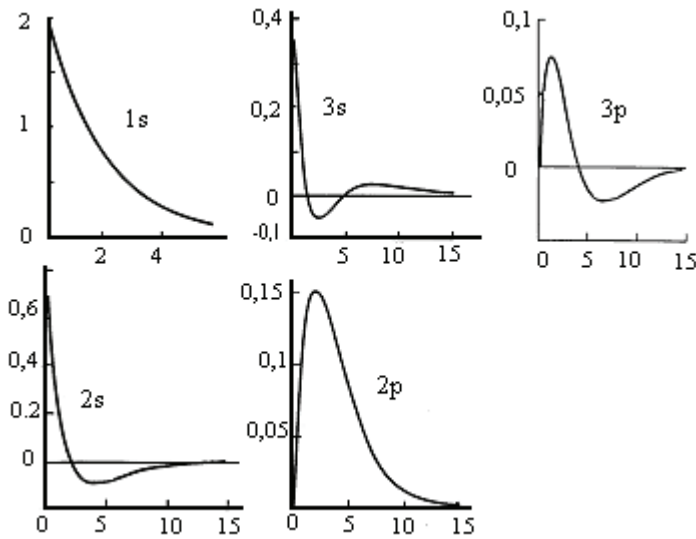


Рис.4.1 Графики радиальных функций  $R(r)$  атома водорода

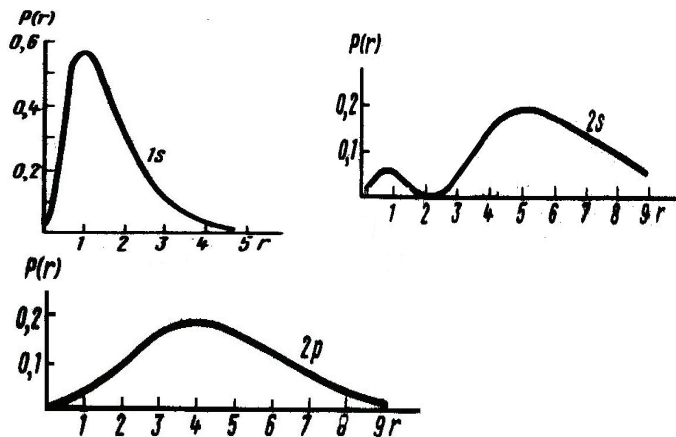


Рис.4.2. Графики радиальных функций распределения электронной плотности в атоме водорода.

В соответствии с выражением (4.26) для водородоподобного атома энергия уровня зависит только от значения главного квантового числа, так, что все функции с разными значениями  $l$  и  $m$  для заданного значения  $n$  относятся к одному и тому же энергетическому уровню, т.е. этот уровень

вырожден  $n$  раз по  $l$ , так как  $l$  меняется от 0 до  $n-1$  и  $2m+1$  раз для каждого значения  $m$  ( $m = -l \div +l$ ). Наличие вырождения по  $l$  и  $m$  позволяет перейти от комплексных функций  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = N \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$  к действительным, поскольку любая линейная комбинация вырожденных волновых функций также является собственной функцией гамильтониана. Рассмотрим случай  $l=1$ , где имеются три функции:

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta;$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot e^{i\varphi}; Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}, \quad (4.31)$$

из которых одна вещественная и две комплексные. Если вместо функций  $Y_{11}$  и  $Y_{1-1}$  перейти к линейным комбинациям  $\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1})$  и  $\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1})$ , записывая экспоненциальные части через синусы и косинусы переменной  $\varphi$  с помощью формулы Эйлера:  $e^{im\varphi} = \cos(m\varphi) + i \sin(m\varphi)$ , то новые функции, которые будем обозначать как  $P_x$ ,  $P_y$  и  $P_z$  запишутся следующим образом:

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi;$$

$$P_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi;$$

$$P_z = Y_{10} = \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta. \quad (4.32)$$

Соответственно, с учетом радиальной части волновые функции для  $l=1$  и главного квантового числа  $n$  запишутся как:

$$\Psi_x = R_n(r) \sin \theta \cos \varphi = \frac{R_n(r)}{r} (r \sin \theta \cos \varphi) = \frac{R(r)}{r} \cdot x;$$

$$\Psi_y = R_n(r) \sin \theta \sin \varphi = \frac{R_n(r)}{r} (r \sin \theta \sin \varphi) = \frac{R(r)}{r} \cdot y; \quad (4.33)$$

$$\Psi_z = R_n(r) \cos \theta = \frac{R_n(r)}{r} (r \cos \theta) = \frac{R(r)}{r} \cdot z.$$

