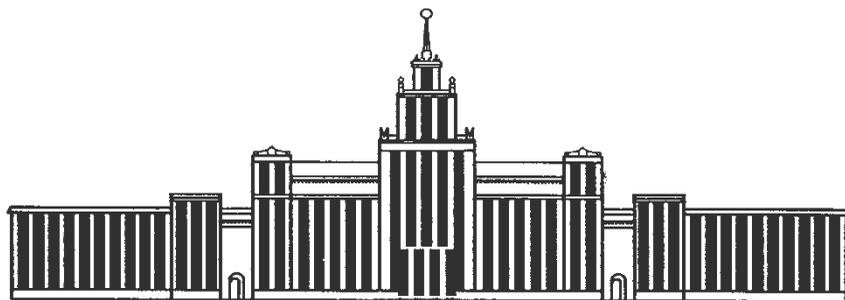

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

544(07)

Ш267

О.К. Шарутина

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ХИМИЮ

Задачи и упражнения

Учебное пособие

Челябинск

2015

Министерство образования и науки Российской
Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра «Аналитическая химия»

544(07)
Ш267

О.К. Шарутина

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ХИМИЮ

Задачи и упражнения

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2015

УДК 544.18(075.8)

*Одобрено учебно-
методической комиссией химического
факультета*

Рецензенты:

А. В. Гуцин, д.х.н., проф., декан химического факультета
ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный универси-
тет»

Е. С. Климов, д.х.н., проф., зав. кафедрой химии
ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный
технический университет»

Ш 267 Шарутина, О. К.

Введение в квантовую химию: задачи и упражнения: учеб-
ное пособие / О. К. Шарутина. – Челябинск: Издательский
центр ЮУрГУ, 2015. – 198 с.

В учебное пособие включены задачи и упражнения по ос-
новам квантовой механики и квантовой химии. В каждой
главе изложен в краткой форме теоретический материал с
расчетными формулами и уравнениями. Для типовых задач
приведены подробные решения. В пособии имеются прило-
жения справочного характера.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучаю-
щихся по направлению 020100.62 «Химия».

Учебное пособие подготовлено в соответствии с ФГОС
ВПО и способствует выработке следующих компетенций:
ОК-6, ПК-2, ПК-3.

УДК 544.18(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Введение в квантовую химию» представляет собой начальное введение в основной раздел современной теоретической химии.

Квантовая химия принадлежит к числу фундаментальных дисциплин, составляющих основу подготовки современного химика. Ее изучение необходимо для решения фундаментальных проблем химии – описания природы и характеристик химической связи, предсказания реакционной способности, химических и физических свойств веществ, а также круга связанных с ними технологических вопросов.

Целью настоящего пособия является подготовка высококвалифицированного специалиста химика, способного глубоко понимать теорию строения атомов и молекул, природу химической связи, теорию реакционной способности. Решение задач позволяет лучше усвоить теоретический материал, способствует развитию творческого мышления, а умение решать задачи является одним из основных показателей успешного усвоения дисциплины.

Основные задачи пособия: ознакомить студентов с основными понятиями, методами и законами квантовой механики, продемонстрировать возможность их применения в решении проблем современной химии, сформировать у студентов представления о современных квантово-химических расчетах.

Квантовая химия сформировалась на стыке теоретической физики, прикладной вычислительной математики и химии. Поэтому квантовая химия тесно связана и опирается на такие ранее изученные дисциплины, как физика, информатика, математика, неорганическая химия. Квантовая химия дает теоретический базис для более глубокого понимания свойств органических соединений, особенно сопряженных систем, поскольку именно теория сопряженных соеди-

нений в настоящее время является наиболее разработанной областью квантовой химии.

Дипломированный специалист должен понимать основы квантовой теории как теоретического фундамента современной химии, преимущества квантовой теории по сравнению с классической в решении проблем современной химии. Специалист-химик должен знать квантово-механическую теорию строения атомов и молекул, возможности применения квантово-механических расчетов в химии. Выпускник должен уметь решать расчетные задачи, использовать квантово-механические подходы для объяснения природы химической связи в молекулах различных классов соединений, а также интерпретировать или предсказывать их свойства и реакционную способность.

В предлагаемом учебном пособии содержится около 200 задач. Отобранный материал включает обширный круг вопросов – от начал и постулатов квантовой теории до реакционной способности молекул. В начале каждой главы в краткой форме изложен теоретический материал с математическими уравнениями, которые необходимо использовать при решении задач. Задачи имеют разный уровень сложности. В пособии приведены подробные решения некоторых типовых задач и ответы ко всем заданиям. Предлагаемые задачи предназначены как для самостоятельного изучения, так и для обсуждения на аудиторных занятиях. Для удобства в конце пособия помещены приложения справочного характера, а также список литературы, рекомендуемый к изучению.

Глава 1

КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ИЗЛУЧЕНИЯ И МИКРОЧАСТИЦ

Теоретические вопросы

1. Уравнение Планка. Кванты. Фотонь.
2. Фотозффект (законы Столетова и уравнение Эйнштейна). Фотозэлектронная спектроскопия.
3. Эфффект Комптона.
4. Спектр атома водорода. Уравнения Бальмера и Ридберга.
5. Теория строения атома Н. Бора. Расчет скорости движения, энергии и радиуса орбиты электрона.
6. Уравнение Луи де Бройля. Волновые свойства микрочастиц.
7. Принцип неопределенности Гейзенберга.

1. Уравнение Планка. Кванты. Фотонь

В конце XIX-начале XX вв. физиками были проведены эксперименты, результаты которых полностью отличались от прогнозов классической физики. Так, серьезный удар по позициям классической физики нанесли исследования излучения абсолютно черного тела.

Тепловое излучение является одними из видов электромагнитных волн – волн с длиной волны, меньше чем у видимого света, и, следовательно, невысокой энергией. Для исследования теплового излучения была использована модель, которая получила название «абсолютно черное тело». Особенностью этого объекта является то, что его поглощательная способность равна единице (он поглощает весь падающий на него свет). С другой стороны, никакая поверхность не может излучать сильнее, чем абсолютно черное тело. Таким образом, абсолютно черное тело –

наиболее эффективный и поглотитель и излучатель энергии. Установлено, что энергия излучения от абсолютно черного тела распределяется по непрерывному спектру, при этом положение максимума излучения зависит от температуры тела. По мере того как возрастает температура, энергия увеличивается и максимум излучения смещается в коротковолновую область спектра.

Результатом применения идей классической физики к излучению абсолютно черного тела явился закон Релея-Джинса. Распределение Релея-Джинса не имеет максимума и не отвечает экспериментально полученным кривым.

Выход из создавшейся ситуации был найден Максом Планком (1899), который предположил, что положение о существовании у системы произвольного значения энергии, как следует из классической физики, ошибочно.

Гипотеза Планка состояла в следующем: любая система, способная к лучеиспусканию, должна обладать рядом энергетических состояний. Излучение может происходить тогда, когда система переходит из одного энергетического состояния в другое, т. е. излучение может быть возбуждено только дискретными порциями. Излучение любой фиксированной частоты не может обладать сколь угодно малой энергией. Существует минимальное количество энергии, которое излучает (поглощает) система в одном акте. Эта порция энергии была названа *квант*. Как показал Планк, квант равен:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка, фундаментальная константа, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, ν – частота излучения. Физический смысл постоянной Планка – мельчайшая порция энергии, которую может испустить система в одном акте излучения. Постоянная Планка позволяет судить о вели-

чине квантов, как число Авогадро позволяет судить о размере атомов.

Промежуточных энергетических состояний не существует, поэтому система может излучать энергию $2 h\nu$, но не может, например, $1,3 h\nu$.

Предположение Планка было ясным и простым, но противоречило классической физике: излучение энергии – процесс волновой, поэтому она должна передаваться непрерывно, а не порциями. Это, как казалось, неустрашимое противоречие Планк признавал как никто другой. 20 лет спустя он писал, что признание реальности квантов было равносильно для него нарушению непрерывности всех причинных связей в природе, а свою гипотезу он назвал «актом отчаяния». Тем не менее, этот «акт отчаяния» стал наиболее революционной и результативной гипотезой XX века и способствовал развитию квантовой теории.

Используя предположение о дискретном излучении энергии, Планк получил уравнение для монохроматической лучеиспускательной способности абсолютно черного тела. В то время как на основании классических концепций невозможно было объяснить экспериментальные данные распределения энергии излучения абсолютно черного тела во всей области спектра, квантовая гипотеза Планка успешно разрешила эту задачу. Теоретическая кривая Планка в точности совпадала с кривой, построенной на основании экспериментальных данных.

А. Эйнштейн (1905) выдвинул предположение, что электромагнитное излучение не только испускается, но и распространяется в пространстве порциями, т. е. состоит из частиц, называемых в настоящее время *фотонами* (название «фотон» придумал в 1926 г. Дж. Льюис). Энергия системы может быть выражена через корпускулярные характеристики, такие, как масса и скорость. В теории относительности

энергия частицы, обладающей массой m , определяется по уравнению Эйнштейна

$$E = mc^2,$$

где c – скорость света.

Объединить соотношения Эйнштейна и Планка – простая арифметическая задача:

$$h\nu = mc^2.$$

Корпускулярная модель света качественно связывает энергию светового кванта с его частотой или длиной волны. Световые волны, как правило, описывают в терминах либо частоты ν (число электромагнитных волн в секунду), либо длины волны λ , которые связаны между собой через скорость света c :

$$c = \lambda\nu \text{ или } \nu = c/\lambda.$$

Отсюда:

$$mc^2 = hc/\lambda \text{ или}$$

$$\lambda = h/mc, \tag{1.2}$$

где mc – импульс кванта света (фотона), m – его динамическая масса.

Таким образом, полученное уравнение отражает двойственную природу света или его корпускулярно-волновой дуализм.

Задача. Рассчитайте энергию фотона и энергию моля фотонов, если его длина волны равна 500 нм. Каков момент этого фотона? С какой скоростью будет двигаться покоящийся атом водорода, если фотон столкнется с ним и будет поглощен?

Решение. Для нахождения энергии фотона воспользуемся уравнением (1.1), в котором произведем замену $\nu = c/\lambda$:

$$E_1 = h\nu = hc/\lambda = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}) / (5 \cdot 10^{-7} \text{ м}) = 3,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Энергия моля фотонов равна:

$$E_{\text{моль}} = E_1 \cdot N_A = (3,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 2,40 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 240 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для расчета момента фотона используем уравнение (1.2):

$$mc = h/\lambda = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) / (5 \cdot 10^{-7} \text{ м}) = 1,33 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

При взаимодействии фотона с атомом водорода выполняется закон сохранения импульса:

$$mc = m_{(\text{H})}v_{(\text{H})},$$

откуда

$$v_{(\text{H})} = mc/m_{(\text{H})} = 1,33 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1} / 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 0,80 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ. Энергия одного фотона равна $E_1 = 3,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; энергия моля фотонов составляет $E_{\text{моль}} = 240 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; момент или импульс фотона равен $mc = 1,33 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; скорость движения атома водорода после столкновения с фотоном составит $v_{\text{H}} = 0,80 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

2. *Фотоэффект (законы Столетова и уравнение Эйнштейна). Фотозлектронная спектроскопия*

Явление *фотоэффекта* (Герц, 1887) состоит в том, что металлы (или полупроводники) при действии на них света

испускают электроны. Свойства фотоэлектрического эффекта отличаются от ожидаемых на основании классической теории. Так, ни один электрон не испускается, независимо от интенсивности света, пока частота не превысит пороговое значение (*красная граница фотоэффекта*), характерное для каждого металла. Кинетическая энергия испускаемых электронов прямо пропорциональна частоте падающего света и не зависит от интенсивности падающего излучения. Однако интенсивность излучения определяет количество выбитых электронов. Даже при низких интенсивностях света электроны начинают испускаться сразу же после того, как частота превысит пороговое значение.

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что фотоэффект получает простое истолкование, если рассматривать свет как поток частиц – фотонов. Фотоэффект есть результат столкновения электрона с частицей – фотоном, несущей достаточное количество энергии, чтобы выбить его из металла. Чем больше фотонов (больше интенсивность излучения), тем больше электронов выбивается с поверхности металла. Если энергия одного фотона определяется величиной $h\nu$, то закон сохранения энергии требует, чтобы кинетическая энергия выбиваемых электронов подчинялась соотношению:

$$\frac{m_e v^2}{2} = h\nu - A, \quad (1.3)$$

где A – работа выхода электрона, значение которой зависит от природы металла, m_e – масса электрона, v – скорость выбитого электрона.

Если $h\nu$ меньше A , то фотоиспускание электронов происходить не будет: это объясняет существование пороговой частоты (красной границы фотоэффекта).

Поскольку для данного металла A – величина постоянная, скорость электронов зависит только от частоты падающего излучения.

Фотоэлектрический эффект лежит в основе спектрального метода, носящего название *фотоэлектронная спектроскопия*. Информация об относительном расположении орбиталей в молекуле может быть получена измерением количества энергии, необходимого для удаления электрона с некоторой орбитали. Эта энергия является *потенциалом ионизации* молекулы. Метод измерения основан на выражении, подобном уравнению для фотоэффекта (1.3). Если фотон с частотой ν соударяется с одной молекулой, а не с поверхностью металла, то кинетическая энергия выбиваемого электрона определяется выражением такого же типа:

$$h\nu = \frac{m_e v^2}{2} + I_i, \quad (1.4)$$

где работа выхода A заменена на I_i – потенциал ионизации электрона. Индексом i обозначается орбиталь, занятая этим электроном в неионизированной молекуле. Если падающий свет состоит из одной частоты, то выбиваемые электроны будут иметь разную кинетическую энергию, зависящую от занимаемой ими орбитали. Следовательно, измеряя эту кинетическую энергию и зная ν , можно определить потенциалы ионизации. Выбиваемые электроны называются *фотоэлектронами*.

Задача. При использовании света с длиной волны 58,34 нм было найдено, что из молекулы азота выбиваются электроны с кинетической энергией *а)* 5,63 эВ и *б)* 4,53 эВ. Каковы энергии связывания этих электронов в молекуле?

Решение. Используем уравнение (1.4).

Величина

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

называется *волновым числом*, оно равно числу волн, укладываемых на 1 см.

Свет с длиной волны $\lambda = 58,34$ нм соответствует волновому числу

$$1/\lambda = 1/58,43 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 1,712 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}.$$

Поскольку $1 \text{ эВ} = 8065 \text{ см}^{-1}$ (см. Приложение I), то энергия фотона равна

$$E_{\text{ф}} = (1 \text{ эВ}) \cdot (1,712 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}) / 8065 \text{ см}^{-1} = 21,22 \text{ эВ}.$$

Тогда из уравнения (1.4), получаем:

$$\begin{aligned} \text{а) } 21,22 \text{ эВ} &= 5,63 \text{ эВ} + I_i & \text{или } I_i &= 15,59 \text{ эВ}; \\ \text{б) } 21,22 \text{ эВ} &= 4,53 \text{ эВ} + I_i & \text{или } I_i &= 16,69 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Ответ. Энергии связывания равны:

$$\text{а) } -15,59 \text{ эВ; б) } -16,69 \text{ эВ}.$$

3. Эффект Комптона

Эффект Комптона (Комптон, 1923) заключается в том, что при взаимодействии рентгеновских лучей с различными веществами длина волны рассеянного излучения оказывается больше, чем первоначальная длина волны. При этом изменение длины волны $\Delta\lambda$ не зависит от природы вещества и от длины волны первоначального излучения, а однозначно определяется величиной угла φ между направлениями рассеянного и первоначального излучений. Если исходить из представлений классической теории, кажется странным, что

для определенного угла рассеяния наблюдается только одно значение сдвига длины волны, и этот результат наталкивает на мысль о процессе упругого столкновения. Уравнение, точно описывающее эффект Комптона, можно вывести, если рассматривать взаимодействие фотона с электроном как упругое столкновение двух частиц, при котором сохраняются законы сохранения энергии и импульса:

$$\Delta\lambda = 2 \frac{h}{m_e c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (1.5)$$

или

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \varphi), \quad (1.6)$$

где m_e и c – масса электрона и скорость света соответственно.

Величина $h/m_e c$ называется комптоновской длиной волны электрона; ее численное значение $0,024 \text{ \AA}$. Поэтому даже при рассеянии света назад ($\varphi = 180^\circ$) сдвиг длины волны составляет только $4,8 \text{ пм}$. Малость этой величины свидетельствует о том, что для наблюдения эффекта Комптона необходимо использовать рентгеновские или γ -лучи, так как только тогда сдвиг составляет значительную часть длины волны и его легче зарегистрировать.

4. Спектр атома водорода. Уравнения Бальмера и Ридберга

При электрическом разряде в водороде его молекулы диссоциируют, а атомы испускают свет с серией частот. Первый важный вклад в объяснение этого наблюдения сделал Бальмер, который указал, что длина волны в видимой области (ряд линий, называемых *серией Бальмера*) удовлетворяет выражению

$$\lambda = \lambda_0 \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

где λ_0 – постоянная, равная 3646 Å, m – целое число, которое может принимать только значения 3, 4, 5, ..., ∞ .

Когда были обнаружены линии в ультрафиолетовой (*серия Лаймана*) и инфракрасной (*серия Пашена*) областях, уравнение Бальмера приобрело другую форму (*уравнение Ридберга*)

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.7)$$

где R – *постоянная Ридберга*, равная $109677,581 \text{ см}^{-1}$, $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ и $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$.

Задача. Спектральные линии серии Лаймана в эмиссионном спектре атомарного водорода возникают при переходе электрона из любых возбужденных состояний на уровень с $n_1 = 1$. Вычислите квантовое число n_2 возбужденного состояния электрона, при возврате из которого возникает линия с волновым числом $97492,208 \text{ см}^{-1}$.

Решение. Для решения задачи используем уравнение Ридберга (1.7):

$$97492,208 \text{ см}^{-1} = 109677,581 \text{ см}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Откуда находим:

$$\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{97492,208 \text{ см}^{-1}}{109677,581 \text{ см}^{-1}} = 0,889.$$

$$\frac{1}{n_2^2} = 1 - 0,889 = 0,111,$$
$$n_2^2 = \frac{1}{0,111} \cong 9$$

или

$$n_2 = 3.$$

Ответ. Квантовое число возбужденного состояния электрона $n_2 = 3$.

5. Теория строения атома Н. Бора. Расчет скорости движения, энергии и радиуса орбиты электрона

Модель атома, предложенная Резерфордом на основе экспериментальных данных, оказалась несостоятельной по целому ряду причин. Парадокс заключался в том, что согласно классической электромагнитной теории движущийся с ускорением электрический заряд (согласно Резерфорду, электрон движется по орбите вокруг ядра) должен излучать энергию с непрерывным спектром. В действительности атомные спектры имеют линейчатую структуру. С другой стороны, непрерывно излучающий энергию электрон должен по спирали приближаться к ядру и, в конце концов, упасть на него. По этой причине атом не может быть устойчивой системой, а это не так.

Н. Бор (1913) смог преодолеть эти противоречия, применив квантовую концепцию дискретных энергетических уровней. Он предположил, что движение электрона в атоме ограничено индивидуальной устойчивой (стационарной) орбитой и до тех пор, пока электрон находится на этой орбите, он не излучает энергии. Используя квантовый принцип о том, что система излучает энергию только при переходе из одного энергетического состояния в другое, Бор постулировал: когда электрон совершает переход с одной стационарной орбиты на другую, он излучает (или поглощает)

квант энергии, равный разности энергий этих состояний. Далее Бор постулировал, что стационарные орбиты являются круговыми с радиусом, удовлетворяющим квантовому условию о кратности момента количества движения электрона p величине $h/2\pi$:

$$p = mvr = nh/2\pi, \quad (1.8)$$

где n – положительное целое число, h – постоянная Планка, m и v – масса и скорость электрона, r – радиус орбиты.

Исходя из предложенных им постулатов и законов классической физики, Бор вывел формулы для расчета скорости, радиуса орбиты и энергии электрона в атоме водорода. Кроме того, путем простых теоретических расчетов Бор получил хорошо известное эмпирическое соотношение между частотами линий, наблюдавшееся в спектре водорода, предложенное ранее Ридбергером.

Для количественного расчета одноэлектронной системы было принято, что сила притяжения между электроном и ядром есть результат электростатического взаимодействия по закону Кулона:

$$F = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (1.9)$$

где Z – заряд ядра, r – радиус электронной орбиты.

При движении электрона вокруг ядра электростатическая сила притяжения должна быть центростремительной. Это приводит к уравнению:

$$F = ma = \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (1.10)$$

Из уравнения (1.10) получаем:

$$r = \frac{Ze^2}{mv^2}. \quad (1.11)$$

Из уравнения (1.8) следует, что

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}. \quad (1.12)$$

Подставив значение v из уравнения (1.12) в уравнение (1.11), получим выражение для расчета радиуса электронной орбиты:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}, \quad (1.13)$$

где m – масса электрона; e – заряд электрона; Z – заряд ядра, для водорода $Z = 1$; h – постоянная Планка; n – целое число, равное 1,2,3....

Скорость движения электрона вычисляется по формуле:

$$v = \frac{2\pi Z e^2}{nh}. \quad (1.14)$$

Общая энергия электрона складывается из его кинетической и потенциальной энергий. Если за нулевое значение потенциальной энергии принять энергию электрона, находящегося в покое на бесконечном расстоянии от ядра, то его потенциальная энергия по отношению к ядру на любом расстоянии r от ядра будет равна:

$$E_{\text{п}} = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (1.15)$$

Используя (1.10), получим, что кинетическая энергия составляет:

$$E_{\text{к}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{2r}. \quad (1.16)$$

Общая энергия электрона равна:

$$E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (1.17)$$

Подставляя значение r из уравнения (1.13) в уравнение (1.17), получим выражение для энергии электрона в n -квантовом состоянии:

$$E_n = -\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}. \quad (1.18)$$

Выражения 1.9 – 1.18 используются при расчетах в системе СГС (см. Приложение I).

В системе СИ закон Кулона запишется в виде:

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^2}, \quad (1.19)$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ – проницаемость вакуума.

При решении задач в системе СИ используют формулы:

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m Z e^2}, \quad (1.20)$$

$$v = \frac{Ze^2}{2 \varepsilon_0 n h}, \quad (1.21)$$

$$E_n = - \frac{mZ^2 e^4}{8 \varepsilon_0^2 n^2 h^2}. \quad (1.22)$$

Задача. Вычислите энергию ионизации атома водорода (I). Выразите энергию ионизации в электрон-вольтах.

Решение. По определению энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва наименее прочно удерживаемого электрона от изолированного атома в основном состоянии в газовой фазе. Она равна разности между энергией уровня, на котором находится электрон и энергией уровня с $n = \infty$.

Для решения задачи воспользуемся определением энергии ионизации и уравнением (1.18):

$$\begin{aligned} I = E_\infty - E_0 &= \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_\infty^2} \right) = \\ &= \frac{2 \cdot 3,14^2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot (4,8 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.})^4}{(6,63 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с})^2} (1 - 0) \\ &= 2,18 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 13,6 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Ответ. Энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эВ.

6. Уравнение Луи де Бройля. Волновые свойства микрочастиц

Луи де Бройль (1924) высказал гипотезу о том, что установленный ранее для фотонов корпускулярно-волновой дуализм присущ всем частицам – электронам, протонам, ато-

мам и т. д., причем количественные соотношения между волновыми и корпускулярными свойствами частиц те же, что для фотонов. Соотношение де Бройля устанавливает соответствие между движением частицы и распространением некоей волны, таким образом, что

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.23)$$

где λ - длина волны, h – постоянная Планка, m и v масса и скорость частицы соответственно. Этим соотношением утверждается корпускулярно-волновой дуализм любых материальных частиц.

Задача. Определите длину волны (в см) молекулы водорода, движущейся со скоростью $1600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Решение. Воспользуемся уравнением де Бройля (1.23). Выразим массу молекулы водорода в кг:

$$m(\text{H}_2) = 2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 3,34 \cdot 10^{-27} \text{ кг},$$

тогда

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{3,34 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 1600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Комментарий. Длина волны молекулы водорода имеет один порядок с размерами атомов. Поэтому волновые свойства молекулы водорода могут быть обнаружены с помощью естественной дифракционной решетки, например, на кристаллах.

Ответ. Длина волны де Бройля молекулы водорода равна $1,24 \cdot 10^{-8}$ см.

7. Принцип неопределенности Гейзенберга

В. Гейзенберг (1926) объяснил кажущуюся двойственную природу микрочастиц, предложив принцип неопределенности: существуют пары наблюдаемых величин, которым невозможно одновременно приписать точные значения. Если для одной такой наблюдаемой величины удастся получить более точное значение, значение второй из них становится менее определенным.

Произведение неопределенностей двух одновременных измерений не может быть меньше, чем малая, но отличная от нуля величина порядка \hbar . Наиболее известным примером действия принципа неопределенности является неопределенность, присущая результатам одновременного определения координат частицы вдоль некоторой оси x и проекции ее импульса на ту же ось p_x . Если мы сможем определить положение частицы с точностью δx (δx – среднеквадратичное отклонение положения частицы от некоторой точки), то принцип неопределенности требует, чтобы величина p_x была неопределенной в интервале δp_x , при этом

$$\delta x \cdot \delta p_x \geq 1/2\hbar. \quad (1.24)$$

Таким образом, невозможно в любой данный момент времени определить и положение в пространстве, и импульс электрона, т. е. нельзя одновременно измерить с любой желаемой степенью точности такие физические величины, которые позволяют установить, является ли электрон частицей или волной. Согласно принципу неопределенности движение электрона в атоме нельзя описывать в терминах классической механики как движение по определенной траектории со строго определенным импульсом. Имеет смысл говорить только о некоторой вероятности пребывания электрона в данной фиксированной точке пространства. Эта вероятность всегда меньше 1. Вместо траектории движения

получается некоторая область, в каждой точке которой с определенной вероятностью может находиться частица. Поэтому при описании поведения микрочастиц не пользуются понятием скорости или ускорения, т. к. они тесно связаны с понятием траектории. Нет смысла сохранять понятие силы, т. к. нет определенной точки приложения этой силы.

Соотношение неопределенности для энергии и времени зависит от того, происходит ли эволюция системы за характерное время τ . Если эволюция происходит, то уровни энергии системы могут быть определены лишь с точностью δE , определяемой условием

$$\delta E \cdot \tau \geq 1/2\hbar. \quad (1.25)$$

Для стационарных состояний энергия может быть определена с любой наперед заданной точностью.

Действие принципа неопределенности проявляется во всем устройстве окружающего нас мира. Принцип неопределенности отражает фундаментальный закон природы.

Задача. Электрон ускоряется разностью потенциалов $1,00 \pm 0,01$ кВ. Какова неопределенность положения электрона вдоль пути его движения?

Решение. Пусть x – направление движения. Для нахождения δx воспользуемся соотношением (1.24).

Неопределенность момента может быть рассчитана из уравнения $\delta p_x = m_e \cdot \delta v_x$, а неопределенность скорости – из интервала разности потенциалов с использованием зависимости:

$$eU = \frac{m_e v_x^2}{2},$$

откуда

$$v_x = \sqrt{2eU/m_e}.$$

Для разности потенциалов в 0,99 кВ = 990 В:

$$v_x = \sqrt{\frac{2 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \cdot 990 \text{ В}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}}} = 1,866 \cdot 10^7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким же образом для разности потенциалов в 1,01 кВ = 1010 В получаем:

$$v_x = 1,885 \cdot 10^7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Откуда

$$\delta v_x = (1,885 - 1,866) \cdot 10^7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 0,019 \cdot 10^7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Это означает, что

$$\delta p_x = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1,9 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 1,73 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из принципа неопределенности следует

$$\begin{aligned} \delta x &\geq \hbar / 2 \delta p_x = \\ &= 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} / 2 \cdot 1,73 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1} = 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3,05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Ответ. Неопределенность положения электрона вдоль пути движения $\delta x = 3,05 \text{ \AA}$.

Задачи

1.1. Вычислите энергию фотона, если ему соответствует длина волны 6000 \AA .

1.2. Вычислите энергию фотона, если ему соответствует длина волны 5000 \AA . Каков импульс этого фотона и его динамическая масса?

1.3. Какова энергия фотона в пучке света, соответствующего микроволновой области спектра ($1/\lambda = 1 \text{ см}^{-1}$), инфракрасной ($1/\lambda = 500 \text{ см}^{-1}$), видимой ($\lambda \sim 500 \text{ нм}$) и ультрафиолетовой ($\lambda = 300 \text{ нм}$) областям спектра и диапазону γ -лучей ($\lambda = 10^{-11} \text{ м}$)?

1.4. Сколько фотонов излучает за импульс с энергией 1 мДж азотный газовый лазер с длиной волны 337 нм ?

1.5. Рассчитайте величину кванта, участвующего в возбуждении: а) электронного движения с периодом 10^{-15} с ; б) молекулярного колебания с периодом 10^{-14} с ; в) колебания маятника с периодом 1 с . Выразите результаты в кДж/моль.

1.6. Рассчитайте энергию фотона и энергию моля фотонов, если его длина волны равна: а) 600 нм , б) 550 нм , в) 400 нм , г) 200 нм , д) 150 пм , е) 1 см . Каковы импульсы этих фотонов? С какой скоростью будет двигаться покоящийся атом водорода, если фотон столкнется с ним и будет поглощен?

1.7. Какова минимальная частота света, с помощью которого можно разорвать молекулярную связь с энергией $100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$? Каков импульс фотона, имеющего данную частоту?

1.8. Работа выхода для цезия равна $2,14 \text{ эВ}$. Каковы кинетическая энергия и скорость электронов, испускаемых при облучении металла светом с длиной волны: а) 700 нм ; б) 300 нм ?

1.9. При длине волны падающего света 625 нм кинетическая энергия выбитых электронов равна 0,2 эВ; при 416 нм – 1,2 эВ; при 312 нм – 2,2 эВ. Рассчитайте работу выхода такого металла.

1.10. Свет с длиной волны 750, 500 и 200 нм падает на поверхность одного из следующих металлов: Na (2,3 эВ), K (2,2 эВ), Cs (2,1 эВ), W (4,5 эВ); числа в скобках обозначают работы выхода для соответствующего металла. Какой должна быть кинетическая энергия испускаемого электрона в тех случаях, когда такое испускание возможно?

1.11. Рентгеновский фотон с длиной волны 150 пм проскакивает во внутреннюю часть атома и выбивает электрон. Скорость электрона составила $2,14 \cdot 10^7$ м·с⁻¹. Как прочно был связан электрон в атоме?

1.12. Насколько изменится длина волны излучения, если оно рассеивается на: а) свободном электроне и б) свободном протоне и регистрируется под углом 90° к начальному пути движения кванта?

1.13. Сколько квантов инфракрасного света с длиной волны 10 микрон необходимо, чтобы вскипятить 1 моль воды, находящейся при температуре 0 °С? Ответ выразите в молях.

1.14. Каковы частота и длина волны фотона, если электрон в атоме водорода переходит с третьего энергетического уровня на первый?

1.15. Спектральная линия водорода с длиной волны 3646 Å возникает при переходе электрона с одного из высших энергетических уровней на второй энергетический уровень.

Каков порядковый номер n этого высшего энергетического уровня?

1.16. В модели Бора для атома водорода вычислите радиус и скорость электрона на шестой боровской орбите. Какие значения имеют эти величины для катиона Be^{3+} ?

1.17. Серия Лаймана в спектре атома водорода наблюдается в УФ-области и возникает при переходе электрона с вышележащих энергетических уровней на первый. Предскажите длины волн первых четырех переходов в серии Лаймана.

1.18. Серия линий в спектре атома водорода лежит при длинах волн 656,46; 486,27; 434,17 и 410,29 нм. Какова длина волны следующей линии в этой серии?

1.19. Вычислите энергию ионизации атома водорода (ответ выразите в электронвольтах).

1.20. Определите энергию основного состояния иона Li^{2+} .

1.21. Спектральные линии серии Лаймана в эмиссионном спектре атомарного водорода возникают при переходе электрона из любых возбужденных состояний на уровень с $n_1 = 1$. Вычислите квантовое число n_2 возбужденного состояния электрона, при возврате из которого возникает линия с длиной волны 95,01 нм.

1.22. Вычислите радиус, скорость и энергию электрона на пятой боровской орбите в ионе Li^{2+} .

1.23. Определите длину волны (в см): а) молекулы водорода, движущейся со скоростью $1600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; б) винтовочной пули массой 20 г, летящей со скоростью $1500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Какова

возможность обнаружения волновых свойств этих объектов в настоящее время?

1.24. Вычислите длину волны де Бройля для следующих объектов: а) электрона, ускоренного из состояния покоя электрическим потенциалом 10 В, 1 кВ, 100 кВ; б) протона, летящего со скоростью $1 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$, $1000 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$; в) частицы массой 1 г, движущейся со скоростью $100 \text{ км} \cdot \text{ч}^{-1}$; г) автомашины массой 1,5 т, движущейся со скоростью $50 \text{ км} \cdot \text{ч}^{-1}$. Какой из этих объектов демонстрирует резко выраженное квантово-механическое поведение?

1.25. Пользуясь уравнением де Бройля, определите длину волны в нм каждого из перечисленных ниже объектов: а) электрона, движущегося со скоростью, равной 90 % скорости света; б) космического корабля массой 3 т, движущегося со скоростью $35000 \text{ км} \cdot \text{ч}^{-1}$; в) локомотива массой 30000 т, движущегося со скоростью $120 \text{ км} \cdot \text{ч}^{-1}$.

1.26. Масса Земли $5 \cdot 10^{24}$ кг, скорость движения Земли вокруг Солнца примерно равна $3 \cdot 10^4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте длину волны Земли.

1.27. Электрон ускоряется разностью потенциалов $2,00 \pm 0,01$ кВ. Какова неопределенность положения электрона вдоль пути его движения?

1.28. Вычислите неопределенность координаты: а) для пылинки массой 0,01 мг и неопределенностью скорости $\delta v = 0,1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$; б) для электрона, неопределенность скорости которого $\delta v = 10 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$.

1.29. Координаты частицы определяются с точностью $0,1$ мм; $1 \cdot 10^{-6}$ м; 1 нм; 1 Å. Каковы будут соответствующие не-

определенности при одновременном определении импульса? Если рассматриваемая частица – электрон, какой кинетической энергии соответствует неопределенность импульса?

1.30. Рассчитайте минимальную неопределенность скорости мяча массой 500 г, о котором известно, что он находится в пределах 10^{-6} м от биты.

1.31. Какова минимальная неопределенность положения пули массой 5 г, о которой известно, что она имеет скорость между 350,00001 и 350,00000 м·с⁻¹ ?

1.32. С какой точностью может быть определено мгновенное положение молекулы бензола, движущейся при комнатной температуре? Средняя квадратичная скорость определяется следующим выражением:

$$\delta v = (3RT/M)^{1/2},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура в кельвинах, M – молекулярная масса газа (кг·моль⁻¹)

1.33. С какой точностью может быть определено мгновенное положение космической ракеты массой 40 т, летящей со скоростью 8 км·с⁻¹, если принять погрешность в измерении скорости 10 см·с⁻¹?

1.34. Найдите для каждого из указанных случаев неопределенность импульса, учитывая заданную точность определения положения: а) человек массой 90 кг, движущийся со скоростью 2 м/с ($\delta x = 1$ мм); б) электрон, движущийся со скоростью $2 \cdot 10^8$ м/с ($\delta x = 0,1$ нм). Как найденные неопределенности импульсов соотносятся с полными значениями импульсов?

1.35. Три состояния атома обладают временем жизни $0,1$ с, $1 \cdot 10^{-6}$ с, $1 \cdot 10^{-12}$ с соответственно. Какова неопределенность энергии атома в каждом из этих возбужденных состояний?

1.36. Рубиновый лазер создает импульс длительностью 10 пс. Чему равна неточность в измерении энергии лазера?

1.37. Как должно выглядеть соотношение неопределенностей координаты и импульса в классической механике?

1.38. Чему равна предельная резкость спектральной линии с длиной волны 500 нм, допускаемая принципом неопределенности, если считать, что средняя продолжительность жизни возбужденного состояния атомов равна 10^{-8} с?

1.39. При помощи принципа неопределенности объясните, почему при переходе атома из возбужденных состояний в основное существует разброс в энергии излучаемых фотонов.

Глава 2 ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Теоретические вопросы

1. Волновая функция и ее свойства.
2. Операторы. Свойства операторов.
3. Операторы основных физических величин.
4. Расчет средних значений.

1. Волновая функция и ее свойства

Любое состояние системы полностью описывается некоторой функцией Ψ от координат всех образующих систему частиц, называемой функцией состояния системы, или *волновой функцией*.

Волновая функция есть решение уравнения Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (2.1)$$

Уравнение Шредингера представляет собой линейное дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных и имеет бесконечное число решений (волновых функций). Согласно математике, для однозначного решения таких уравнений нужны дополнительные ограничения, например, граничные и начальные условия.

Условия, которые накладывает квантовая теория на решения уравнения (2.1), имеют иной характер. М. Борн, применив вероятностные идеи принципа неопределенности, дал общепринятую в настоящее время трактовку волновой функции. Борн предложил интерпретацию волновой функции $\Psi(x)$, которая состоит в том, что $\Psi(x)$ представляет собой амплитуду распределения вероятностей положения частицы. Согласно этой интерпретации, вероятность нахождения частицы в бесконечно малой области dx , окружающей

точку x , пропорциональна $|\Psi(x)|^2 dx$. Следовательно, плотность этой вероятности пропорциональна $|\Psi(x)|^2$. Если имеют дело с трехмерной системой, то $|\Psi(r)|^2 d\tau$ представляет собой вероятность нахождения частицы в бесконечно малом объеме $d\tau$, окружающем точку r . Конкретный вид волновой функции и элемента объема $d\tau$ определяется той системой координат, которая принята для изучаемой системы. В декартовой системе координат, где $\Psi(x, y, z)$, элемент объема есть куб со сторонами dx, dy, dz , т. е. $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$. В сферических координатах волновая функция есть функция радиус-вектора и угловых координат $\Psi(r, \theta, \varphi)$ и $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$.

Данное статистическое или вероятностное толкование амплитуды волны де Бройля (волновой функции) является одним из постулатов квантовой механики, справедливость которого подтверждается опытом. Волновая функция может быть положительной, отрицательной или мнимой величиной. Вероятность нахождения частицы в какой-либо точке или элементарном объеме всегда положительная величина, и поэтому пропорциональна не самой волновой функции, а квадрату ее абсолютного значения. Таков физический смысл волновой функции. Чтобы ее можно было таким образом интерпретировать, свойства волновой функции должны быть строго определены.

Волновая функция как амплитуда плотности вероятности должна удовлетворять некоторым требованиям:

а) волновая функция должна быть конечной во всем пространстве, иначе было бы возможно неконтролируемое накопление плотности вероятности в тех точках, где она обращается в бесконечность;

б) волновая функция должна быть однозначной во всем пространстве, так как плотность вероятности не может иметь несколько значений в одной точке;

в) волновая функция должна быть непрерывной, потому что было бы неразумно, если бы плотность вероятности имела определенное значение в некоторой точке и отличающееся на конечную величину значение на бесконечно малом расстоянии от нее;

г) волновая функция должна принимать нулевое значение в тех точках, где частица находиться не может;

д) полная вероятность нахождения частицы во всем пространстве должна равняться 1, т. е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi^2(x)| dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx = 1. \quad (2.2)$$

Ψ^* - функция, комплексно сопряженная с Ψ .

Волновые функции, которые удовлетворяют этому условию, называются нормированными. Если мы имеем дело с трехмерной задачей, то полная вероятность равна

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \Psi^*(r)\Psi(r) = 1.$$

Такой интеграл слишком громоздкий, поэтому его записывают сокращенно

$$\int \Psi^*\Psi dt = 1. \quad (2.3)$$

Задача. Найдите значение нормировочного множителя N , если функция $\Psi(r) = N \cdot \exp(-r/a_0)$ нормирована к единице. Решите задачу в сферических координатах.

Решение. Воспользуемся уравнением (2.3). В сферических координатах $d\tau = r^2 \sin\theta dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$, где $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} N^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 \sin\theta dr \cdot d\theta \cdot d\varphi =$$

$$= N^2 \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = 1 .$$

Интеграл

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

часто встречается в квантово-механических расчетах. Учтывая его, получаем

$$\int_0^{\infty} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = \frac{2! a_0^3}{2^3} = \frac{a_0^3}{4} .$$

Тогда

$$N^2 (-\cos\pi + \cos 0) (2\pi - 0) \left(\frac{a_0^3}{4}\right) = N^2 \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \left(\frac{a_0^3}{4}\right) = 1,$$

откуда

$$N = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} .$$

Ответ. Нормировочный множитель $N = (1/\pi a_0^3)^{1/2}$.

Решения уравнения Шредингера, удовлетворяющие перечисленным выше условиям, оказываются возможными

лишь при некоторых значениях энергии E . Их называют *собственными значениями*, а функции $\Psi(\mathbf{r})$, являющиеся решениями уравнения (2.1) при этих значениях энергии, – *собственными функциями*, принадлежащими собственным значениям E .

2. Операторы. Свойства операторов

Все функциональные отношения между величинами классической механики в квантовой механике заменяются отношениями между операторами. Введем понятие *оператора*.

Оператор \mathbf{L} есть закон, по которому одной функции f ставится в соответствие другая функция g . Оператор определяет, какое действие должно быть произведено над функцией f чтобы перевести ее в функцию g :

$$\mathbf{L}f = g.$$

Задача. Определите результат действия оператора $\mathbf{A} = \partial/\partial x$ на функцию $f(x) = xe^{-x^2}$.

Решение. По условию задачи действие оператора \mathbf{A} на функцию $f(x)$ сводится к вычислению первой производной этой функции.

$$\begin{aligned} \frac{\partial xe^{-x^2}}{\partial x} &= x \frac{\partial e^{-x^2}}{\partial x} + e^{-x^2} \frac{\partial x}{\partial x} = x(-2x)e^{-x^2} + e^{-x^2} = \\ &= e^{-x^2}(1 - 2x^2). \end{aligned}$$

Ответ. Результатом действия оператора \mathbf{A} на функцию $f(x)$ является функция $g(x) = e^{-x^2}(1 - 2x^2)$.

Оператор \mathbf{L} называется *линейным*, если для любых функций f_1 и f_2 и любых чисел α_1 и α_2 выполняется соотношение

$$\mathbf{L}(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = \alpha_1 \mathbf{L} f_1 + \alpha_2 \mathbf{L} f_2. \quad (2.4)$$

Оператор \mathbf{L} является *самосопряженным*, или *эрмитовым*, если для любых функций f и g справедливо соотношение

$$\int f^* \mathbf{L} g d\tau = \int g (\mathbf{L}^* f^*) d\tau, \quad (2.5)$$

где \mathbf{L}^* получается из \mathbf{L} изменением знака перед мнимой частью.

Суммой операторов \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 называют оператор, результат действия которого равен сумме результатов действия слагаемых, т. е.

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2,$$

если для любой функции выполняется

$$\mathbf{L} f = \mathbf{L}_1 f + \mathbf{L}_2 f. \quad (2.6)$$

Оператор \mathbf{L} является *произведением* операторов \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 слева

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2,$$

если для любой функции выполняется условие

$$\mathbf{L} f = \mathbf{L}_1 (\mathbf{L}_2 f). \quad (2.7)$$

Операторы \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 являются *коммутирующими*, т. е.

$$[\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2] \equiv \mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{L}_1 = 0, \quad (2.8)$$

если для любой функции

$$\mathbf{L}_1(\mathbf{L}_2 f) = \mathbf{L}_2(\mathbf{L}_1 f).$$

Коммутатором двух операторов \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 называется разность $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2 - \mathbf{L}_2\mathbf{L}_1$ (обозначается $[\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2]$). $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2$ означает, что сначала выполняется преобразование \mathbf{L}_2 , а затем – преобразование \mathbf{L}_1 ; $\mathbf{L}_2\mathbf{L}_1$ означает, что \mathbf{L}_1 предшествует \mathbf{L}_2 . Два оператора коммутируют, если их коммутатор равен нулю. Неравенство нулю коммутатора двух операторов указывает на то, что результат двух преобразований зависит от порядка, в котором они выполняются: \mathbf{L}_1 после \mathbf{L}_2 и \mathbf{L}_2 после \mathbf{L}_1 приводят к разным результатам.

Принцип неопределенности применим только к тем наблюдаемым, операторы которых не коммутируют.

Практическое значение коммутаторов связано с тем, что *собственные функции* одного оператора являются также собственными функциями другого оператора, с которым он коммутирует.

Задача. Коммутируют ли между собой операторы $(\partial/\partial x + x)$, $(\partial/\partial x - x)$?

Решение. По определению коммутатор

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right), \left(\frac{\partial}{\partial x} - x \right) \right] = \\ & \left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} - x \right) - \left(\frac{\partial}{\partial x} - x \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right). \end{aligned}$$

Вычислим первую часть

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} - x \right) f(x) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + x \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial(xf)}{\partial x} - x^2 f =$$

$$= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + x \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial x} - f - x^2 f = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 1 - x^2 \right) f.$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} - x \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right) f(x) &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial(xf)}{\partial x} - x^2 f = \\ &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - x \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial f}{\partial x} + f - x^2 f = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1 - x^2 \right) f. \end{aligned}$$

В результате получим

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 1 - x^2 \right) - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1 - x^2 \right) = -2.$$

Ответ. Операторы не коммутируют, т. к.

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right), \left(\frac{\partial}{\partial x} - x \right) \right] \neq 0.$$

2. Операторы основных физических величин

В классической механике свойства системы могут быть выражены заданием координат и импульсов всех частиц. В квантовой механике операторы различных физических величин задаются через операторы координат и импульсов.

Оператор координаты есть просто координата, и его действие на любую функцию заключается в умножении ее на координату, т. е.

$$\mathbf{r}f = r f. \quad (2.9)$$

Оператор импульса определяется через операторы его проекций, например на декартовы оси координат:

$$\mathbf{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad (2.10)$$

$$\mathbf{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}; \quad (2.11)$$

$$\mathbf{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}. \quad (2.12)$$

Так, например,

$$\mathbf{p}_x f(x) = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x}.$$

Функция от любых динамических переменных $f(p, q)$ заменяется на оператор $\mathbf{f}(p, q)$, который получается из классического выражения этой функции заменой p и q на отвечающие им операторы \mathbf{p} и \mathbf{q} :

$$\mathbf{f}(p, q) = f(\mathbf{p}, \mathbf{q}).$$

Например, оператор кинетической энергии электрона легко получить, заменяя в классическом выражении

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

компоненты импульса p_x , p_y и p_z соответствующими операторами

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_x + \mathbf{p}_y + \mathbf{p}_z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.13)$$

или, вводя обозначение Δ – оператора Лапласа:

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.14)$$

Оператор Δ (набла) был впервые введен в физику Максвеллом и назван так по аналогии с восточным музыкальным инструментом, имеющим сходную треугольную форму.

Выражение для оператора кинетической энергии \mathbf{T} принимает форму

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta. \quad (2.15)$$

Полная энергия E классической системы равна сумме кинетической T и потенциальной U энергий. Аналогично, в квантовой механике оператор полной энергии $\mathbf{H} = \mathbf{E}$ (оператор Гамильтона, или гамильтониан системы) есть сумма операторов \mathbf{T} кинетической и \mathbf{U} потенциальной энергий:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U}. \quad (2.16)$$

Потенциальная энергия есть функция только координат и времени, вследствие чего оператор \mathbf{U} выражается через операторы координат по тем же формулам, что и потенциальная энергия в классической механике, т. е.

$$\mathbf{U} = U(q, t). \quad (2.17)$$

Из правил построения операторов динамических переменных видно, что квантовая механика принципиально нуждается в классической для своего построения и обоснования.

Рассмотрим, какие операторы квантовой механики коммутируют между собой.

Заметим, что

$$[\mathbf{x}, \mathbf{y}] = 0; [\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y] = 0 \text{ и т. д.}$$

Операторы импульса \mathbf{p} и координаты \mathbf{r} не являются коммутирующими. Легко проверить, что для них выполняются соотношения

$$[\mathbf{p}_x, \mathbf{x}] = \mathbf{p}_x \mathbf{x} - \mathbf{x} \mathbf{p}_x = -i\hbar;$$

$$[\mathbf{p}_y, \mathbf{y}] = \mathbf{p}_y \mathbf{y} - \mathbf{y} \mathbf{p}_y = -i\hbar;$$

$$[\mathbf{p}_z, \mathbf{z}] = \mathbf{p}_z \mathbf{z} - \mathbf{z} \mathbf{p}_z = -i\hbar.$$

Отметим, что две физические величины могут быть одновременно измерены только в том случае, если их операторы коммутируют между собой. Отсутствие коммутации операторов \mathbf{p} и \mathbf{r} между собой отражает то обстоятельство, что координата и импульс одной и той же частицы не могут быть одновременно измерены с любой наперед заданной степенью точности. Таким образом, приведенные соотношения являются другой математической формой принципа неопределенности.

Операторы компонент углового момента:

$$\mathbf{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad (2.18)$$

$$\mathbf{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad (2.19)$$

$$\mathbf{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (2.20)$$

Квадрат углового момента \mathbf{L}^2 Можно выразить через операторы проекций импульса:

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2. \quad (2.21)$$

В сферических координатах операторы компонент углового момента имеют вид:

$$\mathbf{L}_x = -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (2.22)$$

$$\mathbf{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (2.23)$$

$$\mathbf{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (2.24)$$

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (2.25)$$

Коммутационные соотношения между компонентами оператора:

$$\mathbf{L}_x \mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y \mathbf{L}_x = i\hbar \mathbf{L}_z;$$

$$\mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y = i\hbar \mathbf{L}_x;$$

$$\mathbf{L}_z \mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_z = i\hbar \mathbf{L}_y;$$

$$\mathbf{L}^2 \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z \mathbf{L}^2 = 0;$$

$$\mathbf{L}^2 \mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y \mathbf{L}^2 = 0;$$

$$\mathbf{L}^2 \mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x \mathbf{L}^2 = 0.$$

Эти соотношения показывают, что нельзя одновременно измерить две компоненты углового момента, т. е. нельзя с любой заданной степенью точности определить направле-

ние вектора углового момента в пространстве. В то же время можно одновременно измерить одну из компонент углового момента и величину его квадрата и, следовательно, знать вместе со значением одной из проекций скалярную величину углового момента.

Задача. Докажите, что коммутатор $[\mathbf{x}, \mathbf{p}_x] = i\hbar$.