Таким образом, три волновые функции вырожденного уровня  $l=1$  являются произведениями полинома  $\frac{R(r)}{r}$  на декартовы координаты  $x, y, z$ . Если нарисовать графики зависимости волновых функций  $\Psi_{nx}$ ,  $\Psi_{ny}$  и  $\Psi_{nz}$  от угла  $\theta$ , то они будут выглядеть следующим образом: орбиталь  $\Psi_{nz}$  имеет вид объемной косинусоиды, вытянутой вдоль оси  $Z$ , и знак функции определяется знаком  $\cos \theta$ . При этом  $\Psi_{nz}$  обращается в нуль при  $\theta = 90^\circ$ , т.е. плоскость  $xy$  является ее узловой плоскостью. Сечение  $\Psi_{nz}$  в плоскости  $zx$  (или  $zy$ ) имеет вид, изображенный на рисунке 4.3а. Аналогичные диаграммы для  $\Psi_{nx}$  и  $\Psi_{ny}$  представлены на рисунках 4.3б и 4.3с.

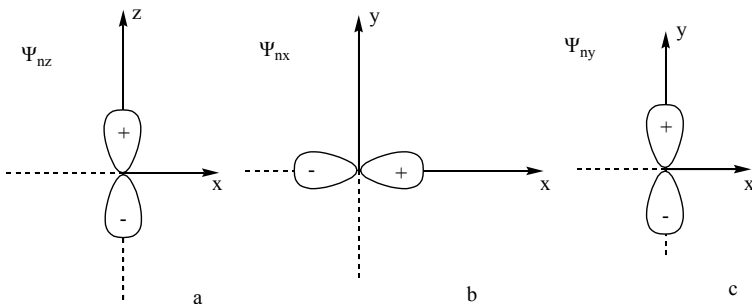


Рис.4.3 Сечения граничных поверхностей функций  $\Psi_{2px,y,z}$ .

Графическое представление волновой функции позволяет наглядно представить вероятность найти электрон в некоторой точке пространства, так как плотность вероятности определяется квадратом модуля функции -  $\Psi^* \Psi$ . Граничные поверхности волновых функций, т.е. поверхности, соединяющие точки одинаковых значений функций  $\Psi_{2px,y,z}$  в плоскостях  $xu$ ,  $xz$  и  $yz$  рисуют по аналогии с изображением высоты местности на географических картах. Например, контуры функции  $\Psi_{2pz}$  будут иметь следующий вид в плоскости  $xz$ :