Решение. По определению $[\mathbf{x}, \mathbf{p}_x] = \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_x - \mathbf{p}_x \cdot \mathbf{x}$. Подставим выражения операторов (2.9) и (2.10)

$$\begin{aligned} & x \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) f(x) - \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) x f(x) = \\ & = -i\hbar x \frac{df(x)}{dx} + i\hbar f(x) + i\hbar x \frac{df(x)}{dx} = i\hbar f(x). \end{aligned}$$

Ответ. Коммутатор операторов \mathbf{x} и \mathbf{p}_x равен $i\hbar$.

Задача. Проверьте, коммутируют ли операторы \mathbf{p}_x и \mathbf{p}_y .

Решение. По определению $[\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y] = \mathbf{p}_x \mathbf{p}_y - \mathbf{p}_y \mathbf{p}_x$. Подставим выражения операторов

$$\begin{aligned} & \mathbf{p}_x \mathbf{p}_y \Psi - \mathbf{p}_y \mathbf{p}_x \Psi = \\ & = \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left(-i\hbar \frac{d}{dy} \right) \Psi - \left(-i\hbar \frac{d}{dy} \right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \Psi = \\ & -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} \right) = 0. \end{aligned}$$

Ответ. Операторы \mathbf{p}_x и \mathbf{p}_y коммутативны.

Одним из основных постулатов квантовой теории является утверждение, что состояние, в котором физическая величина Q имеет определенное значение, описывается Ψ -функцией, являющейся решением уравнения

$$\mathbf{Q}\Psi = Q\Psi, \quad (2.26)$$

где \mathbf{Q} – оператор физической величины Q . Функции Ψ , являющиеся решением уравнения (2.25), описывают *собственные* состояния – состояния, где полная энергия имеет вполне определенные значения.

Задача. Найдите собственное значение оператора

$$\mathbf{A} = -\frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

принадлежащее собственной функции $\Psi = C \sin 2x$, C – постоянная.

Решение. Согласно (2.26)

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = A\Psi.$$

Дважды продифференцировав функцию Ψ по x , получим

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2}C \sin 2x = 4C \sin 2x.$$

Из сопоставления получаем

$$4C \sin 2x = A \cdot C \sin 2x,$$

откуда находим $A = 4$.

Ответ. Собственное значение оператора \mathbf{A} равно 4.

4. Расчет средних значений

Среднее значение физической величины $\langle \lambda \rangle$, имеющей квантово-механический оператор $\hat{\lambda}$, в состоянии Ψ определяется соотношением

$$\langle \lambda \rangle = \int \Psi^* \hat{\lambda} \Psi d\tau. \quad (2.27)$$

Так, среднее значение полной энергии системы в состоянии Ψ равно

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau.$$

Задача. Каково среднее значение импульса частицы, состояние которой описывается волновой функцией $\Psi(x) = \exp(ikx)$?

Решение. По определению (2.26)

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{p}_x \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \left(\frac{\hbar}{i} \right) \frac{d}{dx} e^{ikx} dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \left(\frac{\hbar}{i} \right) ik e^{ikx} dx = \hbar k \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ikx} dx = \hbar k. \end{aligned}$$

Ответ. Среднее значение импульса частицы равно $\hbar k$.

Задачи и упражнения

2.1. Какие из следующих функций отвечают требованиям, предъявляемым к волновым функциям, и в какой области изменения аргумента: а) $\exp(ar)$, где $0 < r < \infty$; б) $\sin ax$; в) $\text{Arcsin } x$?

2.2. Изобразите графики функций, которые могут быть и не могут быть волновыми.

2.3. Какие из перечисленных функций удовлетворяют требованиям к функции плотности вероятности: а) e^{ix} ; б) xe^{-x^2} ; в) e^{-x^2} ?

2.4. Частица находится в состоянии, описываемом функцией $\Psi(x) = (2/a)^{1/2} \sin(\pi x/a)$ ($0 < x < a$). Найдите вероятность пребывания частицы в области $a/3 < x < 2a/3$.

2.5. Определите результаты действия операторов на указанные функции:

а) $\mathbf{A} = \partial/\partial x$, $f(x) = \cos x$; б) $\mathbf{A} = \partial/\partial x$, $f(x) = x^3 + 2e^x$;
в) $\mathbf{A} = \partial^2/\partial x^2$, $f(x) = e^{ax^2}$; г) $\mathbf{A} = \partial/\partial x$, $\mathbf{B} = 3$, $f(x) = x^5 + 3e^x$,
 $(\mathbf{A} + \mathbf{B})f(x) = ?$; д) $\mathbf{A} = \partial/\partial x$, $\mathbf{B} = x$, $f(x) = e^x$, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} f(x) = ?$,
 $(\mathbf{A} + \mathbf{B})f(x) = ?$.

2.6. Коммутируют ли между собой приведенные ниже операторы:

а) $\mathbf{A} = x$, $\mathbf{B} = y$; б) $\mathbf{A} = \partial/\partial x$, $\mathbf{B} = y$; в) $\mathbf{A} = \partial/\partial x$, $\mathbf{B} = x$;
г) $\mathbf{A} = i\partial/\partial x$, $\mathbf{B} = f(x)$ (оператор $f(x)$ означает умножение на функцию $f(x)$); д) $\mathbf{A} = \partial^2/\partial x^2$, $\mathbf{B} = f(x)$.

2.7. Дан оператор $\mathbf{A} = \partial/\partial x$. Покажите, что $(\mathbf{A} + x)(\mathbf{A} - x) = \mathbf{A}^2 - x^2 - 1$.

2.8. Коммутируют ли между собой операторы $(\partial/\partial x - x)$, $(\partial/\partial x + x)$?

2.9. Покажите, что: а) $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = -[\mathbf{B}, \mathbf{A}]$;

б) $[\mathbf{A}^m, \mathbf{A}^n] = 0$ для любых натуральных чисел m и n ;

в) $[\mathbf{A}^2, \mathbf{B}] = \mathbf{A}[\mathbf{A}, \mathbf{B}] + [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{A}$;

г) $[\mathbf{A}, [\mathbf{B}, \mathbf{C}]] + [\mathbf{B}, [\mathbf{C}, \mathbf{A}]] + [\mathbf{C}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] = 0$.

2.10. Какие из указанных ниже операторов линейны:

а) $\mathbf{A}f = af$; б) $\mathbf{A}f = f^2$; в) $\mathbf{A}f = \partial f/\partial x$; г) $\mathbf{A}f = 1/f$;

д) $\mathbf{A}f = 3x^2 \partial^2 f/\partial x^2$; е) $\mathbf{A}f = f^{1/2}$?

2.11. Покажите, что $(\mathbf{A} + \mathbf{B})^2 = (\mathbf{B} + \mathbf{A})^2$ для любых двух операторов (линейных или нелинейных).

2.12. Докажите, что если операторы \mathbf{A} и \mathbf{B} эрмитовы, то операторы $(\mathbf{A} + i\mathbf{B})$ и $(\mathbf{A} - i\mathbf{B})$ не являются эрмитовыми.

2.13. Выполняется ли соотношение $\mathbf{A}f = (\text{const})f$ для приведенных ниже функций и следующих операторов:

а) $f = \sin kx$, $\mathbf{A} = \partial/\partial x$; б) $f = \sin kx$, $\mathbf{A} = \partial^2/\partial x^2$;

в) $f = \exp(ax)$, $\mathbf{A} = \partial^2/\partial x^2$; г) $f = 1/x$, $\mathbf{A} = x$?

2.14. Вычислите коммутатор $[1/x, \mathbf{P}_x^2]$.

2.15. Найдите коммутатор: $[x\mathbf{P}_y - y\mathbf{P}_x, y\mathbf{P}_z - z\mathbf{P}_y]$.

2.16. Найдите коммутатор $[\mathbf{H}, x]$, где $\mathbf{H} = \mathbf{P}^2/2m + U(x)$.

2.17. Вычислите коммутатор $[\mathbf{p}, x^2]$.

2.18. Вычислите коммутатор $[\mathbf{p}^2, x]$.

2.19. Чему равно среднее значение x в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(x) = Nxe^{-x^2/2}$, $-\infty < x < \infty$?

2.20. Чему равно среднее значение x в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(x) = Ne^{-a|x|}$?

2.21. Рассчитайте среднее значение импульса частицы, состояние которой описывается волновой функцией:

а) $\Psi(x) = e^{-k|x|}$; б) $\Psi(x) = \cos kx$; в) $\Psi(x) = e^{-ax^2}$.

2.22. Найдите среднее значение кинетической энергии частицы в состоянии $\Psi(x) = (1/2l)^{1/2}e^{ikx}$, $k = p/\hbar$. Функция $\Psi(x)$ нормирована в интервале $-l < x < l$, вне этого интервала $\Psi(x) = 0$.

2.23. Какие из следующих функций являются собственными функциями оператора $\mathbf{A} = \partial/\partial x$: а) $\Psi(x) = e^{ikx}$; б) $\Psi(x) = \cos kx$; в) $\Psi(x) = k$; г) $\Psi(x) = kx$; д) $\Psi(x) = e^{-ax^2}$. Приведите собственные значения там, где это возможно.

2.24. Частица находится в состоянии, описываемом функцией $\Psi(x) = Ae^{ikx - x^2/a^2}$, где A и a – неизвестные постоянные. Найти средние значения: а) координаты x ; б) проекции импульса p_x .

2.25. Волновая функция одномерной системы имеет вид $\Psi(x) = Ne^{-x^2/2a^2}$, где N – нормировочный множитель; a – параметр. Нормируйте функцию $\Psi(x)$ и рассчитайте вероятность обнаружения частицы в интервале: $-a \leq x \leq a$.

Глава 3

ТОЧНО РЕШАЕМЫЕ

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ

Теоретические вопросы

1. Движение частицы в одномерном потенциальном ящике.
2. Одномерный жесткий ротатор.
3. Гармонический осциллятор.

1. Движение частицы в одномерном потенциальном ящике

Пусть частица с массой m свободно движется по прямой линии между двумя стенками на отрезке $0 \leq x \leq a$ (одномерное поступательное движение). Потенциальная энергия $U(x)$ постоянна (и принимается равной нулю) во всех точках пути движения частицы, за исключением непосредственно стенок, где $U(x)$ увеличивается до очень большого значения. Этот простейший случай представляет модель, называемую *одномерным потенциальным ящиком*.

Уравнение Шредингера для частицы в области между $x = 0$ и $x = a$, где потенциальная энергия равна нулю, выражается как

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x). \quad (3.1)$$

Решением уравнения (3.1) в общем виде является функция

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right), \quad (3.2)$$

с учетом граничных условий (при $x = 0$ и $x = a$ волновая функция $\Psi(x) = 0$) получаем, что волновая функция в рассматриваемой задаче принимает вид

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) \quad (3.3)$$

при условии, что

$$\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a\right) = 0,$$

откуда следует

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n\pi, \quad (3.4)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots \infty$.

Из соотношения (3.4) получаем, что энергия частицы в ящике принимает дискретные значения:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad (3.5)$$

где n – квантовое число, принимающее значения $1, 2, 3, \dots \infty$, h – постоянная Планка, m – масса частицы, a – длина потенциального ящика.

Анализ уравнения (3.4) показывает, что в отличие от классики низшая энергия (энергия основного состояния), которой может обладать частица, отличается от нуля (поскольку n не может принимать нулевое значение). Это полностью согласуется с принципом неопределенности.

Расстояние между соседними энергетическими уровнями равно

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8ma^2}(2n + 1). \quad (3.6)$$

Как следует из уравнения, разница энергий соседних состояний уменьшается с увеличением длины ящика и массы частицы. Если ящик велик, то расстояние между соседними энергетическими уровнями неопределенно мало, и можно считать, что энергия частицы не квантуется, т. е. изменяется непрерывно. В этом случае частицу можно рассматривать как классическую свободную частицу. То же самое можно сказать о частице с большой массой. По этой причине атомы и молекулы, которые могут двигаться свободно в емкостях лабораторных размеров, можно рассматривать как обладающие неквантованной поступательной энергией.

С учетом (3.4) волновая функция (3.3) равна

$$\Psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (3.7)$$

Нормировочный множитель A в волновой функции находят, используя условие полной вероятности:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (3.8)$$

Графики нескольких волновых функций показаны на рисунке 2.1 пунктирными линиями, а распределение плотности вероятности – сплошными. Из графиков видно, что в низшем энергетическом состоянии ($n = 1$) с наибольшей вероятностью частицу можно обнаружить в середине ящика ($x = a/2$), а вероятность обнаружить ее вблизи краев ямы весьма мала.

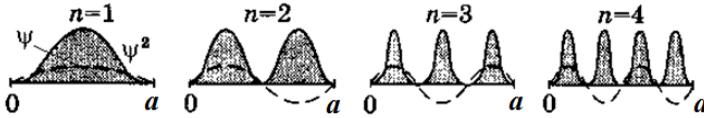


Рис. 3.1. Волновые функции и распределение плотности вероятности частицы в одномерном потенциальном ящике.

Такое поведение частицы резко отличается от поведения классической частицы. При $n = 2$ плотность вероятности максимальна в точках $x = a/4$ и $x = 3a/4$. С ростом числа n (с увеличением энергии) максимумы распределения $\Psi_n^2(x)$ располагаются все ближе друг к другу. При очень больших значениях n картина распределения $\Psi_n^2(x)$ практически «сливается» и представляется равномерным – частица начинает вести себя как классическая.

Задача. Электрон заключен в молекуле длиной 1,0 нм. Какова его минимальная энергия? Какова минимальная энергия возбуждения от этого состояния? Какова вероятность нахождения его в области молекулы, лежащей между $x = 0,49$ нм и $x = 0,51$ нм? Какова вероятность нахождения его между $x = 0$ нм и $x = 0,2$ нм?

Решение. Используем уравнение (3.5) для энергии и считаем E_1 , или энергию основного состояния.

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2} = 6,024 \cdot 10^{-20} \text{ (Дж)}.$$

Минимальная энергия возбуждения – разность $E_2 - E_1$.

$$E_2 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \frac{4 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (1 \cdot 10^{-9})^2} = 24,096 \cdot 10^{-20} \text{ (Дж)}.$$

$$E_2 - E_1 = 24,096 \cdot 10^{-20} - 6,024 \cdot 10^{-20} = 18,072 \cdot 10^{-20} \text{ (Дж)}.$$

Вероятность нахождения электрона в некоторой области $P(\delta x)$ определяется $\Psi_n^2(x) \cdot \delta x$, где Ψ_n – функция (3.8). Область $0,49 \text{ нм} \leq x \leq 0,51 \text{ нм}$ бесконечно мала. Поэтому вероятность обнаружить электрон в этой области можно рассчитать следующим образом. Сначала найдем вероятность нахождения электрона в точке, которая соответствует середине интервала ($x = 0,50 \text{ нм}$), а затем умножим полученное значение плотности вероятности на ширину интервала ($\delta x = 0,02 \text{ нм}$).

Итак, плотность вероятности равна

$$\Psi_1^2(x = 0,50) = \frac{2}{1,0} \sin^2 \frac{\pi}{1,0} 0,50 = 2 \cdot \sin^2 90^\circ = 2 \text{ (нм}^{-1}\text{)}.$$

Вероятность нахождения электрона в интервале $0,49 \text{ нм} \leq x \leq 0,51 \text{ нм}$ равна:

$$P_1(\delta x) = \Psi_1^2(x = 0,50) \cdot \delta x = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ или } 4 \text{ \%}.$$

Область $0 \leq x \leq 0,2 \text{ нм}$ не является бесконечно малой, поэтому для расчета полной вероятности нахождения электрона в этом интервале необходимо интегрировать $\Psi_1^2(x) dx$ от $x = 0$ до $x = 0,2 \text{ нм}$.

$$P_2(x) = \int_0^{0,2} \Psi_1^2(x) dx = \int_0^{0,2} \frac{2}{1,0} \sin^2 \frac{\pi}{1,0} x dx =$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \int_0^{0,2} \frac{1 - \cos \frac{2\pi}{1,0} x}{2} dx = \\
&= 2 \cdot \frac{1}{2} \int_0^{0,2} dx - 2 \cdot \frac{1}{2} \int_0^{0,2} \cos \frac{2\pi}{1,0} x dx = \\
&= x \Big|_0^{0,2} - \frac{1,0}{2\pi} \sin \frac{2\pi}{1,0} x \Big|_0^{0,2} = 0,2 - \frac{1,0}{2 \cdot 3,14} (\sin 0 - \sin 0,4\pi) = \\
&= 0,2 - 0,159 \cdot 0,95 = 0,2 - 0,151 = 0,049 \text{ или } 4,9 \%.
\end{aligned}$$

Ответ. $E_1 = 6,024 \cdot 10^{-20}$ Дж; $E_2 - E_1 = 18,072 \cdot 10^{-20}$ Дж;
 $P_1 = 0,04$ (4 %); $P_2 = 0,049$ (4,9 %).

2. Одномерный жесткий ротатор

Простейшим случаем вращательного движения является движение частицы массы m по окружности радиусом r . Модель такого движения представляет *одномерный жесткий ротатор*.

Уравнение Шредингера в полярной системе координат запишется в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\Psi(\theta)}{d\theta^2} = E\Psi(\theta), \quad (3.9)$$

где θ – угол, образуемый радиус-вектором с линией отсчета, проходящей через центр окружности, интервал изменения угла θ составляет $0 \leq \theta \leq 2\pi$.

Решением этого уравнения в общем виде является волновая функция вида

$$\Psi_k(\theta) = A \cos k\theta, \quad (3.10)$$

Возможные значения k находят из условия непрерывности волновой функции: при $\theta = 0$ $\Psi(\theta) = A$; это же значение волновая функция должна принять, когда радиус-вектор вернется в ту же точку, то есть при $\theta = 2\pi, 4\pi$ и т. д. Данное условие будет выполнено, если $k = 0, 1, 2, 3 \dots$.

Подстановка функции (3.10) в уравнение (3.9) позволяет найти выражение для расчета энергии. Энергия вращающейся частицы квантована:

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2mr^2}, \quad (3.11)$$

где $k = 0, 1, 2, \dots, \infty$, \hbar – постоянная Планка, m – масса частицы, r – радиус вращения; $mr^2 = I$ – момент инерции.

Если $k = 0$, энергия принимает нулевое значение, волновая функция при этом является постоянной и равна A .

Из условия нормировки волновой функции находят значение коэффициента A . Полная волновая функция, описывающая состояние частицы будет иметь вид:

$$\Psi_k(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos k\theta. \quad (3.12)$$

Угловой момент частицы, находящейся в плоскости, равен

$$L = k\hbar. \quad (3.13)$$

Проекция углового момента частицы ограничивается значениями

$$L_z = \pm m\hbar, \quad (3.14)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$.

Вырождение отражает возможность вращения частицы в двух направлениях. Вырождение отсутствует лишь в со-

стоянии с минимальной энергией, при нулевом значении момента импульса.

Задача. Получите формулу для расчета энергетических уровней бензола, считая, что электрон свободно движется в плоскости молекулы.

Решение. Молекулу бензола можно представить в виде диска радиусом r и воспользоваться значениями энергии плоского ротатора. Энергетические уровни плоского ротатора определяются по формуле (3.11). Для электрона в молекуле бензола

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e r^2} = \frac{k^2 (1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1,34 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2} = \\ &= 33,74 \cdot 10^{-20} \cdot k^2 \text{ Дж} \approx 17000 k^2 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ. Энергетические уровни электрона в молекуле бензола примерно можно оценить по формуле

$$E_k = 17000 k^2 \text{ см}^{-1}.$$

3. Гармонический осциллятор

Частица, участвующая в простом гармоничном движении относительно точки $x = 0$, подвергается воздействию возвращающей силы $F = -kx$ и обладает потенциальной энергией

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2, \quad (3.15)$$

если ее смещение составляет x .

В квантовой теории понятие силы теряет смысл, поэтому квантовый гармонический осциллятор следует определить как поведение частицы массы m с потенциальной энергией

$U(x)$ такой же, как у классического осциллятора. Графиком функции (3.15) является парабола. Согласно классической механике осциллятор совершает гармонические колебания с циклической частотой

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.16)$$

В квантовой теории это равенство следует рассматривать просто как введение некоторой новой постоянной. Выразив в формуле (3.15) k через ω и m , получим

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (3.17)$$

Уравнение Шредингера будет иметь вид

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \Psi = 0. \quad (3.18)$$

Нахождение решения этого уравнения, т. е. Ψ -функции, является громоздкой математической задачей, которое в данном пособии не приводится. Волновыми функциями гармонического осциллятора являются произведения полиномов Эрмита, зависящих от смещений, и гауссовых функций:

$$\Psi_v(x) = (a/2^v v! \pi^{1/2})^{1/2} H_v(y) \exp\left(-\frac{1}{2}y^2\right), \quad (3.19)$$

где функции $H_v(y)$ представляют собой эрмитовы полиномы, $y = ax$, где x – смещение от равновесного положения, а $a^2 = m\omega/\hbar$, $\omega^2 = k/m$.

Математические выражения функций $H_v(y)$ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1
Функции $H_v(y)$ гармонического осциллятора

$H_v(y)$	Эрмитов полином
$H_0(y)$	1
$H_1(y)$	$2y$
$H_2(y)$	$4y^2 - 2$
$H_3(y)$	$8y^3 - 12y$
$H_4(y)$	$16y^4 - 48y^2 + 12$

Из (3.19) следует, что волновая функция гармонического осциллятора в основном состоянии при $v = 0$ выражается уравнением

$$\Psi_0 = \left(\sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} a^2 x^2\right), \quad (3.20)$$

где $a^2 = m\omega/\hbar$.

Важно, что уравнение (3.18) имеет конечные, однозначные и непрерывные решения (собственные функции) при собственных значениях E , равных

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.21)$$

Минимальная энергия $E_0 = \hbar\omega/2$ называется *нулевой энергией*.

Расстояния между соседними энергетическими уровнями одинаково

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \left(v + 1 + \frac{1}{2} - v - \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega. \quad (3.22)$$

То, что минимальная энергия квантового осциллятора не равна нулю (частица не может «лежать» в нижней точке параболической потенциальной ямы), связано с принципом неопределенности, как и в случае прямоугольной ямы.

Детальный расчет, выходящий за рамки уравнения Шредингера, показывает, что для квантового осциллятора возможны переходы лишь между соседними стационарными состояниями, при которых квантовые числа v изменяются на единицу:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (3.23)$$

Это условие называется *правилом отбора* для квантового гармонического осциллятора.

При каждом из этих переходов испускается или поглощается фотон с энергией $\hbar\omega$.

В атомной физике к осциллятору сводится задача о колебаниях молекул и многие другие важные задачи.

Атомы в молекуле могут совершать колебания относительно равновесного расстояния между ядрами, и у молекулы, следовательно, должны существовать дискретные колебательные уровни энергии. Они описываются формулой (3.21), где под ω надо понимать

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где k – силовая постоянная связи, μ – приведенная масса молекулы

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.24)$$

Задача. Какова величина энергии нулевого уровня в молекуле монооксида углерода, если силовая постоянная связи $k_{(\text{CO})} = 1902 \text{ Н/м}$?

Решение. Колебательная энергия нулевого уровня ($\nu = 0$) молекулы CO согласно формуле (3.21) равна

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k(m_C + m_O)}{m_C m_O}};$$

$$E_0(\text{CO}) = \frac{1}{2} \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{1920 \cdot (12 + 16) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}{12 \cdot 16 \cdot (1,66 \cdot 10^{-27})^2}} =$$

$$= 2,16 \cdot 10^{-20} (\text{Дж}) = 1088 \text{ см}^{-1}.$$

Ответ. Минимальная колебательная энергия молекулы монооксида углерода равна $2,16 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ или 1088 см^{-1} .

Задачи и упражнения

3.1. Собственные значения гамильтониана частицы в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме равны

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \text{ где } n = 1, 2, 3, \dots. \text{ Покажите, что } E_n \text{ имеет}$$

размерность энергии.

3.2. Электрон находится в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме шириной 10^{-10} м. Каковы: а) энергия основного состояния электрона; б) длина волны, испускаемой при переходе из состояния с $n = 2$ в состояние с $n = 1$.

3.3. Частица массой m находится в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме шириной a . Оцените степень влияния квантования энергии на характер движения частицы, если: а) $m \sim 10^{-26}$ кг (порядок массы молекулы), $a \sim 10^{-1}$ м; б) $m \sim 10^{-30}$ кг, $a \sim 10^{-1}$ м (свободные электроны в металле); в) $m \sim 10^{-30}$ кг, $a \sim 10^{-10}$ м (электрон в атоме).

3.4. Рассчитайте вероятность обнаружения частицы в каждой трети одномерной бесконечно глубокой потенциальной ямы длиной a ($0 < x < a$).

3.5. Чему равна вероятность обнаружения частицы в центральной трети одномерной бесконечно глубокой потенциальной ямы длиной a ($0 < x < a$), если состояния частицы описываются квантовыми числами $n = 1, 2, 3$?

3.6. Частица массой m находится в бесконечно глубокой двумерной прямоугольной потенциальной яме, имеющей размеры a и b . Внутри ямы потенциал $U = 0$, вне ямы $U = \infty$. Решите уравнение Шредингера для этой системы.

3.7. Длина одномерного потенциального ящика равна 10 нм. Какова вероятность нахождения частицы в левой трети ящика, если она находится в состоянии с квантовым числом $n = 2$?

3.8. Длина одномерного потенциального ящика равна 10 нм. Какова вероятность нахождения частицы между $x =$

9,90 и $x = 10,00$ нм, если она находится в состоянии с квантовым числом $n = 3$?

3.9. Электрон принадлежит сопряженной молекуле длиной 1 нм. Какова разность энергий в Дж, кДж/моль, эВ и см^{-1} между уровнями: а) $n = 2$ и $n = 1$; б) $n = 6$ и $n = 5$?

3.10. Длина одномерного потенциального ящика равна 10 нм. Какова вероятность нахождения частицы между $x = 1,95$ и $x = 2,05$ нм, если она находится в основном состоянии?

3.11. Вращение молекулы HI можно рассматривать как вращение атома водорода на расстоянии 160 пм от покоящегося атома иода. Допустим, что молекула вращается только в плоскости. Какова минимальная энергия вращения такой молекулы? Выразите значение энергии в Дж, кДж/моль и см^{-1} .

3.12. Длина одномерного потенциального ящика равна 10 нм. Какова вероятность нахождения частицы между $x = 4,95$ и $x = 5,05$ нм, если она находится в основном состоянии?

3.13. Рассчитайте расстояние между двумя низшими энергетическими уровнями молекулы кислорода в емкости длиной 5 см, значение энергии выразите в кДж и кДж/моль. При какой величине квантового числа n энергия молекулы равна $\frac{1}{2}kT$, если $T = 300$ К? (k – постоянная Больцмана $1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹).

3.14. Двухатомная молекула поглощает энергию, которая идет на возбуждение колебаний связи. Найдите силовые постоянные связей в молекулах HCl, HBr, HI, если они погло-

щают при 2989,74, 2649,72, 2309,53 см^{-1} соответственно. Поскольку оба атома двухатомной молекулы при колебаниях движутся, в качестве массы, используемой в выражении $\omega = (k/m)^{1/2}$, следует взять приведенную массу $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$.

3.15. Какая из молекул CO или NO является более жесткой, если они поглощают при 2170,21 и 1904,03 см^{-1} соответственно?

3.16. Каков минимум вращательной энергии и минимум углового момента диска размером с молекулу бензола (момент инерции $2,93 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$), если он вращается в плоскости?

3.17. Считая, что волновая функция

$$\Psi(\varphi) = A \cos(k\varphi) \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi)$$

отвечает условию нормировки, найдите значение постоянной A .

3.18. Частица на окружности находится: а) в основном состоянии; б) в состоянии, описываемом функцией

$$\Psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\varphi.$$

Рассчитайте в каждом случае среднее значение проекции момента импульса $\langle L_z \rangle$.

3.19. Какова энергия нулевого уровня в молекуле Cl_2 , если силовая постоянная связи k равна $328,6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$?

3.20. Каково приблизительно квантовое число для углового момента пластинки граммофона, которая вращается со скоростью 33 оборота в минуту?

3.21. Частица массы m находится в основном состоянии в одномерном потенциальном ящике. Максимальное значение плотности вероятности местонахождения частицы в этом состоянии равно P_1 . Найти ширину ящика a и энергию E частицы.

3.22. Какова средняя кинетическая энергия частицы в одномерной потенциальной яме ($0 < x < l$), если частица находится в состоянии $\Psi(x) = Ax(l - x)$.

3.23. Какова средняя кинетическая энергия гармонического осциллятора в его основном состоянии?

3.24. Определите, чему равны средние значения координаты $\langle x \rangle$ и проекции импульса $\langle p_x \rangle$ в основном состоянии одномерного гармонического осциллятора.

3.25. Частица массы m находится в двумерном прямоугольном потенциальном ящике. Координаты x и y частицы находятся в интервалах соответственно $(0, a)$ и $(0, b)$ – стороны ящика. Найти возможные значения энергии E и нормированные Ψ -функции частицы.

3.26. Частица массы m находится в двумерном квадратном потенциальном ящике с абсолютно непроницаемыми стенками. Сторона ямы равна a . Найти значения энергии E для первых четырех уровней.

Глава 4 ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ АТОМЫ

Теоретические вопросы

1. Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Квантовые числа.
2. Радиальная и угловая составляющие волновой функции. Радиальная функция распределения.
3. Расчет средних величин.
4. Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра.
5. Спектр водородоподобного атома. Правила отбора.

1. Решение уравнения Шредингера для атома водорода

Рассмотрим простейшую систему, состоящую из электрона e , который движется в кулоновском поле ядра с зарядом Ze . Такую систему называют *водородоподобной*. При $Z = 1$ это атом водорода, при $Z = 2$ – однократно ионизированный атом гелия – ион He^+ , при $Z = 3$ – двукратно ионизированный атом лития – ион Li^{2+} и т. д.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром в такой системе равна

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (4.1)$$

где r – расстояние между электроном и ядром, которое в первом приближении будем считать точечным.

Уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi = 0. \quad (4.2)$$

Поле (4.1), в котором движется электрон, является центрально-симметричным, т. е. зависит только от r . Поэтому решение уравнения (4.2) наиболее целесообразно проводить в сферической системе координат r, θ, φ , где оператор Лапласа имеет следующий вид:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (4.3)$$

Решение уравнения (4.2) с оператором Лапласа (4.3) в данном учебном пособии мы воспроизводить не будем. Остановимся лишь на сути процесса решения и на анализе окончательных результатов.

Для решения уравнения (4.2) используют метод разделения переменных с учетом требований, налагаемых на волновую функцию: она должна быть однозначной, конечной и непрерывной.

Собственные функции уравнения (4.2) представляют собой произведение трех функций, одна из которых (R-функция) зависит только от r , а две другие (Θ - и Φ -функции) – от углов θ и φ соответственно:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (4.4)$$

где первый множитель называется *радиальной составляющей*, а два других – *угловой составляющей* волновой функции. Ψ -функции содержат три целочисленных параметра – n, l, m , которые называются *квантовыми числами*.

Радиальная часть представляет собой некоторую экспоненциально-степенную функцию от r , которая зависит от двух целочисленных величин n и l . Число n принимает только положительные значения $n = 1, 2, 3, \dots$, исключая 0. Решения, удовлетворяющие требованиям, налагаемым на вол-

новую функцию, получаются лишь при значениях l , не превышающих $n - 1$. Таким образом, при данном n квантовое число l может принимать n значений: $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

В таблице 4.1 приведены функции $R_{nl}(r)$ для различных значений n и l ; $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$.

Таблица 4.1
Нормированные функции $R_{nl}(r)$

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2r^2}{6a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Одна из компонент угловой части $\Theta(\theta)$ может быть выражена в виде некоторого степенного ряда тригонометрических функций $\sin\theta$ и $\cos\theta$ и зависит от целочисленных величин l и m , где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$. При данном l квантовое число m может принимать $2l + 1$ различных значений.

Функции $\Theta(\theta)$ для различных значений l и m представлены в таблице 4.2. Как видно, при $l = 0$ и $m = 0$ функция является константой $\Theta(\theta) = 2^{1/2}/2$.

Таблица 4.2

Вид функций $\Theta_{lm}(\theta)$

l	m_l	$\Theta_{lm}(\theta)$
0	0	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{6} \cos \theta$
	± 1	$\frac{1}{2}\sqrt{3} \sin \theta$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\frac{1}{2}\sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$
	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2\theta$

Другая компонента угловой части $\Phi(\varphi)$ связана только с одним целочисленным параметром m :

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}.$$

Если $m = 0$, функция является постоянной величиной: $\Phi(\varphi) = 1/(2\pi)^{1/2}$. Отсюда следует, что угловая составляющая волновой функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ при $l = 0$ для всех значений n будет иметь одну и ту же величину.

В таблице 4.3. приведены угловые составляющие волновой функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$.

Квантовые числа n, l, m выражают дискретные значения энергии электрона, момента его количества движения и z -компоненты момента, которые составляют вместе полную систему физических величин, определяющих движение электрона в кулоновском поле ядра. Квантовые числа – это обозначения, с помощью которых различаются состояния системы. Состояние электрона в атоме водорода полностью определено, если известны значения квантовых чисел n, l, m .

n – *главное квантовое число* – принимает значения: $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$. Главное квантовое число определяет энергию состояния. В процессе решения обнаруживается, что требованиям, налагаемым на волновую функцию, можно удовлетворить при любых положительных значениях энергии E , но в области отрицательных значений E – только при *дискретных* значениях E , а именно, если

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.5)$$

Таблица 4.3

Угловые части волновой функции атома водорода
 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

l	m_l	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$
	-1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$
	+1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
2	0	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$
	+1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$
	-1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$
	+2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
	-2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

Соотношение (4.5) отражает важнейшую особенность квантово-механических систем – атомов, молекул и др. – квантование энергии. Оно дает набор дозволённых значений энергии для стационарных состояний водородоподобного атома (набор энергетических уровней). Этот случай ($E < 0$) представляет интерес, поскольку он соответствует *связанным состояниям* электрона (электрону в атоме).

Последовательное решение уравнения Шредингера приводит в случае $E < 0$ к формуле (4.5) для энергетических уровней без использования каких-либо дополнительных постулатов (в отличие от теории Бора). Главное квантовое число n характеризует, таким образом, номер энергетического уровня и тем самым величину энергии.

Квантовое число n не может быть равно нулю, так как по физическому смыслу полная энергия E не может быть равна минус бесконечности. При $n = 1$ энергия минимальна, электрон находится в наиболее устойчивом из всех стационарных состояний (*основное состояние*). При $n = \infty$ полная энергия $E = 0$ в соответствии с принятым нулем отсчета для потенциальной энергии. Полная энергия электрона при всех $n \neq \infty$ отрицательна, причем с увеличением n энергия возрастает (абсолютная величина E уменьшается). Положительные значения энергии отвечают электрону, движущемуся свободно вне атома. В этом случае энергия электрона не квантуется: в области положительных E имеется непрерывный спектр значений энергии.

Несмотря на то, что формула (4.5) совпадает с уравнением, полученным в рамках теории Бора, интерпретация состояния электрона в атоме в квантово-механической теории совершенно иная: в теории Бора это движение по стационарным орбитам, здесь же орбиты теряют физический смысл, их место занимают Ψ -функции.

Квантовое число l называется *орбитальным* или *азимутальным*. Оно определяет значение M орбитального момента количества движения электрона:

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.6)$$

и принимает значения от 0 до $n - 1$: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$. Если $l = 0$, то момент импульса $M = 0$. Состояние с $l = 0$ устойчиво, хотя вращательного движения, спасающего электрон от падения на ядро, здесь нет. Устойчивость атома при этом может быть объяснена на основании следствий из соотношения неопределенности. Существенно, что и при $l = 0$ происходит движение электрона относительно ядра, но оно не имеет особенностей кругового движения.

Квантовое число m называется *магнитным*. Оно определяет значение M_z проекции орбитального момента количества движения на выделенное направление, например, на ось z . Число m принимает значения $-l, \dots, 0, \dots, +l$. Магнитное квантовое число m не может превысить азимутальное квантовое число l , как проекция не может превысить величины вектора. Как видно, при одном и том же l квантовое число m принимает $(2l + 1)$ -значений. В отсутствии внешнего поля у атома с данными n и l существует $(2l + 1)$ -состояний с одной и той же энергией, отличающихся значениями магнитного числа m , т. е. возникает $(2l + 1)$ -кратное вырождение относительно квантового числа m . Ориентация вектора M в пространстве при этом произвольна. Под влиянием внешнего магнитного поля вектор M прецессирует вокруг оси, совпадающей с направлением поля (обозначаемой как ось z). При этом проекция M_z момента импульса на направление внешнего поля принимает строго определенные значения:

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4.7)$$

Теперь каждое из $(2l + 1)$ состояний отличается ориентацией вектора M относительно направления поля, и благодаря

этому энергия отдельных состояний отличается на величину энергии взаимодействия с полем. Вырождение относительно квантового числа m снимается. Квантовое число m называется магнитным, потому что через него выражается также проекция (на направление внешнего магнитного поля) магнитного момента, связанного с орбитальным.

У электрона имеется *собственный момент количества движения – спин*. Спин (spin – англ. «веретено») – это угловой момент, присущий собственному внутреннему движению элементарной частицы, в том числе электрона. Представление о том, что спин – это угловой момент, обусловленный вращением тела вокруг его собственной оси, является очень удобной, хотя и неверной моделью, которой, тем не менее, часто пользуются для объяснения ряда свойств. Спин – чисто квантовое явление и аналогий в классической механике не имеет. Спин характеризует внутреннее свойство электрона подобно массе и заряду. В отличие от орбитального момента, спин всегда сохраняется (как внутреннее свойство). Спин электрона определяется по общим законам квантовой теории. Величина спинового углового момента электрона определяется спиновым квантовым числом s , которое принимает положительное полуцелое значение $1/2$. Величина спина электрона определяется выражением:

$$\mathbf{S} = \hbar\sqrt{s(s + 1)}, \quad s = 1/2 \quad (4.8)$$

и равняется $0,91 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, в каком бы состоянии и при каких бы условиях ни находился электрон (спин – это неизменяемая характеристика частицы).

Ориентация спинового углового момента квантована (ограничена определенными углами). Эта ориентация характеризуется его проекцией на произвольно выбранную ось z и определяется значением *спинового магнитного квантового числа m_s* :

$$S_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm s = +1/2, -1/2. \quad (4.9)$$

У электрона возможны два значения m_s , а именно: $m_s = +1/2$ соответствует проекции спинового момента на ось z величиной $1/2\hbar$ и $m_s = -1/2$ соответствует проекции на ось z величиной $-1/2\hbar$. Проекции с различными знаками часто называют «спин вверх» и «спин вниз» и обозначают стрелками, соответственно направленными.

Отметим, что спином обладает подавляющее большинство микрочастиц. Например, у протона и нейтрона $s = 1/2$, а у фотона $s = 1$.

Одноэлектронную волновую функцию $\Psi_{n,l,m}$ вида (4.4), соответствующую определенному набору квантовых чисел n, l, m , принято называть *атомной орбиталью* (АО). Атомная орбиталь описывает пространственное распределение электрона в атоме или дает описание состояния электрона. Понятие «атомная орбиталь» введено в квантовой механике Малликеном вместо понятия «атомная орбита» (точная траектория), предложенного Резерфордом и Бором.

Символ атомной орбитали записывается с учетом квантовых чисел n и l . Это объясняется тем, что именно n и l характеризуют поведение электрона. Главное квантовое число n обозначается арабской цифрой, а орбитальное квантовое число l – строчной буквой латинского алфавита:

Квантовое число l	0	1	2	3	4	5
Символ орбитали	s	p	d	f	g	h

Например, орбиталь $\Psi_{3,2,1}$ ($n = 3, l = 2, m = 1$) обозначается символом $3d$.

Энергия электрона (4.5) зависит только от главного квантового числа n . Отсюда следует, что каждому собственному значению E_n (кроме случая $n = 1$) соответствует несколько

собственных функций $\Psi_{n,l,m}$, отличающихся значениями квантовых чисел l и m . Это означает, что электрон может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях. Например, энергией E_2 ($n = 2$) обладают четыре состояния: $\Psi_{2,0,0}$, $\Psi_{2,1,-1}$, $\Psi_{2,1,0}$, $\Psi_{2,1,+1}$.

Состояния с одинаковой энергией называют *вырожденными*, а число различных состояний с определенным значением энергии E_n – *кратностью вырождения* данного энергетического уровня.

Кратность вырождения n -го уровня водородоподобной системы можно определить, учитывая число возможных значений l и m . Каждому из n значений квантового числа l соответствует $2l + 1$ значений m . Поэтому полное число N различных состояний для данного n равно

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = n^2. \quad (4.10)$$

Следовательно, кратность вырождения n -го энергетического уровня водородоподобных систем равна n^2 .

С учетом собственного момента (спина) электрона это число надо удвоить:

$$N = 2n^2. \quad (4.11)$$

Задача. Атом водорода находится в основном состоянии. Какова вероятность нахождения электрона внутри сферы объемом 1 пм^3 с центром в ядре?

Решение. Волновая функция электрона в основном ($1s$) состоянии запишется в виде

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r) \cdot \Theta_{0,0}(\theta) \cdot \Phi_0(\varphi) =$$

$$= 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Очевидно, что функция $\Psi_{1,0,0}$ не зависит от углов θ и φ . Вероятность нахождения электрона выражается как $\Psi^2(r)d\tau$. Объем 1 пм^3 столь мал, что он может рассматриваться как бесконечно малый, поэтому будем считать $d\tau \approx 1 \text{ пм}^3$. Для сферы с центром в ядре $r = 0$, поэтому

$$\begin{aligned} [\Psi^2(r)d\tau]_{r=0} &= \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{a_0^3} d\tau = \frac{1}{3,14 \cdot 53^3 \text{ пм}^3} \cdot 1 \text{ пм}^3 = \\ &= 2,14 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Ответ. Вероятность нахождения электрона внутри сферы объемом 1 пм^3 с центром в ядре равна $2,14 \cdot 10^{-6}$.

2. Радиальная и угловая составляющие волновой функции. Радиальная функция распределения

В квантовой теории нельзя говорить о траекториях электрона в атоме. Имеет смысл лишь состояние (Ψ -функция) и вероятность местонахождения электрона в том или ином месте в поле ядра. Для наглядности вводят представление об электронном облаке, плотность распределения которого в каждой точке пропорциональна плотности вероятности местонахождения электрона в этой точке.

Плотность вероятности местонахождения электрона задается квадратом модуля волновой функции $|\Psi|^2$ или $\Psi\Psi^*$. Вероятность нахождения электрона в объеме $d\tau$ равна $|\Psi|^2 d\tau$, где элементарный объем $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$ – сферический слой толщиной dr и радиусом r .

Вероятность нахождения электрона в пространстве между значениями r и $r+dr$ равна

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \\
& = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \\
& = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = P_{nl}(r) dr. \tag{4.12}
\end{aligned}$$

Функцию $P_{nl}(r)$, определяющую вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра, называют *радиальной функцией распределения*.

На рисунке 4.1 показана сама радиальная функция, а на рисунке 4.2 – радиальная функция распределения для некоторых наборов квантовых чисел n и l . Точки, в которых радиальная часть обращается в нуль, называют *узловыми точками*, или просто *узлами*. Аналогично, поверхность, в каждой точке которой радиальная часть обращается в нуль, называют *узловой поверхностью*.

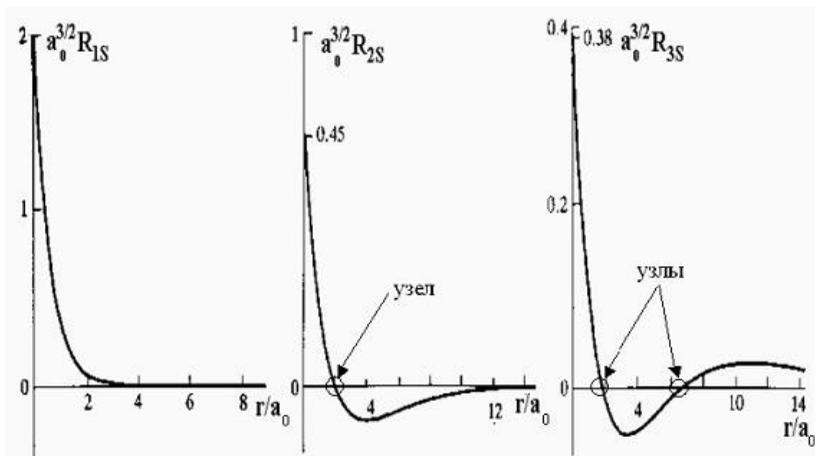
Из рисунка 4.1 видно, что радиальные функции $1s$ и $2p$ не имеют узловых точек, функции $2s$ и $3p$ имеют одну узловую точку, а $3s$ – две узловые точки. Легко заметить закономерность, согласно которой число узлов радиальной части равно $n - l - 1$.

По мере увеличения n радиальные функции имеют все меньшие максимальные (по модулю) значения и все большую протяженность.

Функции с $l = 0$ при $r = 0$ отличны от нуля, тогда как функции с $l \neq 0$ они в этой точке обращаются в нуль.

Из кривых радиальных функций распределения видно, что существует конечная, хотя и исчезающе малая, вероят-

ность нахождения электрона даже на очень больших расстояниях от ядра. Для каждой кривой существует максимум электронной плотности. Для состояния $1s$ этот максимум совпадает с радиусом первой борвской орбиты $a_0=0,53 \text{ \AA}$. Для всех кривых в точке $r = 0$ радиальная функция распределения равна нулю.



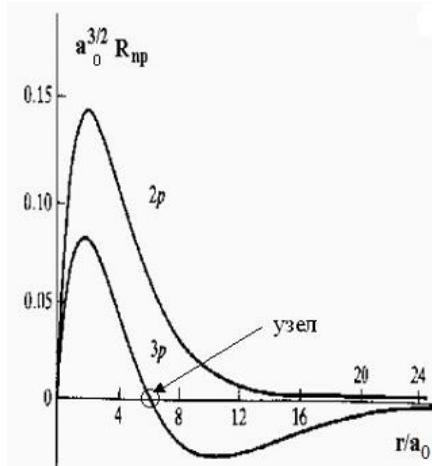


Рис. 4.1. Радиальные функции $1s$ -, $2s$ -, $3s$ -, $2p$ -, $3p$ -состояний атома водорода.

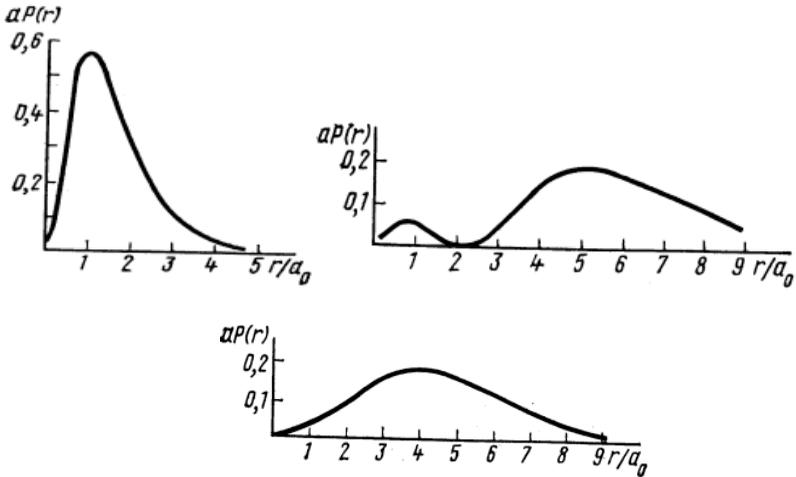


Рис. 4.2. Радиальные функции распределения $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -состояний атома водорода.

3. Расчет средних величин

Знание полной волновой функции позволяет вычислить любые ее свойства по соотношению (2.27). Пользуясь этим соотношением, можно рассчитать некоторые важные характеристики водородоподобного атома.

Так, среднее расстояние между электроном и ядром определяется по уравнению

$$\langle r \rangle = \int \Psi_{n,l,m}^*(r) r \Psi_{n,l,m}(r) d\tau, \quad (4.13)$$

где $\Psi_{n,l,m}$ – волновая функция (атомная орбиталь), описывающая состояние электрона в атоме, $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$ – элемент объема в сферической системе координат.

Функцию $\Psi_{n,l,m}$ для электрона можно записать, воспользовавшись таблицами 4.1 и 4.3.

Потенциальная энергия атома водорода определяется соотношением (4.1). Поэтому для нахождения среднего значения потенциальной энергии необходимо сначала вычислить среднее значение обратного расстояния $1/r$. Так, среднее значение обратного расстояния в состоянии $1s$ атома водорода определяется

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \int \Psi_{1s}^* \frac{1}{r} \Psi_{1s} d\tau. \quad (4.14)$$

Состояние электрона в $1s$ -состоянии описывается функцией

$$\Psi_{1s} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (4.15)$$

Тогда

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \iiint_{000}^{\infty\pi 2\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \right]^2 \frac{1}{r} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi &= (-\cos \pi + \cos 0) \cdot (2\pi - 0) = \\ &= (1 + 1) \cdot 2\pi = 4\pi. \\ \langle \frac{1}{r} \rangle &= 4\pi \frac{1}{\pi} \frac{1}{a_0^3} \int_0^{\infty} r e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^2}{2^2} = \frac{1}{a_0}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Отсюда

$$\langle U_{1s} \rangle = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{a_0}. \quad (4.18)$$

Энергия атома водорода в $1s$ состоянии равна

$$E_{1s} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{e^2}{2a_0}, \quad (4.19)$$

где a_0 – радиус первой боровской орбиты:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (4.20)$$

Сумма средней потенциальной и кинетической энергий равна полной энергии:

$$E_{1s} = \langle U_{1s} \rangle + \langle T_{1s} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}. \quad (4.21)$$

Среднее значение кинетической энергии равно

$$\langle T_{1s} \rangle = E_{1s} - \langle U_{1s} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} + \frac{e^2}{a_0} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}. \quad (4.22)$$

Используя классическое выражение для кинетической энергии, можно рассчитать среднюю скорость электрона в состоянии $1s$.

Задача. Найдите среднее расстояние между электроном и ядром $\langle r \rangle$ для орбитали $2s$ водородоподобного атома.