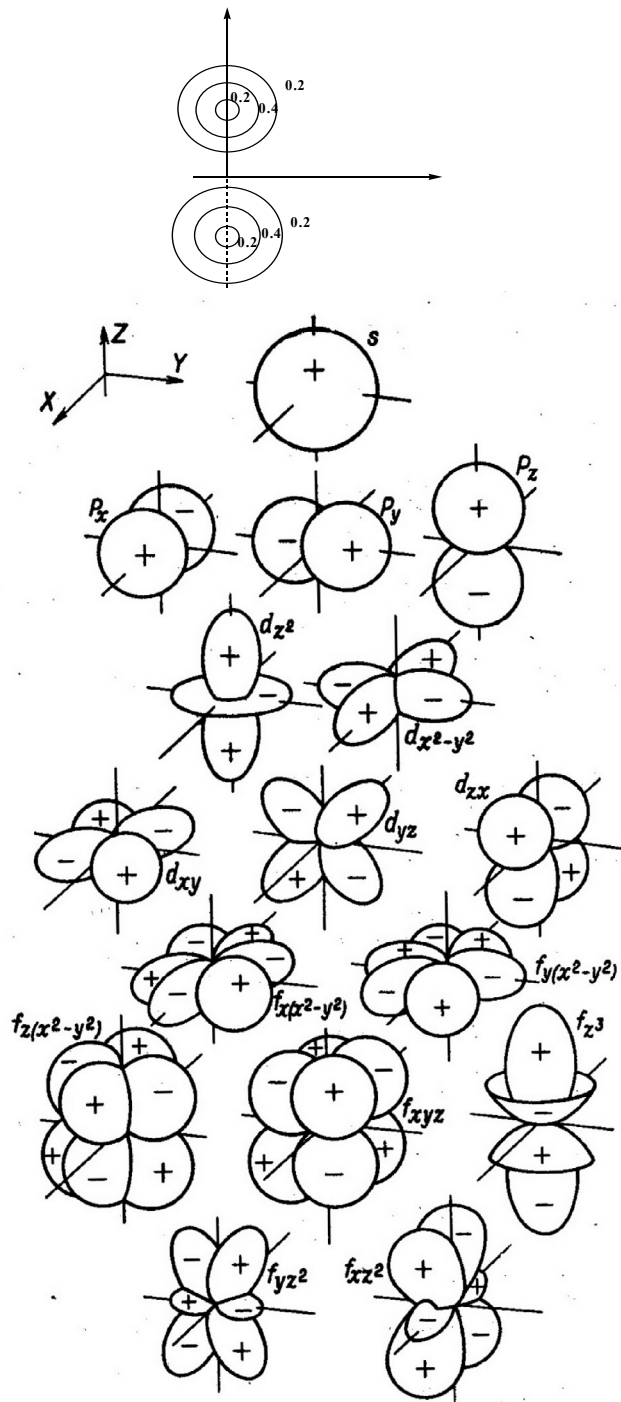


Рис.4.3. Граничные поверхности атомных орбиталей типов s, p, d и f.

### §5. Спин.

Предположение о наличии у электрона собственного механического момента (спина) впервые было введено в квантовую механику Гаудсмитом и Уленбеком в 1925 г. для объяснения экспериментальных результатов.

Прямым указанием на существование спина является опыт Штерна и Герлаха (1922 г.) по расщеплению пучка атомов серебра в магнитном поле, показавший, что атомы серебра имеют ненулевой магнитный момент в s-состоянии. Компоненты магнитного момента атома в направлении внешнего магнитного поля имеют дискретные значения, что можно объяснить, если предположить, что электрон обладает собственным механическим моментом (спином), который проявляет себя так, как если бы электрон был вращающимся твердым телом. Величина возможной проекции этого дополнительного момента равна  $\frac{\hbar}{2}$  (в атомных единицах  $\frac{1}{2}$ ). Соответствующий этому магнитный момент, который определяет энергию взаимодействия электрона с магнитным полем равен  $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$ .

При этом отношение магнитного момента к механическому вдвое больше для спина электрона, чем для орбитального движения.

Гипотеза спина электрона также позволяет объяснить мультиплетную структуру щелочных и щелочноземельных атомов, эффект Зеемана и т.д.

В квантовой механике вводится линейный самосопряженный векторный оператор спина  $\widehat{S}$  с компонентами  $S_x, S_y, S_z$ , для которых выполняются те же коммутационные соотношения, что и для компонент орбитального (углового) момента  $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ :

$$\begin{aligned} S_x S_y - S_y S_x &= iS_z; \\ S_y S_z - S_z S_y &= iS_x; \\ S_z S_x - S_x S_z &= iS_y. \end{aligned} \quad (5.1)$$

По аналогии с угловым моментом, спиновый момент электрона должен характеризоваться двумя величинами: абсолютным значением вектора спина  $|s|$  и проекцией этого вектора на какое-либо выбранное направление. Для определения абсолютного значения вводится оператор

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S} \cdot \widehat{S} = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2, \quad (5.2)$$

а в качестве проекции выбирают  $S_z$ .

Обычно в нерелятивистской квантовой механике вводят две спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$ , собственные для оператора  $S_z$  с собственными значениями  $+\frac{\hbar}{2}$  и  $-\frac{\hbar}{2}$  ( $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$  в атомных единицах). Так что

$$\begin{aligned} \widehat{S}_z \alpha(\sigma) &= \frac{1}{2} \alpha(\sigma); \\ \widehat{S}_z \beta(\sigma) &= -\frac{1}{2} \beta(\sigma). \end{aligned} \quad (5.3)$$

При этом, если ввести формально интегрирование по спиновой переменной, которая в случае электрона принимает два значения, то получим:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1, \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Вместо операторов  $S_x$  и  $S_y$  можно ввести два других оператора:

$$\widehat{S}^+ = (S_x + iS_y), \quad \widehat{S}^- = (S_x - iS_y). \quad (5.5)$$

Эти операторы называются операторами повышения и понижения, так как они, действуя на функцию с собственным значением  $S_z$  для оператора  $\widehat{S}_z$  дают собственную функцию  $\widehat{S}_z$  с собственным значением на единицу больше или меньше, соответственно.

$$\begin{aligned} \widehat{S}^+ |\beta\rangle &= |\alpha\rangle \quad \text{и} \quad \widehat{S}^+ |\alpha\rangle = 0; \\ \widehat{S}^- |\beta\rangle &= 0 \quad \text{и} \quad \widehat{S}^- |\alpha\rangle = |\beta\rangle. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Действительно, пусть оператор  $(S_x + iS_y)$  действует на спиновую функцию  $|\beta\rangle: (S_x + iS_y)|\beta\rangle$ .