Решение. Волновая функция электрона в состоянии $2s$ запишется в виде

$$\begin{aligned} \Psi_{2,0,0}(r, \theta, \varphi) &= R_{2,0}(r) \cdot \Theta_{0,0}(\theta) \cdot \Phi_0(\varphi) = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}. \end{aligned}$$

Среднее расстояние – это ожидаемая величина r , определяемая соотношением (4.13).

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \iiint_{000}^{\infty\pi 2\pi} \left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\right)^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \\ \langle r \rangle &= \frac{1}{32\pi} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} r^3 dr = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} r^3 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \left(4 - 4 \frac{Zr}{a_0} + \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) dr = \\
&= \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} \left(4r^3 e^{-\frac{Zr}{a_0}} - 4 \frac{Zr^4}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}} + \frac{Z^2 r^5}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right) dr = \\
&= \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \left[4 \cdot \frac{3!}{\left(\frac{Z}{a_0} \right)^4} - \frac{4Z}{a_0} \cdot \frac{4!}{\left(\frac{Z}{a_0} \right)^5} + \frac{Z^2}{a_0^2} \cdot \frac{5!}{\left(\frac{Z}{a_0} \right)^6} \right] = \\
&= \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \left(\frac{24a_0^4}{Z^4} - \frac{96a_0^4}{Z^4} + \frac{120a_0^4}{Z^4} \right) = 6 \frac{a_0}{Z}.
\end{aligned}$$

При решении воспользовались формулой (см. Приложение XII)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \geq 0).$$

Ответ. Среднее расстояние между электроном и ядром для орбитали $2s$ водородоподобного атома равно $6a_0/Z$.

4. Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра

Плотность вероятности нахождения электрона от ядра на расстоянии r в основном $1s$ состоянии атома водорода, согласно (4.12), равна

$$P(r) = [R_{nl}(r)]^2 r^2 = \frac{1}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}. \quad (4.23)$$

Максимальное значение этой функции, соответствующее наиболее вероятному положению электрона, может быть найдено из ее экстремума

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{2r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2r^2}{a_0^4} e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0; \quad (4.24)$$

$$\frac{2r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) = 0; \quad \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) = 0,$$

откуда $r_{\text{вер.}} = a_0$.

Таким образом, наиболее вероятное расстояние электрона от ядра точно совпадает с радиусом первой боровской орбиты.

5. Спектр водородоподобного атома. Правила отбора

Поглощение и испускание света, а следовательно, и спектральные переходы атома подчиняются правилу частот Бора

$$h\nu = E_k - E_i, \quad (4.25)$$

где E_k и E_i — уровни энергии, соответствующие состояниям с волновыми функциями Ψ_k и Ψ_i .

Для водородоподобного атома частота кванта поглощаемого света в результате перехода из состояния с главным квантовым числом $n - 1$ в более высокоэнергетическое состояние с главным квантовым числом n определяется соотношением

$$h\nu = \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (4.26)$$

Спектры атомов характеризуются не только значениями энергий поглощаемых или излучаемых квантов света, т. е. их частотами, но и вероятностями этих процессов. Последние определяют интенсивности наблюдаемых полос поглощения (испускания). Вероятность электронного перехода (сила осциллятора) из состояния $\Psi_i = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ в $\Psi_k = \Psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi)$ зависит линейно от энергии перехода и квадратично от величины дипольного момента перехода D_{ki} (формула Малликена-Рике):

$$f_{ki} = K \Delta E_{ki} D_{ki}^2, \quad (4.27)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора системы единиц, а D_{ki} определяется как

$$\vec{D}_{ki} = \langle \Psi_k | \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} | \Psi_i \rangle, \quad (4.28)$$

где \vec{r}_{μ} – радиус-вектор μ -того электрона в атоме.

Переходы, для которых $D_{ki} = 0$, называют запрещенными в дипольном приближении. Большая часть возможных переходов в атоме запрещена, в связи с чем в спектроскопии важное значение имеют *правила отбора* для разрешенных переходов.

Отметим, что переходы, запрещенные в дипольном приближении, могут иногда проявляться в атомных спектрах с очень низкой интенсивностью, если они разрешены в более высоких приближениях (например, в квадрупольном). Вероятность таких переходов по сравнению с разрешенными в дипольном приближении весьма мала, и обнаружить соответствующие им линии можно только с помощью высокочувствительных спектральных методов.

Правила отбора по орбитальному числу: возможны переходы, при которых квантовое число l изменяется только на единицу:

$$\Delta l = \pm 1, \quad (4.29)$$

по магнитному числу: возможны переходы, при которых квантовое число m_l не изменяется или изменяется на единицу:

$$\Delta m_l = 0; \pm 1. \quad (4.30)$$

Выделение правил отбора для поглощения света, поляризованного в различных направлениях, имеет смысл только в том случае, когда одно из направлений пространства, например ось z , задано условиями эксперимента. Такая ситуация реализуется, например, при изучении спектров атомов в магнитном поле (эффект Зеемана) или электрическом (эффект Штарка), где направление поля связывается с направлением оси z . В обычных экспериментах все направления в пространстве неразличимы и единственным правилом отбора является требование $\Delta l = \pm 1$.

Таким образом, в спектрах одноэлектронных атомов проявляются переходы из s -состояния только в p -состояние, из p -состояния – в s - и d -состояния, из d -состояния – в p - и f -состояния. Остальные переходы относятся к запрещенным и не регистрируются в спектрах указанных атомов. Важным следствием правил отбора является то, что водородоподобные атомы не из всех возбужденных состояний могут перейти в основное состояние за короткое время. Например, переход из состояния с волновой функцией Ψ_{200} в основное состояние Ψ_{100} запрещен правилом отбора. Переход $\Psi_{200} \rightarrow \Psi_{100}$ может произойти только за счет внешнего воздействия или вследствие безызлучательной дезактивации, которая возникает в результате столкновений атомов. Дол-

гоживущие возбужденные состояния называют *метастабильными*.

Задачи и упражнения

- 4.1. Сопоставьте импульсы электрона в атоме водорода в состояниях атома с квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4$, получаемые в рамках теории Бора и квантовомеханической теории.
- 4.2. Для $1s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение $\langle r \rangle$ и сравните полученное значение с наиболее вероятным расстоянием.
- 4.3. Для $2s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение $\langle r^{-1} \rangle$.
- 4.4. Для $2s$ -состояния атома водорода рассчитайте среднее значение $\langle r \rangle$.
- 4.5. Для $3s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение $\langle r^2 \rangle$.
- 4.6. Для $2s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение $\langle r^2 \rangle$.
- 4.7. Для $1s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение $\langle r^2 \rangle$.
- 4.8. Для $2s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значения потенциальной энергии.

4.9. Рассчитайте среднее значение кинетической энергии и среднюю скорость движения электрона на $1s$ -орбитали атома водорода.

4.10. Для $1s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение потенциальной энергии.

4.11. Найдите наиболее вероятный радиус, при котором будет найден электрон, если он занимает $1s$ -орбиталь водородоподобного атома с атомным номером Z , и приведите его значения в виде таблицы для первых двух периодов периодической таблицы.

4.12. Рассчитайте вероятность нахождения $1s$ -электрона атома водорода в объеме, ограниченном в сферической системе координат следующими значениями r, θ, φ :

$$1,10 a_0 \leq r \leq 1,11 a_0; 0,20\pi \leq \theta \leq 0,21\pi; 0,60\pi \leq \varphi \leq 0,61\pi.$$

4.13. Атом водорода находится в основном состоянии. Какова вероятность нахождения электрона внутри сферы объемом 1 пм^3 с центром в точке, отстоящей на 50 пм от ядра?

4.14. Для $3s$ -состояния водородоподобного атома рассчитайте среднее значение $\langle r \rangle$.

4.15. Какие из перечисленных переходов разрешены в электронном спектре атома: $5s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 3p$, $4s \rightarrow 5f$, $3s \rightarrow 5d$, $4s \rightarrow 5p$?

4.16. Какие из перечисленных переходов разрешены в электронном спектре атома: $2s \rightarrow 1s$, $2p \rightarrow 1s$, $3d \rightarrow 2p$, $5d \rightarrow 4s$, $5p \rightarrow 3s$?

Глава 5 МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Теоретические вопросы

1. Атомные орбитали Слэтера. Эффективные главное квантовое число и заряд. Константа экранирования.
2. Потенциал ионизации. Сродство к электрону.
3. Спин-орбитальное взаимодействие. Квантовые числа.
4. Термы многоэлектронных атомов. Правила Хунда.
5. Спектры многоэлектронного атома. Правила отбора.

1. Атомные орбитали Слэтера. Эффективные главное квантовое число и заряд. Константа экранирования

Как известно, наиболее точный вид волновых функций электронов многоэлектронных атомов получается при решении задачи методом самосогласованного поля, предложенного Д. Р. Хартри (1927) и усовершенствованного В. А. Фоком. Атомные орбитали Хартри-Фока вычислены для большинства атомов и ионов. Однако работа с ними сложна и неудобна из-за того, что атомные орбитали Хартри-Фока не могут быть получены в аналитической форме и представляют собой числовые таблицы. В связи с этим предложены различные аналитические аппроксимации атомных орбиталей, являющихся приближениями к функциям Хартри-Фока.

Наиболее распространенными и удобными приближенными функциями являются атомные орбитали Слэтера:

$$\Psi_{n,l,m} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \exp \left(-\xi \frac{r}{a_0} \right) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (5.1)$$

где N_n – нормировочный множитель;

$\xi = \frac{Z - S_{\text{экp}}}{n^*}$ – орбитальная экспонента;

n^* и $S_{\text{экp}}$ – постоянные числа, определяемые по изложенным ниже правилам.

Форма волновой функции (5.1), предложенная Слэтером, тесно связана с видом атомных орбиталей водородоподобного атома. Функции (5.1) являются решениями для радиальной части уравнения водородоподобного атома, в котором оператор потенциальной энергии имеет вид

$$U(r) = -e^2 \frac{Z - S_{\text{экp}}}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{n^*(n^* - 1)}{r^2}. \quad (5.2)$$

При больших значениях r вторым членом можно пренебречь, тогда

$$U(r) \cong -e^2 \frac{Z - S_{\text{экp}}}{r}. \quad (5.3)$$

Из этой формулы понятен физический смысл константы $S_{\text{экp}}$, определяющей величину экранирования заряда ядра электронами. Собственные значения гамильтониана водородоподобного атома с потенциалом (5.2) равны

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{(Z - S_{\text{экp}})^2}{(n^*)^2}, \quad (5.4)$$

подставив в первом сомножителе значения постоянных величин, получим в эВ

$$E = -13,6 \cdot \frac{(Z - S_{\text{экp}})^2}{(n^*)^2}. \quad (5.5)$$

Формула (5.4) совпадает с формулой (4.5) для водородоподобного атома при условии определения $(Z - S_{\text{экр}})$ как эффективного заряда ядра и n^* как эффективного главного квантового числа.

Правила Слэтера для определения n^* и $S_{\text{экр}}$ сводятся к ряду положений:

1) значение n^* связано с главным квантовым числом следующим образом:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

2) постоянные экранирования $S_{\text{экр}}$ находят, распределяя орбитали по группам: $(1s)$, $(2s, 2p)$, $(3s, 3p)$, $(3d)$, $(4s, 4p)$, $(4d)$, $(4f)$, $(5s, 5p)$ и т. д. Все орбитали одной группы имеют одинаковую радиальную функцию. Значение $S_{\text{экр}}$ для данной орбитали является суммой вкладов, вносимых отдельными электронами, т. е. вклад в $S_{\text{экр}}$ равен:

а) нулю для любых электронов, расположенных во внешних группах;

б) 0,35 от каждого электрона в той же группе, кроме рассматриваемого; в группе $1s$ вместо этого значения берется 0,30;

в) для s - и p -электронов по 0,85 от каждого электрона с главным квантовым числом на единицу меньше, чем у рассматриваемого электрона, и по 1,00 от всех электронов, расположенных еще глубже;

г) для d - и f -электронов по 1,00 от каждого электрона, расположенного во внутренних группах.

Суммируя правила а) – г), запишем формулы для вычисления констант экранирования:

$$(1s) = 0,30 (1s - 1);$$

$$(2s) = (2p) = 0,85 (1s) + 0,35 (2s + 2p - 1);$$

$$\begin{aligned}
 (3s) &= (3p) = 1,0 (1s) + 0,85 (2s + 2p) + 0,35 (3s + 3p - 1); \\
 (4s) &= (4p) = 1,0 (1s + 2s + 2p) + 0,85 (3s + 3p + 3d) + \\
 &\quad + 0,35 (4s + 4p - 1); \\
 (3d) &= 1,0 (1s + 2s + 2p + 3s + 3p) + 0,35 (3d - 1) \text{ и т. д.}
 \end{aligned}$$

При вычислении констант экранирования для данной электронной конфигурации необходимо вместо $1s, 2s, 2p$ и т. д. в правой части равенств подставить числа электронов на данной орбитали.

Задача. При помощи правил Слэтера определите эффективный заряд ядра для $5p$ -электрона атома сурьмы.

Решение. Рассчитаем константу экранирования для $5p$ -электрона атома сурьмы в соответствии с правилами Слэтера:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{экр}}(5p) &= 1,0 (1s + 2s + 2p + 3s + 3p + 3d) + 0,85(4s + 4p + \\
 &\quad + 4d) + 0,35(5s + 5p - 1) = 1,0 (2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 10) + 0,85(2 \\
 &\quad + 6 + 10) + 0,35(2 + 3 - 1) = 28 + 15,3 + 1,4 = 44,7.
 \end{aligned}$$

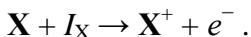
Эффективный заряд ядра равен

$$Z_{\text{эфф}} = Z - S_{\text{экр}} = 51 - 44,7 = 6,3.$$

Ответ. Эффективный заряд ядра для $5p$ -электрона атома сурьмы равен 6,3.

2. Потенциал ионизации. Сродство к электрону

Потенциалом ионизации атома X (I_X) называют минимальное значение энергии, необходимое для удаления электрона из атома X , т. е.



Второй, третий и т. д. потенциалы ионизации определяются как энергии, необходимые для удаления электрона от однозарядного (X^+), двухзарядного (X^{2+}) положительного иона атома X и т. д.

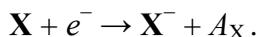
Основные экспериментальные методы определения потенциалов ионизации основаны на нахождении предела сходимости спектральных линий в атомных спектрах или применении метода фотоэлектронной спектроскопии.

Самый простой путь расчета I_X заключается в использовании *теоремы Купманса*, которая гласит, что потенциал ионизации электрона равен энергии орбитали, с которой он удаляется. Это правило является приближенным, так как оно предполагает, что остальные электроны не будут перестраиваться, т. е. ионизация не вызывает электронной реорганизации.

Более правильно потенциал ионизации атома следует вычислять как разность полных энергий нейтрального атома и иона. Обе величины можно получить с помощью метода Хартри-Фока, который, однако, не учитывает эффекты корреляции между электронами.

Для приближенной оценки энергии атома до и после ионизации можно воспользоваться формулой (5.4) и правилами Слэтера.

Сродством к электрону атома X (A_X) называют энергию, которая выделяется при присоединении к нейтральному атому X электрона с образованием отрицательного иона, т. е.



Экспериментальные методы определения сродства к электрону весьма сложны, поэтому значения A_X определены не для всех элементов таблицы Д. И. Менделеева. Следует отметить, что и расчет этого свойства представляет слож-

ную задачу, хотя формально схема проста: требуется взять разность энергий нейтрального атома и отрицательного иона. Расчет энергии отрицательного иона вносит основную ошибку. Для более точного расчета сродства к электрону следует использовать более строгие теории, выходящие за рамки приближения Хартри-Фока.

Задача. Рассчитайте по правилам Слэтера первый потенциал ионизации атома углерода.

Решение. Потенциал ионизации можно вычислить как разность полных энергий нейтрального атома и иона, т. е.

$$I_1(\text{C}) = E(\text{C}) - E(\text{C}^+),$$

где полные энергии атома и иона есть суммы орбитальных энергий электронов.

Энергия атома углерода равна

$$E(\text{C}) = 2 E(1s) + 2 E(2s) + 2 E(2p),$$

энергия катиона углерода составляет

$$E(\text{C}^+) = 2 E(1s) + 2 E^*(2s) + 1 E^*(2p).$$

Энергия электронов $E(1s)$ в атоме и катионе одинакова, электроны $2s$ и $2p$ в атоме и катионе обладают разной энергией, поэтому

$$I_1(\text{C}) = E(\text{C}) - E(\text{C}^+) = 2 E(2s) + 2 E(2p) - 2 E^*(2s) - 1 E^*(2p).$$

Энергию электронов вычислим, используя соотношение (5.5). Найдем сначала константы экранирования. Для нейтрального атома углерода

$$S_{\text{экp}}(2s) = S_{\text{экp}}(2p) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 2 - 1) = 2,75,$$

для катиона углерода

$$S^*_{\text{экp}}(2s) = S^*_{\text{экp}}(2p) = 0,85 \cdot 2 + 0,35 \cdot (2 + 1 - 1) = 2,4.$$

$$\begin{aligned} E(2s, 2p) &= 13,6 \cdot \frac{(Z - S_{\text{экp}})^2}{(n^*)^2} = 13,6 \cdot \frac{(6 - 2,75)^2}{2^2} = \\ &= 13,6 \cdot 2,64 = 35,9 \text{ эВ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^*(2s, 2p) &= 13,6 \cdot \frac{(Z - S^*_{\text{экp}})^2}{(n^*)^2} = 13,6 \cdot \frac{(6 - 2,4)^2}{2^2} = \\ &= 13,6 \cdot 3,24 = 44,1 \text{ эВ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_1(\text{C}) &= E(\text{C}) - E(\text{C}^+) = 4 E(2s, 2p) - 3 E^*(2s, 2p) = \\ &= 4 \cdot 35,9 - 3 \cdot 44,1 = 143,6 - 132,3 = 11,3 \text{ эВ.} \end{aligned}$$

Ответ. Первый потенциал ионизации атома углерода равен 11,3 эВ.

3. Спин-орбитальное взаимодействие. Квантовые числа

При сильном межэлектронном взаимодействии квантовые числа отдельных электронов в многоэлектронном атоме теряют физический смысл из-за их неразличимости, т. е. нельзя каждому электрону приписать собственный угловой и спиновый моменты. Имеет смысл в этом случае говорить лишь о *полном орбитальном* и *полном спиновом моментах* совокупности электронов. Для них действительны следующие соотношения:

$$|\vec{L}| = \hbar \cdot \sqrt{L(L+1)}, \quad (5.6)$$

$$|\vec{S}| = \hbar \cdot \sqrt{S(S+1)}, \quad (5.7)$$

где L и S – соответственно *полное орбитальное* и *полное спиновое квантовые числа*.

Полное орбитальное квантовое число L определяется через значения орбитальных квантовых чисел l_i , отдельных электронов. L может принимать только целые положительные значения и значение, равное нулю. Замкнутые оболочки s^2 , p^6 , d^{10} и т. д. имеют полный момент, равный нулю, и для вычисления L различных электронных систем необходимо рассматривать электроны только в незаполненных оболочках. Для двух электронов с орбитальными квантовыми числами l_1 и l_2 квантовое число L принимает значения

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2 + 1), |l_1 - l_2|, \quad (5.8)$$

всего $2l_2 + 1$ значение при $l_2 < l_1$ или $2l_1 + 1$ при $l_1 < l_2$.

Например, для двух p -электронов с $l_1 = l_2 = 1$ L может принимать значения 2, 1 и 0; для двух p - и d -электронов $l_1 = 1$ и $l_2 = 2$ $L = 3, 2, 1$.

Если имеется три электрона с $l_i \neq 0$, то сложение моментов может быть произведено последовательным сложением вначале l_i для двух электронов и потом сложением каждого из полученных значений результирующего L с l_3 . В общем случае, когда число электронов в незамкнутых оболочках больше двух, сначала находят результирующий орбитальный момент каждой оболочки и затем последующим сложением находят результирующий орбитальный момент всего атома. Если L_1 и L_2 – результирующие моменты двух различных оболочек, то

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|, \quad (5.9)$$

когда $L_1 > L_2$.

Аналогично буквенным обозначениям орбиталей в атоме водорода состояния с различными L обозначают следующим образом:

L	0	1	2	3	4	5
Обозначение	S	P	D	F	G	H

Полное спиновое квантовое число S находится по тем же правилам. Для замкнутых оболочек $S=0$, и значения полного спина любой электронной системы определяются спинами электронов в незамкнутых оболочках. Квантовое число S полного спина для оболочек, заполненных не более чем наполовину, может принимать следующие дискретные значения:

$$S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2, \dots, \frac{1}{2} \text{ (или } 0), \quad (5.10)$$

где N – число электронов в незамкнутой оболочке.

В зависимости от того, является ли N четным или нечетным, значения S соответственно будут целыми или полуцелыми.

Аналогично проекциям орбитального m и спинowego m_s моментов электрона в водородоподобном атоме для многоэлектронных систем вводятся проекции полного орбитального M_L и полного спинowego M_s моментов, которые могут принимать дискретный ряд значений:

$$M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L, \text{ всего } 2L+1 \text{ значений}; \quad (5.11)$$

$$M_s = S, S-1, \dots, -S+1, -S, \text{ всего } 2S+1 \text{ значений}. \quad (5.12)$$

Токи, связанные с орбитальным движением электрона и с его спином, взаимодействуют друг с другом. Каждый из этих токов создает магнитное поле, которое воздействует на другой ток. Взаимодействие магнитных полей, создаваемых токами, обуславливает зависимость орбитального и спинового моментов количества движения совокупности электронов, его называют *спин-орбитальным взаимодействием* или *спин-орбитальной связью*. Энергия спин-орбитального взаимодействия много меньше разности энергетических уровней электронов, но, несмотря на это, она оказывает существенное влияние на стационарные состояния атома. Это влияние приводит к снятию вырождения состояний с одним и тем же квантовым числом орбитального движения. Подобное снятие вырождения служит основной причиной появления тонкой структуры атомных спектров в отсутствие внешних полей.

Энергия спин-орбитального взаимодействия зависит не только от угловых моментов L и S , но и от их суммы. В связи с этим возникает необходимость введения полного углового момента атома J , являющегося векторной суммой полного орбитального и спинового моментов:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (5.13)$$

причем величины $|J|$, так же как и $|L|$ и $|S|$, квантуются:

$$|J| = \hbar \cdot \sqrt{J(J+1)}, \quad (5.14)$$

где J – квантовое число полного углового момента атома принимает положительные целые или полуцелые значения:

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S| + 1, |L-S|. \quad (5.15)$$

При $L > S$ число возможных значений J равно $2S+1$, при $L < S$ $J=2L+1$.

Проекция полного момента J на ось z принимает дискретный ряд значений:

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J, \quad (5.16)$$

т. е. всего $2J+1$ значений.

Задача. Найдите состояния полного орбитального момента, который может возникнуть из комбинации двух d -электронов.

Решение. Воспользуемся правилом (5.8).

Для двух d -электронов $l_1 = l_2 = 2$. Минимальное значение L : $|l_1 - l_2| = |2 - 2| = 0$, тогда $L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, \dots, 0 = 4, 3, 2, 1, 0$. Всего значений $2l + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$.

Ответ. $L = 4, 3, 2, 1, 0$.

Задача. Найдите состояния полного орбитального момента, который может возникнуть из комбинации трех p -электронов.

Решение. Рассмотрим взаимодействие двух p -электронов $l_1 = l_2 = 1$. Минимальное значение L : $|l_1 - l_2| = |1 - 1| = 0$, тогда $L' = 1 + 1, 1 + 1 - 1, \dots, 0 = 2, 1, 0$. Всего значений $2l + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$. Теперь учтем взаимодействие третьего электрона $l_3 = 1$ со всеми значениями L' . Взаимодействие $l_3 = 1$ с $L' = 2$ дает $L = 3, 2, 1$ ($2l_3 + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ - значения); взаимодействие $l_3 = 1$ с $L' = 1$ дает $L = 2, 1, 0$ ($2l_3 + 1 = 2L' + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ - значения); взаимодействие $l_3 = 1$ с $L' = 0$ дает $L = 1$ ($2L' + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$ - значение).

Ответ. $L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$.

Задача. Какие спиновые состояния возможны для системы из трех электронов, находящихся на различных орбиталях?

Решение. Для двух электронов возможны состояния со значениями полного спинового квантового числа $S_1 = 0$ и $S_1 = 1$. Комбинируя эти состояния со спином третьего электрона ($S_2 = 1/2$), получаем

$$\begin{aligned} S_1 = 0, \quad S_2 = 1/2, \quad S = 1/2. \\ S_1 = 1, \quad S_2 = 1/2, \quad S = 3/2, 1/2. \end{aligned}$$

Ответ. Для системы из трех электронов возможны спиновые состояния $S = 1/2, 1/2, 3/2$.

Задача. Найдите значения квантовых чисел полного углового момента для электронной конфигурации np^2 .

Решение. Для p -электронов $l_1 = l_2 = 1$; $s_1 = s_2 = 1/2$. Значения полного орбитального квантового числа $L = 2, 1, 0$; полного спинового квантового числа $S = 1, 0$.

Если $L = 2$ и $S = 1$, значения квантового числа полного углового момента $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|+1, |L-S| = 3, 2, 1$ (всего $2S + 1 = 3$ -значения). Аналогично: $L = 1$ и $S = 1, J = 2, 1, 0$; $L = 0$ и $S = 1, J = 1$; $L = 2$ и $S = 0, J = 2$; $L = 1$ и $S = 0, J = 1$; $L = 0$ и $S = 0, J = 0$.

Ответ. Значения квантовых чисел полного углового момента для электронной конфигурации np^2 : $J = 3, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 0, 0$.

4. Термы многоэлектронных атомов. Правила Хунда

На основании экспериментальных данных по атомной спектроскопии и теоретических расчетов энергий различных состояний были выработаны общие правила классификации атомных состояний и их энергетической последова-

тельности. Определенное энергетическое состояние атома называют *атомным термом*.

Классификация термов осуществляется в соответствии с величинами орбитального, спинового и полного моментов атома. Терм обозначают следующим образом: $^{2S+1}L_J$. Слева вверху записывается мультиплетность состояния, определяемая величиной полного спина S и показывающая число возможных значений проекции полного спинового момента.

Для данной электронной конфигурации атома может существовать несколько термов. Порядок расположения термов по энергии определяется эмпирическими правилами Хунда:

1. Терм основного состояния (терм с самой низкой энергией) всегда имеет самое высокое значение спиновой мультиплетности.
2. Если несколько термов имеют одинаковую мультиплетность, то наиболее стабильным будет тот, который имеет максимальное L .
3. Для конфигураций с не более чем наполовину заполненными оболочками самым стабильным является терм с минимальным значением J ; если оболочка заполнена более чем наполовину, то самым стабильным будет терм с максимальным значением J .

Правила Хунда применимы только для определения термина основного состояния.

Для определения термина основного состояния атомов удобно пользоваться последовательностью правил, которые называются мнемоническими правилами Грегори. (*Мнемоника* – искусство запоминания, совокупность приемов, имеющих целью облегчить запоминание, основаны на законах ассоциации).

1. Записывается электронная конфигурация незаполненных оболочек атома.

2. Электроны распределяются по соответствующим ячейкам так, чтобы в соответствии с первым и вторым правилами Хунда получить максимальные значения S и L , т. е. составляется конфигурация с максимальным числом неспаренных спинов и максимально возможным числом электронов в ячейках с наибольшими значениями m .

3. Квантовые числа m электронов суммируются и дают M_L . Полученное значение M_L определяет величину квантового числа L .

4. По числу неспаренных электронов определяется мультиплетность термина.

5. В соответствии с третьим правилом Хунда находится квантовое число J .

Задача. Запишите обозначение термина для электронной конфигурации основного состояния атома серы.

Решение. Воспользуемся правилами Грегори.

1. $S 3s^2 p^4$

2.

m_l	+1	0	-1
m_s	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow

3. $M_L = \sum |m_l| = |1 + 1 + 0 - 1| = 1$; $L = 1$; P - состояние.

4. $S = 2 \cdot 1/2 = 1$; мультиплетность $2S + 1 = 3$.

5. Возможные значения $J = L + S, L + S - 1, L - S = 2, 1, 0$.

Оболочка заполнена более чем наполовину; следовательно, выбирается максимальное значение $J = 2$.

Таким образом, имеем символ термина 3P_2 .

Ответ. Терм основного состояния атома серы 3P_2 .

Задача. Найдите с помощью правил Хунда число электронов в единственной незаполненной подоболочке атома, основной терм которого 3F_2 .

Решение. Символ F означает, что $L = 3$. Спиновое число находим из мультиплетности: $3 = 2S + 1$, откуда $S = 1$. Поскольку $J = 2$, то оно может быть представлено только как $J = L - S$, а это значит, согласно правилу Хунда, что подоболочка d (ей отвечает $L = 3$) заполнена менее, чем наполовину, и только таким способом

m_l	+2	+1	0	-1	-2
m_s	↑	↑			

Соответствующая электронная конфигурация d^2 .

Ответ. Терму 3F_2 отвечает электронная конфигурация d^2 .

В таблице 5.1 приведены возможные термы для ряда конфигураций эквивалентных (имеющих одинаковые n и l) и неэквивалентных электронов.

Очевидно, что термы конфигурации, содержащей n эквивалентных электронов, совпадают с термами конфигураций, в которой не хватает n электронов до закрытой оболочки. Так, термы конфигураций p^2 и p^4 , d^1 и d^9 одинаковы. Закрытые оболочки всегда имеют один терм 1S .

При определении термов конфигураций, содержащих как эквивалентные, так и неэквивалентные электроны, необходимо найти сначала возможные термы эквивалентных электронов. Затем берутся возможные комбинации величин L и S и определяются нужные термы.

Таблица 5.1

Термы различных конфигураций эквивалентных и не-эквивалентных электронов

Эквивалентные электроны		Неэквивалентные электроны	
Конфигурация	Терм	Конфигурация	Терм
s^2, p^6, d^{10}	1S	ss	$^1S, ^3S$
p^1, p^5	2P	sp	$^1P, ^3P$
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$	sd	$^1D, ^3D$
p^3	$^2P, ^2D, ^4S$	pp	$^1D, ^3D, ^1P, ^3P$ $^1S, ^3S$
d^1, d^9	2D		
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G,$ $^1D, ^1S$		

Продемонстрируем нахождение термов на примере конфигурации $2s^1 2p^3$. Один s -электрон имеет терм 2S . Конфигурации p^3 соответствуют термы $^4S, ^2D, ^2P$ (см. табл. 5.1). Комбинируя значения L и S этих термов, получим термы конфигурации $s^1 p^3$ (в порядке возрастания энергии):

$$^5S > ^3D > ^3P > ^3S > ^1D > ^1P.$$

Величины разностей энергий термов обычно сравнимы с энергиями химических связей и химических реакций. Так, энергии 1D и 1S термов атома углерода с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$ выше терма основного состояния 3P соответственно на 105 и 235 кДж/моль. Терм 5S конфигурации $1s^2 2s^1 2p^3$ лежит выше терма 3P приблизительно на 402 кДж/моль. Энергию, необходимую для перевода атома из одной электронной конфигурации в другую, например $s^2 p^2$ в $s^1 p^3$, называют *энергией промотирования*.

5. Спектры многоэлектронного атома. Правила отбора

Как и в атоме водорода, в многоэлектронном атоме переход с электронного уровня E_i , характеризующегося волновой функцией Ψ_i , на уровень E_k с функцией Ψ_k считается разрешенным, если отличен от нуля матричный элемент:

$$\bar{D}_{ki} = \int \Psi_k (\sum_{\mu} \vec{r}_{\mu}) \Psi_i d\tau. \quad (5.17)$$

Точные вычисления матричных элементов показывают, что для многоэлектронных атомов в приближении LS -связи разрешены переходы только между термами одинаковой мультиплетности, т. е. изменение полного спина системы должно быть равно нулю:

$$\Delta S = 0. \quad (5.18)$$

Квантовые числа L и J при электронных переходах должны меняться не более чем на единицу, т. е.

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad (5.19)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (5.20)$$

причем переход из состояния с $L = 0$ в состояние с $L = 0$ запрещен, откуда вытекает также условие запрещенности перехода с уровня с $J = 0$ на уровень с $J = 0$.

По мере увеличения спин-орбитального взаимодействия запрещенные правилами электронные переходы могут появиться в спектрах атомов, однако обычно с весьма малой по сравнению с разрешенными переходами интенсивностью.

В присутствии внешнего поля энергия уровня зависит от квантового числа M_J . Правила отбора в этом случае дополняются соотношением

$$\Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (5.21)$$

Задачи и упражнения

5.1. При помощи правил Слэтера определите:

а) значение орбитальных экспонент $(Z - S_{\text{экp}})/n^*$ для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома фтора, находящегося в основном состоянии;

б) константы экранирования $S_{\text{экp}}$ для $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$ и $3d$ орбиталей атома железа;

в) эффективный заряд ядра для $6s$ -электрона атома гадолиния.

5.2. При помощи правил Слэтера рассчитайте константу экранирования и эффективный заряд для электрона, расположенного на внешнем электронном уровне атома элемента с порядковым номером 55.

5.3. Какова величина эффективного заряда, действующего на $3d$ -электрон атома марганца?

5.4. При помощи правил Слэтера определите значение орбитальной экспоненты $(Z - S_{\text{экp}})/n^*$ для $4s$ - и $3d$ -орбиталей атома цинка, находящегося в основном состоянии.

5.5. Рассчитайте по правилам Слэтера первый потенциал ионизации атома кислорода. Ответ выразите в эВ.

5.6. Рассчитайте по правилам Слэтера первый потенциал ионизации атома кремния. Ответ выразите в эВ.

5.7. Рассчитайте по правилам Слэтера первый потенциал ионизации атомов натрия и калия. Ответ выразите в эВ.

5.8. Рассчитайте по правилам Слэтера первый потенциал ионизации атома азота. Ответ выразите в эВ.

5.9. Рассчитайте по правилам Слэтера первый и второй потенциалы ионизации атома углерода. Ответ выразите в эВ.

5.10. Найдите первые потенциалы ионизации для элементов серы, селена и теллура, используя правила Слэтера, и полученные результаты сравните с экспериментальными данными.

5.11. Найдите первые потенциалы ионизации и потенциалы ионизации $3d$ -электронов атомов железа, никеля и цинка и сравните полученные значения с экспериментальными значениями.

5.12. Атом имеет: а) два, б) три, в) четыре электрона на различных орбиталях. Какие значения может принимать квантовое число полного спина S ? Какова должна быть мультиплетность в каждом случае?

5.13. Какие значения J могут быть обусловлены следующими термами: 1S , 2P , 3P , 3D , 2D , 1D , 4D ? Сколько состояний (различающихся по M_J) может быть на каждом уровне? Какие переходы разрешены между перечисленными термами?

5.14. Запишите возможные обозначения термов для следующих атомных конфигураций: Li $(1s^2)2s$; Br $(1s^2 \dots)4p^5$; Na $(1s^2 2s^2 2p^6)3p$; Sc $(1s^2 \dots)3d$.

5.15. Найдите значения квантового числа полного орбитального момента импульса, возникающего из комбинации орбитальных моментов: а) двух p -электронов; б) одного d -электрона и одного f -электрона; в) двух p -электронов и одного d -электрона. Для каждого случая запишите символы термов.

5.16. Найдите систему термов для а) девяти эквивалентных d -электронов, б) двух эквивалентных f -электронов и в) двух эквивалентных p -электронов.

5.17. Используя правило Хунда, найдите наиболее устойчивый терм атома, электронная конфигурация незаполненной подболочки которого: а) nd^2 ; б) nd^3 ; в) nd^5 .

5.18. Расположите в порядке возрастания энергии термы 1S_0 , 3P_0 , 1D_2 , 3P_2 , 3P_1 , характеризующие энергетические состояния атома углерода.

5.19. Какой из указанных термов 3P_0 и 3P_2 описывает основное состояние атома кремния, а какой атома серы? Дайте обоснованный ответ.

5.20. Какой из термов 3F или 3P описывает основное состояние атома титана?

5.21. Найдите термы основного состояния атомов Ca, Sb, Se, Br.

5.22. Найдите все возможные термы атома кислорода.

5.23. Найдите значения полного углового момента, который может быть обусловлен: а) d -электроном со спином, б) f -электроном со спином; в) s -электроном со спином.

5.24. Запишите обозначения термов для конфигураций основного состояния атомов Na и F и конфигурации возбужденного состояния атома C ($1s^2 2s^2$) $2p^1 3p^1$.

5.25. Найдите кратность вырождения основного состояния атома, электронная конфигурация незаполненной подоболочки которого nd^6 .

5.26. Какие электронные переходы являются разрешенными между состояниями, получающимися из конфигураций p^2 и pd ?

5.27. Какие переходы между термами запрещены, если исходный терм 1S_0 , 3P_1 или $^2F_{5/2}$, а конечные термы: а) 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 ; б) 3D_1 , 1D_2 , 3D_3 , 1S_0 , 1P_1 ; в) $^2S_{1/2}$, $^2D_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, $^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$?

5.28. Запишите терм основного состояния атома азота. Какие термы, возникающие при возбуждении электрона с $2p$ -орбитали на орбиталь с квантовым числом $n = 3$, могут наблюдаться при прямом поглощении электромагнитного излучения?

5.29. Найдите максимально возможный полный угловой момент и соответствующий символ терма атома в состоянии с электронной конфигурацией $1s^2 2p^1 3d^1$.

5.30. Определите символ терма атома, мультиплетность которого равна пяти, кратность вырождения по квантовому числу J – семи и значение орбитального квантового числа равно максимально возможному в этих условиях.

5.31. Запишите символ терма, кратность вырождения которого по J равна семи, и квантовые числа L и S связаны соотношением $L = 3S$.

Глава 6

СВОЙСТВА π -СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ. МЕТОД ХЮККЕЛЯ

Теоретические вопросы

1. *Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ).*
2. *Расчет энергий молекулярных орбиталей в методе МОХ. Аннулены.*
3. *Расчет коэффициентов при атомных орбиталях в методе МОХ. Полиены.*
4. *Молекулы с гетероатомами в методе МОХ.*
5. *Электронные плотности, заряды, порядки связей, поляризуемости, индексы свободной валентности. Молекулярные диаграммы.*
6. *Энергетические критерии ароматичности.*

1. *Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ)*

Наиболее простой и в то же время наиболее точной областью квантовой химии является теория электронного строения органических соединений с кратными связями (ненасыщенные системы). При расчете ненасыщенных соединений обычно используют так называемое σ, π -приближение.

В ненасыщенных соединениях многие химические и физические свойства определяются сравнительно небольшой частью электронов – π -электронами. Соединения с кратными связями обладают высокой реакционной способностью, большой поляризуемостью, сильным влиянием донорных и акцепторных заместителей на электронную структуру и спектры поглощения, которые, как правило, обусловлены наиболее подвижными π -электронами.

Ненасыщенные органические молекулы чаще всего являются плоскими. Поэтому все атомные орбитали (АО) ва-

лентной оболочки можно разбить на АО, образующие σ -связи, и АО, образующие π -связи. При этом первые симметричны, а вторые антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы. Например, у молекулы этилена C_2H_4 есть десять σ -АО и две π -АО.

σ, π -Приближение заключается в том, что вместо решения задачи для всех валентных орбиталей решаются уравнения только для π -АО, σ -АО, имеющие глубоко лежащие энергетические уровни, считаются неполяризованными и включаются в ядерный остов. Другими словами, предполагают, что π -электроны движутся в потенциальном поле, создаваемом ядрами и электронами, находящимися на σ -АО. Эта плодотворная идея принадлежит Э. Хюккелю (1931). Так, для этилена вместо двенадцати АО рассматривается только две. Для антрацена упрощения еще более значительны: вместо шестидесяти шести АО необходимо рассмотреть только четырнадцать.

Разновидность метода МО ЛКАО, предложенная Хюккелем, называется *методом молекулярных орбиталей Хюккеля* (сокращенно МОХ).

Особенности метода МОХ:

1. Молекулярная π -орбиталь есть одноэлектронная волновая функция, которая находится при помощи вариационного метода в виде линейной комбинации АО:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_k\varphi_k, \quad (6.1)$$

где φ_k – $2p$ -АО атомов углерода, по одной от каждого атома, всего k орбиталей.

2. Вековой определитель имеет порядок равный k . Сокращенно определитель можно записать, как

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (6.2)$$

Вековой определитель имеет k корней, то есть, решив его, получают k МО π -типа с энергиями E_1, E_2, \dots, E_k .

В методе МОХ вводится ряд упрощающих предположений, благодаря которым решение векового определителя становится общедоступным.

3. В качестве первого упрощения принимают, что все диагональные матричные элементы – кулоновские интегралы – равны между собой: $H_{11} = H_{22} = \dots = H_{kk} = \alpha$.

Это упрощение вполне обосновано. Действительно, кулоновский интеграл приближенно равен орбитальной энергии электрона в свободном атоме и не зависит от положения атома в молекуле. Постулируется, что интеграл α равен потенциалу ионизации электрона в атоме. Как показывает анализ, предположение о постоянстве кулоновского интеграла является удовлетворительным для неполярных и мало полярных молекул.

4. Второе упрощение состоит в том, что все недиагональные элементы H_{ij} , называемые резонансными интегралами, принимают равными нулю, кроме тех, которые отвечают паре соседних атомов. Это допущение не совсем корректно, так как пренебрегает влиянием несвязанных атомов.

5. Третье упрощение предполагает постоянство всех резонансных интегралов для пар соседних атомов. Если i и j – индексы соседних атомов, то резонансные интегралы $H_{ij} = \beta$. Это допущение разумно для соединений с неполярной связью и наиболее приемлемо для систем типа бензола, где все атомы углерода эквивалентны.

6. В качестве четвертого упрощения принимается, что все интегралы перекрывания $S_{ij} = 0$. Для нормированных АО все интегралы $S_{ii} = \int \varphi^2 d\tau = 1$.

7. В основном состоянии $2n$ электронов молекулы занимают n наиболее низких МО. Полная энергия молекулы принимается равной сумме орбитальных энергий всех электронов:

$$E_{\text{мол}} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i. \quad (6.3)$$

Для обоснования этого постулата принимается, что усредненная энергия отталкивания электронов и энергия отталкивания ядер взаимно компенсируются.

Энергия диссоциации молекулы или сумма энергий связей примерно равна

$$D = 2n\alpha - 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i, \text{ если } n - \text{четное}, \quad (6.4)$$

$$D = (2n - 1)\alpha - 2 \sum_{i=1}^{i=n-1} E_i - E_n, \text{ если } n - \text{нечетное} \quad (6.5)$$

Это допущение необоснованно, т. к. не учитывает энергию межэлектронного отталкивания атомных остовов, в поле которых движется каждый электрон.

8. Кулоновский и резонансный интегралы α и β , как правило, не вычисляются из-за больших математических трудностей, а рассматриваются как параметры, то есть служат единицами измерения энергии. При их оценке сравнивают результаты расчета и экспериментальные данные.

Перечисленные допущения для большинства молекул не имеют достаточных оснований, и для них расчеты методом МОХ не представляют интереса. Тем не менее, метод МОХ сыграл огромную роль во внедрении и распространении квантово-механических представлений в органической химии. Это простой и удобный, легко численно реализуемый способ относительной качественной оценки многих химических и физических свойств сопряженных органических соединений.

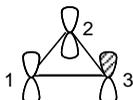
2. Расчет энергий молекулярных орбиталей в методе МОХ. Аннулены

Яркой демонстрацией успеха метода МОХ, его описательных и предсказательных возможностей является расчет энергетических уровней и относительной устойчивости моноциклических углеводородов с общей формулой C_nH_n , где каждый атом углерода образует по три σ -связи (две С-С и одну С-Н, формальная гибридизация sp^2), так что π -орбитали молекулы образуют n орбиталей p -типа (по одной от каждого атома углерода). Такие соединения называются *аннуленами*, при этом указывается число атомов в цикле. Например, бензол – [6]-аннулен, циклооктатетраен – [8]-аннулен. Следует отметить, что методы получения и химия аннуленов в настоящее время хорошо разработаны.

Рассмотрим схему расчета энергетических уровней (энергий π -МО) в методе МОХ, а также выводы, которые можно сделать на основании таких расчетов.

Проведем расчет π -энергетических уровней циклопропеноидальной системы. Известно, что устойчивыми являются катионы, общим методом синтеза производных которых служит отнятие гидрид-иона от молекул легкодоступных циклопропенов.

Орбитали атомов углерода, которые образуют систему σ -связей молекулы, мы рассматривать не будем. Кольцо циклопропена плоское (атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии). Три $2p_z$ -орбитали, расположенные перпендикулярно плоскости кольца, служат базисом π -МО циклопропеновой системы:



Пронумеруем p_z -орбитали атомов углерода и будем искать МО в виде их линейной комбинации типа:

$$\Psi_i = c_{1i}\varphi_1 + c_{2i}\varphi_2 + c_{3i}\varphi_3, \quad (6.6)$$

где φ_1 , φ_2 и φ_3 атомные p_z -орбитали трех атомов углерода.

Задача состоит в нахождении коэффициентов при АО и энергии E_i МО, определяемых решением системы линейных однородных уравнений:

$$\sum_{\mu=1}^3 c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (6.7)$$

Соответствующий вековой определитель записывается в виде:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (6.8)$$

Учтем приближения метода Хюккеля. Все диагональные элементы (кулоновские интегралы) равны между собой: $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$ (см. пункт 3). В циклопропене все атомы углерода являются соседними, поэтому, согласно пункту 5, недиагональные элементы (резонансные интегралы) также равны $H_{12} = H_{21} = H_{31} = H_{32} = H_{13} = H_{23} = \beta$. Все интегралы перекрывания равны нулю, кроме S_{11} , S_{22} и S_{33} , которые принимаются равными 1 (см. пункт 6). Тогда вековой определитель (6.8) можно записать в следующем виде:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6.9)$$

Разделим каждую строку определителя на β и введем обозначение:

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x. \quad (6.10)$$

При этом вековой определитель запишется:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (6.11)$$

Раскрывая определитель (6.11), получаем характеристическое уравнение

$$x^3 - 3x + 2 = 0.$$

Это уравнение имеет три действительных корня:

$$x_1 = -2; \quad x_2 = x_3 = 1,$$

которые с учетом (6.10) соответствуют трем энергетическим уровням (один из уровней дважды вырожден):

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = -2; \quad E_1 = \alpha + 2\beta,$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = 1; \quad E_2 = E_3 = \alpha - \beta.$$

Величины кулоновского (α) и резонансного (β) интегралов отрицательны. Это означает, что уровень E_1 имеет меньшее значение и соответствует связывающей МО, энергия которой ниже, чем α , то есть энергия электрона на p_z -АО изолированного атома углерода; α принимается за условный нулевой уровень. Вырожденные уровни E_2 и E_3 лежат выше нулевого уровня и принадлежат разрыхляющим МО (рис. 6.1).

Заполнение энергетических уровней электронами происходит по обычным правилам: принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

В радикале циклопропенила третий электрон с равным основанием может быть помещен на любую из двух вырожденных разрыхляющих МО. Симметрия ядерной конфигурации молекулы при этом должна быть нарушена. Можно показать, что искажение centrosymmetric конфигурации атомов циклопропенильного кольца приведет к дополнительному увеличению электронной энергии. По этой причине радикальное состояние нехарактерно для производных циклопропенила.

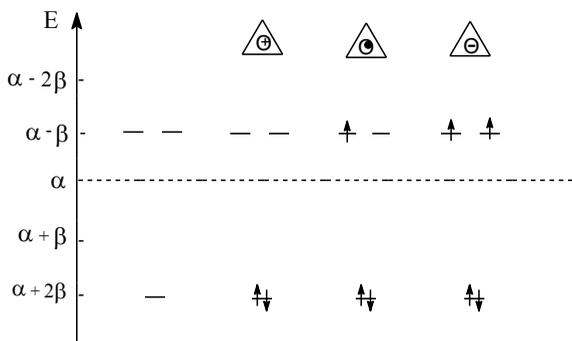


Рис. 6.1. Энергетические уровни π -МО циклопропенильной системы и их заполнение электронами в катионе, радикале и анионе.

Энергетически выгодно состояние катиона циклопропенила, имеющего только пару электронов на связывающей МО. Отдача разрыхляющего электрона какому-либо сильному акцептору происходит достаточно легко. Был получен как незамещенный циклопропенил-катион, так и некоторые его производные, например, трихлоро-, дифенил- и дипропилпроизводные. Все они устойчивы, несмотря на то, что углы в цикле составляют лишь 60° . Трипропилциклопропенил-, три-*трет*-бутилциклопропенил- и трициклопропилциклопропенил-катионы относятся к наиболее устойчивым из известных карбокатионов, они стабильны даже в водных растворах. Об устойчивости катиона циклопропенила свидетельствует тот факт, что одноэлектронное электрохимическое восстановление катиона трифенилциклопропенила требует очень высокого потенциала, значительно более высокого, чем для других карбокатионов. Эквивалентность трех атомов углерода в трифенилциклопропенил-

катионе была продемонстрирована с помощью изотопной метки ^{14}C .

В циклопропенильном анионе четвертый электрон, заселяющий π -МО, занимает в соответствии с правилом максимального значения полного спина вторую вырожденную МО. Анион, следовательно, является бирадикалом. Поскольку в нем уже два электрона находятся на разрыхляющих орбиталях, это состояние крайне нестабильно. Действительно, производные циклопропена можно отнести к самым слабым СН-кислотам (они не склонны отщеплять протон с образованием циклопропенильного аниона и не образуют металлоорганических соединений). Константа равновесия реакции депротонирования триметилциклопропена оценивается величиной 10^{-65} ($pK = 65$). Это самая слабая кислота из всех, для которых в настоящее время измерены константы ионизации, значительно более слабая, чем, например, метан ($pK = 59$) или другие насыщенные углеводороды. Производные циклопропенил-аниона были получены в виде короткоживущих интермедиатов в некоторых реакциях обмена, однако все попытки получить сам ион или относительно устойчивую форму одного из его производных до сих пор не увенчались успехом.

Процедуру нахождения корней можно значительно упростить, приняв во внимание, что для энергетических уровней циклических полиенов, включающих N атомов, выполняется общее соотношение (в рамках настоящего учебного пособия его вывод рассматриваться не будет):

$$x_k = -2 \cos \frac{2\pi}{N} k; \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (6.12)$$

А. Фрост и Б. Мусулин предложили простой и полезный графический образ уравнения (6.12). Правильный N -угольник, отвечающий молекуле или иону аннулена, вписывается в окружность, имеющую радиус 2 (в единицах $\frac{\alpha - E}{\beta}$), таким образом, что одна из вершин N -угольника лежит на расстоянии радиуса от горизонтального диаметра. Последний соответствует нулевому уровню: $x = 0$, $E = \alpha$. Расстояние от него до уровней пересечения окружности с вершинами N -угольника определяет, согласно уравнению (6.12), значения его корней.