Поддействуем на эту функцию оператором  $\widehat{S}_z$  и учтем коммутационные соотношения.

$$S_z S_x = iS_y + S_x S_z, \quad S_z S_y = -iS_x + S_y S_z;$$

$$S_z (S_x + iS_y)\beta = (S_z S_x + iS_z S_y)\beta = (iS_y + S_x S_z + S_x + iS_y S_z)\beta =$$

$$= \{(S_x + iS_y) + (S_x + iS_y)S_z\}\beta = (S_x + iS_y)(1 + S_z)\beta = \quad \text{Также можно показать, что}$$

$$= (S_x + iS_y)\left(1 - \frac{1}{2}\right)\beta = \frac{1}{2}(S_x + iS_y)\beta.$$

$$\text{Т.е. } (S_x + iS_y)\beta = \alpha, \quad (S_x + iS_y)\alpha = 0.$$

$$(S_x - iS_y)\alpha = \beta \quad \text{и} \quad (S_x - iS_y)\beta = 0.$$

В общем случае, если функция является собственной для оператора  $\widehat{S}_z$  с собственным значением  $m$ , то оператор  $(S_x + iS_y)$  переводит ее в собственную функцию  $\widehat{S}_z$  с собственным значением  $m+1$ , соответственно оператор  $(S_x - iS_y)$ , действуя на эту функцию, переводит ее в волновую функцию, собственную для  $\widehat{S}_z$  с собственным значением  $m-1$ . По этой причине эти операторы называют операторами повышения и понижения, соответственно.

Оператор  $\widehat{S}^2$  можно представить в более удобной форме, без  $S_x^2$  и  $S_y^2$ , используя операторы повышения и понижения -  $\widehat{S}^+$  и  $\widehat{S}^-$ . Для этого рассмотрим произведение операторов  $S^+ S^-$ :

$$(S_x + iS_y)(S_x - iS_y) = S_x^2 + S_y^2 + iS_y S_x - iS_x S_y =$$

$$S_x^2 + S_y^2 + i(-iS_z) = S_x^2 + S_y^2 + S_z.$$

С другой стороны,  $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ . Подставляя  $S_x^2 + S_y^2 = S^+ S^- - S_z$ , получаем:

$$S^2 = S^+ S^- + S_z^2 - S_z \quad \text{или} \quad S^2 = S^- S^+ + S_z^2 + S_z. \quad (5.7)$$

Для многоэлектронных систем вводится соответствующий набор операторов, отвечающих суммарному спину системы. Если у нас имеется система из  $N$  частиц, то операторы будут иметь вид:

$$\widehat{S}(1, 2, \dots, N) = \widehat{S}(1) + \widehat{S}(2) + \dots + \widehat{S}(N) \quad \text{и}$$

$$\widehat{S}_z(1 \dots N) = \widehat{S}_z(1) + \widehat{S}_z(2) + \dots + \widehat{S}_z(N);$$

$$\widehat{S}_x(1 \dots N) = \widehat{S}_x(1) + \widehat{S}_x(2) + \dots + \widehat{S}_x(N);$$

$$\widehat{S}_y(1 \dots N) = \widehat{S}_y(1) + \widehat{S}_y(2) + \dots + \widehat{S}_y(N).$$

$$S^+(1, 2, \dots, N) = S^+(1) + S^+(2) + \dots + S^+(N) \quad (5.8)$$

В общем случае можно показать, что операторы  $S^2 = \widehat{S} \cdot \widehat{S}$  и  $\widehat{S}_z$  коммутируют с гамильтонианом  $\widehat{H}$ , т.е. выполняется соотношение  $[\widehat{A}, \widehat{H}] = \widehat{A}\widehat{H} - \widehat{H}\widehat{A} = 0$ , где  $\widehat{A} = \widehat{S}_z, S^2$ .

Следовательно, волновая функция, собственная для  $\widehat{H}$ , должна быть также собственной функцией этих операторов.

Таким образом, наряду с тремя пространственными переменными электрона  $(x, y, z)$ , появляется еще одна переменная  $\sigma$ , определяющая спин электрона и принимающая дискретные значения  $+\frac{1}{2}$  и

$$-\frac{1}{2}.$$