Графический способ решения уравнения (6.12) для системы циклопентадиенила продемонстрирован на рис. 6.2.

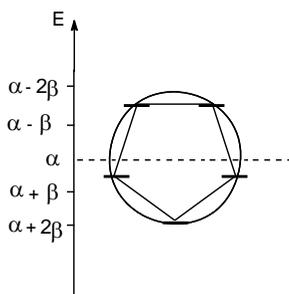


Рис. 6.2. Графическое определение энергетических уровней циклопентадиенила.

Как следует из рис. 6.2, система циклопентадиенила имеет три связывающих уровня, на которых можно разместить шесть π -электронов — число, отвечающее аниону. В нейтральной системе с пятью π -электронами одна из связывающих МО будет занята не полностью, и, следовательно, радикал циклопентадиенила будет менее устойчивым, чем анион. Но так как все эти электроны занимают связываю-

щие МО, он способен к существованию, а его пентаарилзамещенные производные являются стабильными радикалами. Значительный интерес представляет катион циклопентадиенилия. Теория предсказывает для него основное состояние с двумя неспаренными электронами, так как две вырожденные связывающие МО заполняются электронами в соответствии с правилом Хунда. Поскольку при этом остаются еще две вакансии для электронов на связывающих МО, такой катион будет мало устойчив. Действительно существование незамещенного катиона циклопентадиенила было доказано лишь недавно.

Бензол является одним из представителей органических соединений, электронное и пространственное строение которых на протяжении многих десятилетий активно обсуждалось учеными-химиками. Особая термическая устойчивость бензола и его производных, стремление молекул этих соединений сохранять неизменным в химических превращениях шестичленное кольцо привели к выделению этих соединений в самостоятельный класс – класс *ароматических* соединений. Сопряженные циклические углеводороды и гетероциклические соединения, характеризующиеся свойствами, подобными свойствам бензола: термодинамическая стабильность, наличие диамагнитного кольцевого тока, равенство или приблизительное равенство межъядерных расстояний за исключением тех случаев, когда симметрия системы нарушена присутствием гетероатома, копланарность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения или расщепления, получили название *бензоидных*, а соединения, не обладающие этими свойствами, – *небензоидных*. Из анализа свойств бензола и его аналогов было выведено общее и концептуально важное понятие органической химии – *ароматичность*.

С точки зрения метода МОХ свойства бензола определяются строением его электронной оболочки.

Решение общего уравнения для циклических полиенов (6.12) дает для бензола шесть молекулярных орбиталей, три из которых – связывающие ($x_1 = -2, x_3 = x_4 = -1$) и три – разрыхляющие ($x_4 = x_5 = 1, x_6 = 2$). Имеющиеся МО образуют четыре энергетических уровня, два из которых дважды вырождены. Шесть π -электронов бензола размещены на трех связывающих глубоко расположенных МО (рис. 6.3).

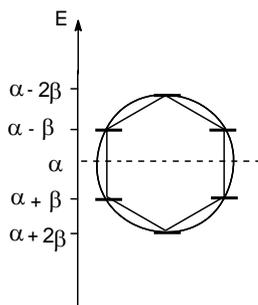


Рис. 6.3. Графическое определение энергетических уровней бензола.

Самая низкая орбиталь обладает энергией

$$E_1 = \alpha + 2\beta.$$

Две следующие связывающие орбитали дважды вырождены:

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta.$$

Разрыхляющие орбитали имеют «зеркально» расположенные уровни:

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta \text{ и } E_6 = \alpha - 2\beta.$$

В бензоле нет локализованных двухцентровых связей. Электроны π -связей занимают делокализованные шести-

центровые орбитали, охватывающие все бензольное кольцо. Все связывающие π -орбитали заполнены электронами, образующими замкнутую шестиэлектронную оболочку.

Повышенная стабильность соединений с π -электронным секстетом давно была известна химикам, однако именно Э. Хюккель дал ему ясное теоретическое объяснение: высокая устойчивость циклических сопряженных полиенов обусловлена особенностями строения их π -электронной системы и присуща лишь тем из них, которые имеют полностью замкнутую электронную оболочку, содержащую максимальное число электронов на связывающих МО и не содержащую электронов на МО других типов.

Из этого определения понятна устойчивость аннуленов с π -электронным секстетом (бензола, циклопентадиенильного аниона), а также следует, что к ароматическим соединениям следует отнести и ряд других аннуленов, для которых указанные выше требования выполнимы.

Из формулы (6.12) вытекает, что общее число электронов, которое можно поместить на связывающие МО аннулена, складывается из двух электронов в любом аннулене, занимающих нижнюю связывающую МО, и электронов на попарно вырожденных связывающих МО. Число электронов на каждой паре этих уровней равно 4, а на n уровнях $4n$. Отсюда замкнутыми электронными оболочками, в которых все электроны находятся на связывающих уровнях и, следовательно, ароматическими свойствами должны обладать все аннулены или их ионы с общим числом π -электронов (N), которое подчиняется условию

$$N = 4n + 2; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.13)$$

Это выражение есть широко известное *правило Хюккеля* $4n + 2$, которое имеет строгое теоретическое обоснование и объясняет повышенную стабильность бензола ($n = 1$), кати-

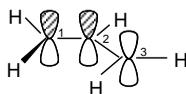
она циклопропена ($n = 0$), аниона циклопентадиена ($n = 1$). Кроме того, для $n = 2, 3, 4, \dots$ правило Хюккеля предсказывает устойчивость [10]-аннулена, [14]-аннулена, [18]-аннулена, соответственно моноанионов [9]-аннулена, [13]-аннулена, монокатионов [7]-аннулена, [11]-аннулена и т. д.

Подобные системы с $4n$ -электронами, наоборот, дестабилизированы по сравнению с нециклическими структурами, имеющими то же количество π -электронов: циклобутadiен чрезвычайно реакционноспособен и имеет тенденцию к распаду на две молекулы ацетилена, циклооктатераен не существует в виде плоской конфигурации. Для этого вида электронной дестабилизации сопряженных органических соединений Р. Бреслоу предложил термин «антиароматичность».

3. Расчет коэффициентов при атомных орбиталях в методе МОХ. Полиены

Выше продемонстрированы возможности метода МОХ при описании свойств аннуленов. Не менее полезен этот метод и для описания линейных полиенов. Рассмотрим схему расчета энергетических уровней на примере аллила.

В аллиле $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ имеется три атома углерода, и он является простейшим представителем нечетных полиенов. Как и все нечетные полиены, аллил представляет собой свободный радикал.



Базисом π -МО будут служить три p_z -орбитали трех атомов углерода (как и в системе циклопропена).

Волновая функция π -МО будет иметь вид:

$$\Psi_i = c_{1i}\varphi_1 + c_{2i}\varphi_2 + c_{3i}\varphi_3, \quad (6.14)$$

где φ_1 , φ_2 и φ_3 атомные p_z -орбитали трех атомов углерода.

Соответствующий вековой определитель записывается в виде:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (6.15)$$

Учтем приближения метода Хюккеля. В отличие от системы циклопропена, в аллиле не все атомы углерода являются соседними, поэтому имеем: $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$, $H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = \beta$, $H_{13} = H_{31} = 0$, $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$, остальные интегралы перекрывания равны 0. Тогда вековой определитель (6.14) можно записать в следующем виде:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6.16)$$

Используем обозначение (6.10):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (6.17)$$

Характеристическое уравнение имеет вид:

$$x^3 - 2x = 0, \quad (6.18)$$

его корни:

$$x_1 = -\sqrt{2}; \quad x_2 = 0; \quad x_3 = \sqrt{2}.$$

Отсюда имеем три π -МО:

- связывающую с энергией $E_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta$;
- несвязывающую, которой соответствует энергия $E_2 = \alpha$;
- разрыхляющую с энергией $E_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta$.

На рис. 6.4 приведена энергетическая диаграмма МО аллила.

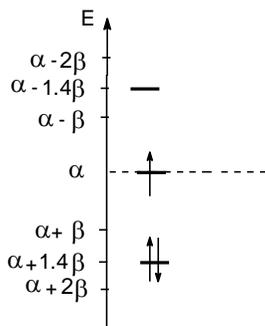


Рис. 6.4. *Диаграмма энергетических уровней аллила.*

Система уравнений для нахождения коэффициентов АО в МО аллила, соответствующая определителю (6.17), записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 c_1 x + c_2 &= 0; \\
 c_1 + c_2 x + c_3 &= 0; \\
 c_2 + c_3 x &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{6.19}$$

Дополнительным уравнением будет условие нормировки:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1.
 \tag{6.20}$$

Вычислим значения коэффициентов c_1 , c_2 и c_3 в МО для различных x . Подставим $x_1 = -\sqrt{2}$ в систему (6.19) и решим ее относительно c_1 , c_2 и c_3 :

$$\begin{aligned} -c_1\sqrt{2} + c_2 &= 0; \\ c_1 - c_2\sqrt{2} + c_3 &= 0; \\ c_2 - c_3\sqrt{2} &= 0; \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 &= 1. \end{aligned}$$

Выразим из первого уравнения системы c_2 :

$$c_2 = c_1\sqrt{2}$$

и подставим во второе уравнение:

$$c_1 - 2c_1 + c_3 = 0,$$

откуда получим:

$$c_1 = c_3.$$

(Тот же результат получается при подстановке в третье уравнение.)

Подставим в четвертое уравнение вместо коэффициентов c_2 и c_3 их выражения:

$$c_1^2 + 2c_1^2 + c_1^2 = 1$$

или

$$4c_1^2 = 1,$$

откуда имеем

$$c_1 = \frac{1}{2}, \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = \frac{1}{2}.$$

Аналогично для $x_2 = 0$ получаем следующие значения коэффициентов:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_2 = 0, \quad c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

и для $x_3 = \sqrt{2}$:

$$c_1 = \frac{1}{2}, \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = \frac{1}{2}.$$

Зная коэффициенты при АО, получим следующие МО аллила (начиная с нижней связывающей МО):

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3; \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3; \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3. \end{aligned} \tag{6.21}$$

Для энергетических уровней линейных полиенов с общей формулой C_nH_{n+2} , так же как и для аннуленов, в методе МОХ можно найти общее решение. Как показал Ч. Коулсон, решением будет выражение:

$$x_k = -2 \cos \frac{\pi}{N+1} k, \tag{6.22}$$

где $k = 1, 2, \dots, N$, где N – число атомов углерода в полиене или число электронов в π -системе.

Следовательно, энергетические уровни полиенов можно найти из общего соотношения:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{N+1} k. \quad (6.23)$$

Для коэффициентов МО имеем формулу:

$$c_{k\mu} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{\pi}{N+1} k\mu, \quad (6.24)$$

где k – индекс МО, μ – индекс АО.

Проанализируем системы уровней энергии молекул полиенов. Из уравнения (6.23) следует, что у четных полиенов имеется $N/2$ связывающих орбиталей и все они заполнены парами электронов, разрыхляющие орбитали (число их также $N/2$) – свободны. У нечетных полиенов имеется $(N-1)/2$ связывающих орбиталей, заполненных парами электронов, и столько же разрыхляющих (все они свободны), но имеется еще одна несвязывающая орбиталь, на которой находится один электрон. Поэтому четные полиены – обычные молекулы, нечетные – радикалы.

Как следует из соотношения (6.23), по мере увеличения числа углеродных атомов расстояние между соседними уровнями сближается, уменьшается и расстояние между высшей занятой МО (ВЗМО) и низшей свободной МО (НСМО). При $N \rightarrow \infty$ различие в энергиях между ВЗМО ($k = N/2$) и НСМО ($k = N/2 + 1$) стремится к нулю (рис. 6.5).

Это сказывается на свойствах. Во-первых, энергия перехода ВЗМО \rightarrow НСМО в высших полиенах уменьшается, и спектр поглощения смещается в сторону более низких частот. Поэтому полиены после C_{10} приобретают окраску. Во-вторых, у полиенов с большим числом атомов углерода уровни становятся очень близкими, и энергетическая щель между ВЗМО и НСМО очень мала. Такая система уровней напоминает систему уровней в полупроводниках, и высоко-

молекулярные полиены, как и полупроводники, обладают электронной проводимостью.

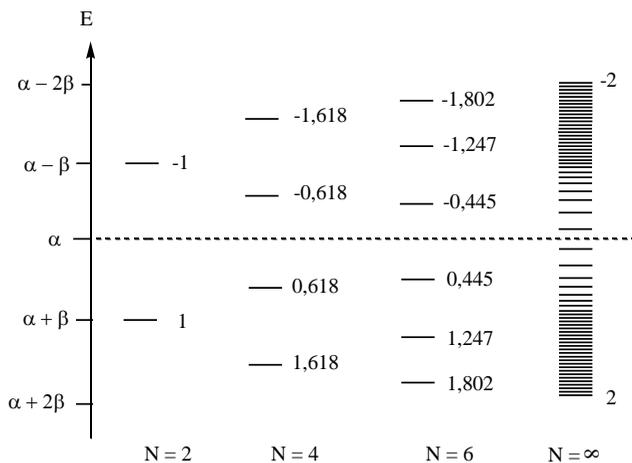


Рис. 6.5. Зависимость молекулярных уровней энергии от длины полиена при $N \rightarrow \infty$ (N – четное).

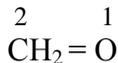
Экспериментально показано, что величина энергетической щели при $N \rightarrow \infty$ в полиене стремится к предельному значению ~ 2 эВ, но не к нулю. Такое несоответствие объясняется недостатками как метода МОХ, так и той модели (полная выравненность всех связей), для которой справедливо соотношение (6.22).

4. Молекулы с гетероатомами в методе МОХ

Простейшей молекулой, содержащей двойную связь $C=O$, является молекула формальдегида H_2CO .

Как и в случае этилена, в молекуле формальдегида в образовании π -системы принимают участие электроны двух

атомов, однако эти электроны формально относятся к атомам разных элементов:



Вековой определитель для этой молекулы при обычных допущениях Хюккеля представлен как

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6.25)$$

Из трех параметров этого уравнения α_1 , β_{12} и α_2 известен лишь последний – кулоновский интеграл sp^2 -углеродного атома, который ранее был обозначен α . Значение резонансного интеграла для связи С=О можно выразить через резонансный интеграл связи С=C:

$$\beta_{12} = \beta_{\text{CO}} = K\beta. \quad (6.26)$$

Подобным образом запишем выражение для кулоновского интеграла кислорода:

$$\alpha_1 = \alpha_0 = \alpha + h\beta. \quad (6.27)$$

В соотношениях (6.25) и (6.26) K и h – безразмерные параметры. Подставив α_1 и β_{12} из указанных соотношений в (6.24) и поделив каждый член определителя на β , получим

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} + h & K \\ K & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0. \quad (6.28)$$

Используя соотношение (6.10), имеем

$$\begin{vmatrix} x+h & K \\ K & x \end{vmatrix} = 0. \quad (6.29)$$

Таким образом, задача расчета соединений с гетероатомами сводится к задаче определения параметров h для кулоновского и K для резонансного интеграла гетероатома и связей, которые он образует.

Поскольку метод МОХ – полуэмпирический, общий способ оценки K и h состоит в следующем. Так как величина кулоновского интеграла симбатна электроотрицательности атома, можно ожидать существования связи между ними. Для атома (A), вносящего в π -систему один электрон, предложена следующая корреляция между электротрицательностью по Полингу и h :

$$h_A = \chi_A - \chi_C. \quad (6.30)$$

Если атом вносит в π -систему два электрона, например, азот в анилине, кислород в фуране и др., его эффективная электроотрицательность будет выше, так как электроны находятся в поле двухположительного атомного остова и притягиваются к нему сильнее. В этом случае значение h должно быть увеличено.

Значения K для резонансных интегралов подбирают эмпирически. Ориентиром для такого подбора служит пропорциональность между резонансными интегралами и интегралами перекрытия:

$$K_{CA} = \beta_{CA}/\beta_{CC} = S_{CA}/S_{CC}. \quad (6.31)$$

Это соотношение автоматически учитывает различие в интегралах перекрытия для связей, образованных гетеро-

атомами. Его используют также для расчета резонансных интегралов углерод-углеродных связей, длины которых отличаются от ароматической связи С–С (1,397 Å). Так, для формально простой связи =С–С= в бутадиене (1,46 Å) $K = 0,9$, а двойной связи в бутадиене –С=С– (1,34 Å) $K = 1,1$ (Приложение XIII).

В настоящее время во многих работах опубликованы наборы параметров гетероатомов и образуемых ими связей, применяемые в методе МОХ. Из приведенных в публикациях таблиц следует, что для карбонильного атома кислорода значения h и K равны 1.

Принимая в определителе (6.28) $h = 1$ и $K = 1$, получим:

$$\begin{vmatrix} x + 1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (6.32)$$

Откроем определитель:

$$x^2 + x - 1 = 0.$$

Корни этого уравнения:

$$x_1 = -1,618; \quad x_2 = 0,618.$$

Откуда энергетические уровни МО:

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta;$$

$$E_2 = \alpha - 0,618\beta.$$

Диаграмма энергетических уровней молекулы формальдегида в сравнении с этиленом приведена на рис. 6.6.

Из диаграммы видно, что увеличение электроотрицательности одного из атомов в сопряженной системе приводит к «проседанию» уровней. При этом связывающая МО стабилизирована значительно в большей степени по сравнению с аналогичной орбиталью этилена ($\Delta E = 0,618\beta$), чем

разрыхляющая ($\Delta E = 0,382\beta$). Этот эффект является общим для любых сопряженных систем с гетероатомами в сравнении с изоэлектронными им углеводородами.

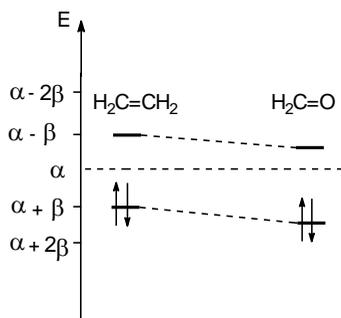


Рис. 6.6. Диаграмма энергетических уровней молекул этилена и формальдегида.

Уравнения для расчета коэффициентов при АО формальдегида, соответствующие определителю (6.32):

$$\begin{aligned} c_1(x + 1) + c_2 &= 0, \\ c_1 + c_2x &= 0, \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1. \end{aligned}$$

Последовательная подстановка корней x_1 и x_2 и решение системы уравнений приводит к МО

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,850 \varphi_1 + 0,525 \varphi_2, \\ \Psi_2 &= 0,525 \varphi_1 - 0,850 \varphi_2. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Большой вклад в связывающую МО вносит АО более электроотрицательного атома (в данном случае кислорода), а в разрыхляющую орбиталь – АО менее электроотрицательного атома (углерода).

5. Электронные плотности, заряды, порядки связей, поляризуемости, индексы свободной валентности. Молекулярные диаграммы

Значениями коэффициентов АО в МО и энергиями МО определяется ряд понятий, которые оказываются полезными при описании результатов расчета волновых функций отдельных молекул и сопоставлении их с экспериментальными характеристиками.

Электронная плотность. Полная электронная плотность, создаваемая π -электронами сопряженной молекулы, равна в приближении ЛКАО МО:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 d\tau &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \Psi_i^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \left(\sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \right)^2 d\tau = \\ &= \sum_i n_i \left(\sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} c_{\mu i} c_{\nu i} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} d\tau \right) = N, \end{aligned} \quad (6.34)$$

где n_i – число электронов на i -той МО; N – общее число π -электронов в молекуле. Коэффициенты $c_{\mu i}$ при АО φ_{μ} предполагаются действительными. При условии ортонормированности АО φ_{μ} и φ_{ν} , принимаемом в методе МОХ, двойная сумма в (6.13) обращается в нуль, и выражение (6.13) сводится к сумме:

$$\sum_i n_i c_{1i}^2 + \sum_i n_i c_{2i}^2 + \dots + \sum_i n_i c_{ri}^2 = N. \quad (6.35)$$

Каждую сумму в выражении (6.14) можно приближенно рассматривать как вклад электронов, находящихся на орбитали μ -того атома, в полную электронную плотность.

Выражение

$$P_{\mu\mu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^2 \quad (6.36)$$

называют *электронной плотностью на μ -том атоме*. Эту величину надо отличать от электронной плотности с физической точки зрения, которая равна произведению $P_{\mu\mu}e$, где e – заряд электрона. Очевидно, что электронная плотность (6.15) связана с электронной заселенностью АО.

Задача. Рассчитайте электронные плотности на атомах в аллильном катионе, радикале и анионе. Воспользуйтесь выражениями для системы МО аллила.

Решение. МО аллила имеют вид (6.21):

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3;$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3;$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3.$$

В аллильном катионе только два π -электрона, которые находятся на связывающей орбитали Ψ_1 , обладающей самой низкой энергией, т. е. $n_1 = 2$, $n_2 = 0$, $n_3 = 0$. Коэффициенты

при атомных орбиталях φ_1 и φ_3 в выражении для Ψ_1 равны между собой, поэтому электронные плотности на 1-ом и 3-ем атомах углерода будут одинаковы

$$P_{11} = P_{33} = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 0,5.$$

Электронная плотность на 2-м атоме углерода

$$P_{22} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1.$$

В аллильном радикале три π -электрона расположены на связывающей Ψ_1 орбитали и несвязывающей Ψ_2 орбитали таким образом, что $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, $n_3 = 0$. Электронные плотности на 1-ом и 3-ем атомах углерода будут равны

$$P_{11} = P_{33} = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1.$$

Вклад АО 2-го атома углерода в несвязывающую МО равен нулю, поэтому электронная плотность на 2-м атоме определяется только коэффициентом в орбитали Ψ_1 :

$$P_{22} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1.$$

В аллильном анионе четыре π -электрона – два на связывающей орбитали и два на несвязывающей ($n_1 = n_2 = 2$, $n_3 = 0$). Электронные плотности имеют значения:

$$P_{11} = P_{33} = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1,5;$$

$$P_{22} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1.$$

Ответ. Электронные плотности на атомах в аллильном:
 катионе $P_{11} = P_{33} = 0,5$; $P_{22} = 1$;
 радикале $P_{11} = P_{33} = 1$; $P_{22} = 1$;
 анионе $P_{11} = P_{33} = 1,5$; $P_{22} = 1$.

Заряд атома определяется выражением

$$q_{\mu} = \eta_{\mu} - P_{\mu\mu}, \quad (6.37)$$

где η_{μ} – число электронов, вносимых атомом μ в общую π -систему; $\eta_{\mu} = 1$ для углерода, пиридинового азота, карбонильного кислорода и $\eta_{\mu} = 2$ для пиррольного и анилинового азота, фуранового, фенольного, оксониевого кислорода.

Задача. Найдите заряды на атомах для производных аллильной системы.

Решение. Воспользуемся величинами $P_{\mu\mu}$, рассчитанными в предыдущей задаче.

Заряды на атомах будут равны:

в катионе $q_1 = q_3 = 1 - 0,5 = 0,5$; $q_2 = 1 - 1 = 0$;

в радикале $q_1 = q_3 = q_2 = 1 - 1 = 0$;

в анионе $q_1 = q_3 = 1 - 1,5 = -0,5$; $q_2 = 1 - 1 = 0$.

Ответ. Заряды на атомах в аллильном катионе равны $q_1 = q_3 = 0,5$; $q_2 = 0$; в аллильном радикале $q_1 = q_3 = q_2 = 0$; в аллильном анионе $q_1 = q_3 = -0,5$; $q_2 = 0$.

Порядок связи. В молекулах ненасыщенных соединений между связанными атомами сосредоточена значительная часть электронной плотности. Для ее характеристики Ч. Коулсон (1939) предложил использовать величину так называемого порядка подвижной связи или просто *порядка связи* между атомами μ и ν :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}. \quad (6.38)$$

Эти члены возникают как коэффициенты при интегралах перекрывания в двойной сумме (6.13) и вследствие ортонормированности АО исчезают вместе с интегралом перекрывания. Если произведение $c_{\mu i} c_{\nu i}$ достаточно велико и положительно, существует значительная вероятность найти электрон на i -ой МО в пространстве между атомами μ и ν .

$P_{\mu\nu}$ – это порядок лишь π -связи, для определения общего порядка связи его необходимо суммировать с порядком σ -связи, принимаемых в МОХ для любых связей равным единице.

Для делокализованных систем с большим числом центров порядки связей имеют значения меньше единицы.

Задача. Рассчитайте порядки π -связей между атомами углерода для аллильных катиона, радикала и аниона.

Решение. Для расчета порядка связей воспользуемся соотношением (6.38) и видом МО аллила (6.21).

Для катиона: $n_1 = 2$, $n_2 = 0$, $n_3 = 0$, поэтому при расчете порядков связей используем коэффициенты при АО только в МО Ψ_1 . Получаем

$$P_{12} = P_{23} = 2 \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707;$$

$$P_{13} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = 0,5.$$

Для радикала: $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, $n_3 = 0$, поэтому порядки связей должны рассчитываться с учетом коэффициентов при АО в несвязывающей орбитали Ψ_2 , однако коэффициент c_{22} равен нулю. Имеем

$$P_{12} = P_{23} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707;$$

$$P_{13} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.$$

Для аниона: $n_1 = 2$, $n_2 = 2$, $n_3 = 0$, имеем

$$P_{12} = P_{23} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707;$$

$$P_{13} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = -0,5.$$

Комментарии. Рассчитанные порядки связей для соседних атомов указывают на их полную выравненность в катионе, радикале и анионе. В аллильном катионе между концевыми атомами (1-м и 3-м) существует значительное связывание $P_{13} = 0,5$, указывающее на тенденцию к циклической ароматической циклопропенильной системе. В радикале это связывание отсутствует, а в анионе порядок связи P_{13} отрицателен, что соответствует антисвязыванию и невыгодности перехода к циклической антиароматической системе циклопропенильного аниона.

Ответ. Порядки π -связей между атомами углерода для аллильных катиона, радикала и аниона составляют: $P_{12} = P_{23} =$

0,707, $P_{13} = 0,5$; $P_{12} = P_{23} = 0,707$, $P_{13} = 0$; $P_{12} = P_{23} = 0,707$, $P_{13} = -0,5$ соответственно.

Можно связать понятия электронной плотности и порядка связи с полной энергией молекулы E .

В методе МОХ, где не учитывается отталкивание между электронами, находящимися как на одной, так и на разных МО, полная энергия есть просто сумма энергий отдельных электронов:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i . \quad (6.39)$$

В приближении Хюккеля для отдельной нормированной МО энергия электрона равна

$$\varepsilon_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \beta_{\mu\nu} , \quad (6.40)$$

где двойное суммирование проведено только по соседним атомам.

С учетом (6.40) выражение (6.39) запишется в виде

$$E = \sum_{\mu} \left(\sum_i n_i c_{\mu i}^2 \right) \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\mu \neq \nu} \left(\sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \right) \beta_{\mu\nu} ,$$

$$E = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} . \quad (6.41)$$

Рассмотрим, как изменится величина полной энергии с изменением кулоновского интеграла α_{μ} . В первом порядке теории возмущений

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha_\mu} \right) \Delta \alpha_\mu = \left[\left(\frac{dE}{d\alpha_\mu} \right) + \sum_\nu \left(\frac{\partial E}{\partial p_{\nu\nu}} \right) \left(\frac{\partial p_{\nu\nu}}{\partial \alpha_\mu} \right) \right] \Delta \alpha_\mu. \quad (6.42)$$

Полная энергия является минимумом по отношению к любому способу варьирования коэффициентов при АО, а т. к. электронные плотности представляют собой функции этих коэффициентов, все члены суммы в уравнении (6.42) не отличаются от нуля. Из (6.41) следует, что

$$P_{\mu\mu} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_\mu}; \quad (6.43)$$

$$\Delta E = P_{\mu\mu} \Delta \alpha_\mu; \quad (6.44)$$

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}}. \quad (6.45)$$

Таким образом, соотношения (6.41), (6.43), (6.45) устанавливают связь между энергией молекулы и электронными плотностями на атомах и порядками связей.

Атом-атомные и связь-связевые поляризуемости. Изменение кулоновского интеграла на атоме μ отразится на величине полной энергии так же, как возмущение второго порядка, поскольку изменение электронной плотности на атоме μ повлечет за собой перераспределение электронных плотностей на других атомах. Степень такого перераспределения характеризует величины атом-атомных поляризуемостей:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu} = \pi_{\mu\nu} = \pi_{\nu\mu} = \frac{\partial P_{\nu\nu}}{\partial \alpha_\mu} = \frac{\partial P_{\mu\mu}}{\partial \alpha_\nu}. \quad (6.46)$$

Подобным образом определяются связь-связевые поляризуемости:

$$\pi_{\mu\nu, \lambda\sigma} = \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial \beta_{\lambda\sigma}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\lambda\sigma} \partial \beta_{\mu\nu}} = \pi_{\lambda\sigma, \mu\nu}. \quad (6.47)$$

Атом-атомные поляризуемости, как и связь-связевые, можно представить в виде зависимости от коэффициентов разложения МО по АО. Предполагая, что коэффициенты при АО действительные, можно получить соотношение

$$\pi_{\mu\nu} = -4 \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{своб}} \frac{(c_{\mu i} c_{\nu i})(c_{\mu j} c_{\nu j})}{E_j - E_i}. \quad (6.48)$$

Для самополяризуемости выражение выглядит так:

$$\pi_{\mu\mu} = -4 \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{своб}} \frac{c_{\mu i}^2 c_{\mu j}^2}{E_j - E_i} \quad (6.49)$$

и является, следовательно, всегда отрицательной величиной. В рамках метода МОХ при определении энергии МО (E_j , E_i) в единицах β атом-атомные поляризуемости получаются в единицах $(1/\beta)$, и так как β – отрицательная величина, то самополяризуемости в этих единицах всегда положительны. Это понятно, т. к. из (6.26) имеем

$$\Delta P_{\mu\mu} = \pi_{\mu\mu} \Delta \alpha_\mu, \quad (6.50)$$

т. е. увеличение кулоновского интеграла на атоме μ должно приводить к увеличению электронной плотности на этом атоме.

Индекс свободной валентности. При объяснении реакционной способности непредельных органических соединений часто используют *индекс свободной валентности*. Можно показать, что максимальное число σ - и π -связей (N_{\max} – сумма порядка связей), в которых может участвовать атом углерода равно 4,732. Такая возможность реализуется в гипотетическом радикале триметиленметана $C(CH_2)_3$ у центрального атома углерода: 3 – σ -связи, 3 – π -связи, порядок каждой из которых равно $\sqrt{3}/3$.

Если атом углерода в молекуле участвует в числе связей $N_\mu < N_{\max}$, то у него имеется свободная валентность:

$$F_\mu = N_{\max} - N_\mu = N_{\max} - \sum P_{\mu\nu} . \quad (6.51)$$

Понятие «индекс свободной валентности» неприменимо для атомов, участвующих в образовании только σ -связей.

Для атомов водорода в этилене индекс свободной валентности равен

$$F_\mu = 4,732 - 3 (\sigma\text{-св}) - 1 (\pi\text{-св}) = 0,732 .$$

Это значение указывает на способность молекулы этилена к присоединению атомов по месту двойной связи. Чем больше значение F_μ , тем выше активность молекулы в реакциях присоединения. У свободных радикалов $F_\mu > 1$.

Задача. Рассчитайте индексы свободной валентности атомов углерода в аллильном радикале.

Решение. Индексы свободной валентности 1-го и 3-го атомов углерода одинаковы, каждый из атомов образует по три

σ -связи, а порядок образуемой ими π -связи равен 0,707 (см. предыдущую задачу). Тогда получим:

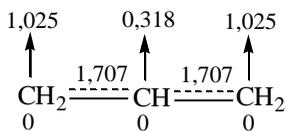
$$F_1 = F_3 = 4,732 - 3 - 0,707 = 1,025 .$$

Индекс свободной валентности 2-го атома углерода, который участвует в образовании двух π -связей с порядком 0,707, равен:

$$F_2 = 4,732 - 3 - 2 \cdot 0,707 = 0,318.$$

Ответ. Индексы свободной валентности атомов углерода в аллильном радикале равны $F_1 = F_3 = 1,025$; $F_2 = 0,318$.

Молекулярные диаграммы. Рассчитанные в приближении метода МОХ электронные плотности, заряды на атомах и индексы свободной валентности принято наносить на соответствующие места при изображении структурной формулы молекулы, вместе с которой они составляют *молекулярную диаграмму*. Например, молекулярная диаграмма аллильного радикала:



Под атомами углерода указаны заряды на атомах, над связями – полные порядки связей (σ и π), над стрелками – индексы свободной валентности.

б. Энергетические критерии ароматичности

Самый простой способ оценки ароматичности заключается в расчете энергии делокализации DE, или энергии резонанса, т. е. разности между полной электронной энергией молекулы и энергиями изолированных двойных связей, включенных в состав молекулы. Эта разность характеризует выигрыш в энергии (стабилизация молекулы) за счет делокализации π -электронов:

$$DE = E - nE_{c=c}. \quad (6.52)$$

Так, например, энергия π -электронов бензола равна

$$E = 6\alpha + 8\beta,$$

энергия π -электронов трех изолированных двойных связей (энергия π -электронов трех молекул этилена) составляет:

$$E = 3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta,$$

откуда получаем $DE = 6\alpha + 8\beta - 6\alpha + 6\beta = 2\beta$.

Теоретические значения DE могут быть сопоставлены с экспериментальными значениями энергии резонанса. Наиболее общий способ их вычисления состоит в сопоставлении теплот атомизации (т. е. энергии, расходуемой на превращение молекулы в изолированные атомы), полученных из экспериментов по теплотам сгорания по аддитивной схеме из усредненных значений энергий связей.

Определение энергии делокализации по уравнению (6.52) имеет большой недостаток, т. к. увеличение размеров π -системы будет всегда приводить к увеличению DE. Однако экспериментальные данные часто не соответствуют этому результату. Например, известно, что линейное аннелирова-

ние бензольных колец приводит к понижению стабильности: если бензол – соединение с исключительной термодинамической устойчивостью и инертностью к реакциям присоединения, то пентацен – высокореакционноспособен. Другой пример: небензоидные ароматические молекулы фульвена, фульвалена, пенталена имеют значительные энергии делокализации, но являются нестабильными.

Приведенные данные требуют изменить определение энергии делокализации DE . Вместо сумм изолированных двойных связей в качестве структуры сравнения для сопряженных циклической системы P . Бреслоу предложил принять равный ей по числу π -электронов и их орбиталей нециклический полиен. Так, для бензола и циклобутадиена структурами сравнения могут служить соответственно гексатриен и бутадиеен. При этом для бензола $DE = 1,012\beta$, а для циклобутадиена $DE = -0,472\beta$, что согласуется со стабильностью первого и неустойчивостью второго.

Задачи и упражнения

- 6.1.** Рассчитайте энергии молекулярных орбиталей циклобутадиена аналитическим и графическим способами. Объясните, почему молекула является нестабильной.
- 6.2.** Используя энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей циклобутадиена, объясните устойчивость комплекса циклобутадиенжелезотрикарбонила.
- 6.3.** Рассчитайте энергии молекулярных орбиталей циклопентадиенила в методе МОХ. Составьте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей.

6.4. Рассчитайте энергии молекулярных орбиталей циклогептатриенила аналитическим и графическим способом. Составьте энергетическую диаграмму. Предскажите устойчивость этой системы.

6.5. Рассчитайте энергии молекулярных орбиталей циклооктатетраена аналитическим и графическим способом. Составьте энергетическую диаграмму. Предскажите устойчивость этой системы.

6.6. Объясните, почему циклобутadiен C_4H_4 и циклооктатетраен C_8H_8 не могут быть ароматическими системами. Ответ поясните соответствующими энергетическими диаграммами.

6.7. Рассчитайте коэффициенты при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях этилена. Запишите вид молекулярных орбиталей. Каковы энергии молекулярных орбиталей?

6.8. Рассчитайте коэффициенты при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях 1,3-бутадиена. Запишите вид молекулярных орбиталей. Каковы энергии молекулярных орбиталей?

6.9. Рассчитайте коэффициенты при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях 1,3,5-гексатриена. Запишите вид молекулярных орбиталей. Каковы энергии молекулярных орбиталей?

6.10. Пользуясь результатами расчетов задачи 6.8, вычислите электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей и индексы свободной валентности в молекуле 1,3-бутадиена. Составьте молекулярную диаграмму.

- 6.11.** Пользуясь результатами расчетов задачи 6.9, вычислите электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей и индексы свободной валентности в молекуле 1,3,5-гексатриена. Составьте молекулярную диаграмму.
- 6.12.** Пользуясь результатами расчетов задачи 6.7, вычислите электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей и индексы свободной валентности в молекуле этилена. Составьте молекулярную диаграмму.
- 6.13.** Вычислите электронные плотности и заряды на атомах кислорода и углерода, а также порядок π -связи углерод-кислород в молекуле формальдегида.
- 6.14.** Оцените перераспределение π -электронной плотности при электронном переходе π - π^* в молекуле этилена.
- 6.15.** Оцените перераспределение π -электронной плотности при электронном переходе π - π^* в молекуле формальдегида.
- 6.16.** Рассчитайте молекулярные орбитали молекулы циклобутадиена в квадратной конфигурации.
- 6.17.** Рассчитайте коэффициенты при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях аминоэтилена. Запишите вид молекулярных орбиталей. Каковы энергии молекулярных орбиталей?
- 6.18.** Пользуясь результатами расчетов задачи 6.17, вычислите электронные плотности, заряды на атомах и порядки связей в молекуле аминоэтилена. Составьте молекулярную диаграмму.

6.19. Рассчитайте полную энергию прямоугольной структуры циклобутадиена, приняв для двойной и ординарной связи резонансные интегралы β соответственно равными 1,1 и 0,9 (см. Приложение XIV), и сравните с энергией centrosимметричной (квадратной структуры).

6.20. Рассчитайте молекулярные орбитали молекулы пиридина, используя ее свойства симметрии.

6.21. Рассчитайте Хюккелевскую энергию резонанса для молекул циклобутадиена и бутадиена.

6.22. Рассчитайте Хюккелевскую энергию резонанса для молекулы 1,3,5-гексатриена.

6.23. Рассчитайте коэффициенты при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях метоксиэтилена. Запишите вид молекулярных орбиталей. Каковы энергии молекулярных орбиталей? Вычислите электронные плотности, заряды на атомах и порядки связей в молекуле метоксиэтилена. Составьте молекулярную диаграмму.

6.24. Рассчитайте коэффициенты при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях винилборана. Запишите вид молекулярных орбиталей. Каковы энергии молекулярных орбиталей? Вычислите электронные плотности, заряды на атомах и порядки связей в молекуле винилборана. Составьте молекулярную диаграмму.

6.25. Используя выражение для энергий π -МО циклического полиена (6.12), рассчитайте энергии π -МО и полные π -электронные энергии для плоской структуры циклооктатераена и [10]-аннулена. Вычислите энергию делокализации. Обсудите закономерности ее изменения.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

Глава 1

- 1.1.** $E = 3,31 \cdot 10^{-19}$ Дж.
- 1.2.** $E = 3,978 \cdot 10^{-19}$ Дж; $p = 1,326 \cdot 10^{-27}$ кг·м·с⁻¹; $4,42 \cdot 10^{-36}$ кг.
- 1.3.** $E = 1,99 \cdot 10^{-27}$ Дж; $9,95 \cdot 10^{-21}$ Дж; $3,98 \cdot 10^{-19}$ Дж; $6,63 \cdot 10^{-19}$ Дж;
 $1,99 \cdot 10^{-14}$ Дж.
- 1.4.** $1,7 \cdot 10^{15}$ фотонов.
- 1.5.** $E = 399$ кДж·моль⁻¹; $39,9$ кДж·моль⁻¹; $3,99 \cdot 10^{-13}$ кДж·моль⁻¹.
- 1.6. а)** $E_1 = 3,31 \cdot 10^{-19}$ Дж; $E_{\text{моль}} = 199$ кДж·моль⁻¹;
 $p = 1,10 \cdot 10^{-27}$ кг·м·с⁻¹; $v = 0,66$ м·с⁻¹;
- б) $E_1 = 3,62 \cdot 10^{-19}$ Дж; $E_{\text{моль}} = 218$ кДж·моль⁻¹;
 $p = 1,20 \cdot 10^{-27}$ кг·м·с⁻¹; $v = 0,73$ м·с⁻¹;
- в) $E_1 = 4,97 \cdot 10^{-19}$ Дж; $E_{\text{моль}} = 299$ кДж·моль⁻¹;
 $p = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг·м·с⁻¹; $v = 1,00$ м·с⁻¹;
- г) $E_1 = 9,945 \cdot 10^{-19}$ Дж; $E_{\text{моль}} = 599$ кДж·моль⁻¹;
 $p = 3,31 \cdot 10^{-27}$ кг·м·с⁻¹; $v = 1,99$ м·с⁻¹;
- д) $E_1 = 1,32 \cdot 10^{-15}$ Дж; $E_{\text{моль}} = 7,98 \cdot 10^5$ кДж·моль⁻¹;
 $p = 4,42 \cdot 10^{-24}$ кг·м·с⁻¹; $v = 2663$ м·с⁻¹;
- е) $E_1 = 1,99 \cdot 10^{-23}$ Дж; $E_{\text{моль}} = 0,012$ кДж·моль⁻¹;
 $p = 6,63 \cdot 10^{-32}$ кг·м·с⁻¹; $v = 3,99 \cdot 10^{-5}$ м·с⁻¹.
- 1.7.** $v = 2,5 \cdot 10^{14}$ с⁻¹; $p = 5,5 \cdot 10^{-28}$ кг·м·с⁻¹.
- 1.8. а)** фотоэффект не наблюдается, поскольку энергия фотона меньше работы выхода;
б) $E_k = 3,21 \cdot 10^{-19}$ Дж; $v = 8,37 \cdot 10^5$ м·с⁻¹.
- 1.9.** $A = 2,86 \cdot 10^{-19}$ Дж = 1,78 эВ.
- 1.10.** Энергия фотона света с длиной волны 750 нм $E_{(\lambda=750 \text{ нм})} = 1,65$ эВ, т. к. это меньше, чем работа выхода электронов всех указанных металлов, то испускание электронов при облучении их светом с такой длиной волны невозможно. Для $\lambda = 500$ нм: $E_k = 2,98 \cdot 10^{-20}$ Дж (Na); $4,58 \cdot 10^{-20}$ Дж (K); $6,18 \cdot 10^{-20}$ Дж (Cs); W – фотоэффект отсутствует.

Для $\lambda = 200$ нм: $E_k = 6,26 \cdot 10^{-19}$ Дж (Na); $6,42 \cdot 10^{-19}$ Дж (K);
 $6,58 \cdot 10^{-19}$ Дж (Cs); $2,74 \cdot 10^{-19}$ Дж (W).

1.11. $E_{\text{св.}} = 11,19 \cdot 10^{-16}$ Дж = 6,97 кэВ.

1.12. а) $\Delta\lambda = 2,426 \cdot 10^{-12}$ м = 2,426 пм; б) $\Delta\lambda = 1,32 \cdot 10^{-15}$ м.

1.13. $\nu_{\text{квантов}} = 0,63$ моль.

1.14. $\nu = 2,9 \cdot 10^{15}$ с⁻¹; $\lambda = 1,03 \cdot 10^{-7}$ м = 103 нм.

1.15. $n \rightarrow \infty$.

1.16. $r(\text{H}) = 1,8 \cdot 10^{-7}$ см = $1,8 \cdot 10^{-9}$ м;

$$\nu(\text{H}) = 3,8 \cdot 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} = 3,8 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$r(\text{Be}^{3+}) = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$\nu(\text{Be}^{3+}) = 1,5 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

1.17. $\lambda_1 = 121,6$ нм; $\lambda_2 = 102,6$ нм; $\lambda_3 = 97,3$ нм; $\lambda_4 = 95,0$ нм.

1.18. $\lambda = 397,13$ нм.

1.19. $E_{\text{ион.}} = 13,6$ эВ.

1.20. $E_0(\text{Li}^{2+}) = 122,4$ эВ.

1.21. $n_2 = 5$.

1.22. $E = -7,8 \cdot 10^{-12}$ эрг = $-7,8 \cdot 10^{-19}$ Дж = $-4,86$ эВ;

$$r = 4,38 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 4,38 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$\nu = 1,3 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

1.23. а) $\lambda = 1,25 \cdot 10^{-8}$ см, волновые свойства могут быть обнаружены; б) $\lambda = 2,21 \cdot 10^{-33}$ см, длина волны лежит за пределами возможности обнаружения.

1.24. а) $\lambda = 3,89 \cdot 10^{-10}$ м; $3,89 \cdot 10^{-11}$ м; $3,89 \cdot 10^{-12}$ м;

б) $\lambda = 3,97 \cdot 10^{-10}$ м; $3,97 \cdot 10^{-13}$ м;

в) $\lambda = 2,39 \cdot 10^{-32}$ м; г) $\lambda = 3,18 \cdot 10^{-38}$ м.

Отчетливо выраженное квантовомеханическое поведение демонстрируют электрон и протон.

1.25. а) $\lambda = 2,7 \cdot 10^{-3}$ нм; б) $\lambda = 2,27 \cdot 10^{-32}$ нм; в) $\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34}$ нм.

1.26. λ (Земли) = $4,42 \cdot 10^{-63}$ м.

1.27. $\delta x = 4,39 \cdot 10^{-10}$ м = 4,39 Å.

1.28. а) $\delta x = 5,3 \cdot 10^{-23}$ м; б) $\delta x = 5,8 \cdot 10^{-9}$ м.

- 1.29. $\delta p_x = 5,25 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; $5,25 \cdot 10^{-29} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $5,25 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; $5,25 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $E = 1,51 \cdot 10^{-31} \text{ Дж}$; $1,51 \cdot 10^{-27} \text{ Дж}$;
 $1,51 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$; $1,51 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.
- 1.30. $\delta v_x = 1,05 \cdot 10^{-28} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 1.31. $\delta x = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ м}$.
- 1.32. $\delta x = 1,31 \cdot 10^{-12} \text{ м}$.
- 1.33. $\delta x = 1,31 \cdot 10^{-38} \text{ м}$.
- 1.34. а) $\delta p_x = 5,25 \cdot 10^{-32} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, $2,92 \cdot 10^{-34}$ от полного значения импульса;
 б) $\delta p_x = 5,25 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, $2,88 \cdot 10^{-3}$ от полного значения импульса.
- 1.35. $\delta E = 5,25 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}$; $5,25 \cdot 10^{-29} \text{ Дж}$; $5,25 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$.
- 1.36. $5,25 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$.
- 1.37. В классическом предельном случае ($\hbar \rightarrow 0$) $\delta x \cdot \delta p_x \geq 0$.
- 1.38. $\sim 2,6 \cdot 10^{-8}$.
- 1.39. Соотношение неопределенностей для энергии $\Delta E \cdot \tau \sim \hbar$ означает, что при переходе атомных систем из возбужденного состояния в основное существует разброс ΔE в энергии излучаемых фотонов, связанный с временем жизни атома τ в возбужденном состоянии. Причиной разброса является конечная ширина энергетических уровней возбужденных атомов, также равная ΔE . Средние времена жизни возбужденных атомов обычно уменьшаются с увеличением энергии возбуждения; ширина уровней атомов, поэтому растет. Для стационарных состояний ($\tau = \infty$) ширина уровней $\Delta E = 0$. Для возбужденных атомов ($0 < \tau < \infty$) $\Delta E \neq 0$.

Глава 2

- 2.1. а) При $a < 0$, поскольку, когда $r \rightarrow \infty \exp(-|a|r) \rightarrow 0$;
 б) отвечает требованиям к волновой функции;
 в) функция неоднозначная, требованиям к волновой функции не отвечает, однако, в интервале $-\pi/2 \leq x \leq \pi/2$ функция становится однозначной.

2.3. Ни одна.

2.4.

$$\begin{aligned} P_n &= \int_{a/3}^{2a/3} \Psi_n^2(x) dx = \frac{2}{a} \int_{a/3}^{2a/3} \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \\ &= \frac{2}{a} \int_{a/3}^{2a/3} \frac{1 - \cos\frac{2\pi x}{a}}{2} dx = \frac{1}{a} \int_{a/3}^{2a/3} dx - \frac{1}{a} \int_{a/3}^{2a/3} \cos\frac{2\pi x}{a} dx = \\ &= \frac{1}{a} \left(\frac{2a}{3} - \frac{a}{3}\right) - \frac{1}{2\pi} \left(\sin\frac{2\pi \cdot 2a}{a \cdot 3} - \sin\frac{2\pi a}{a \cdot 3}\right) = \frac{1}{3} + 0,275 \approx \\ &\approx 0,61. \end{aligned}$$

2.5. а) $-\sin x$; б) $3x^2 + 2e^x$; в) $2ae^{ax^2}(1 + 2ax^2)$;

г) $(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = 3x^5 + 5x^4 + 12e^x$; д) $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = e^x + xe^x = e^x(1 + x)$;

$(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = e^x(1 + x)$.

2.6. а) Коммутируют. б) Коммутируют. в) Не коммутируют.

г) Не коммутируют. д) Не коммутируют, поскольку

$$\begin{aligned} \mathbf{AB} - \mathbf{BA} &= \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathbf{f}(x) \right] g(x) - \left[\mathbf{f}(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] g(x) = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\mathbf{f}(x)g(x)] - \mathbf{f}(x) \frac{\partial^2 g(x)}{\partial x^2} = \\ \mathbf{f}(x) \frac{\partial^2 g(x)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial \mathbf{f}(x)}{\partial x} \cdot \frac{\partial g(x)}{\partial x} + g(x) \frac{\partial^2 \mathbf{f}(x)}{\partial x^2} - \mathbf{f}(x) \frac{\partial^2 g(x)}{\partial x^2} &= \\ = g(x) \frac{\partial^2 \mathbf{f}(x)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial \mathbf{f}(x)}{\partial x} \cdot \frac{\partial g(x)}{\partial x} \text{ или } \frac{\partial^2 \mathbf{f}(x)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial \mathbf{f}(x)}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial x}. \end{aligned}$$

2.7.

$$(\mathbf{A} + x)(\mathbf{A} - x)f(x) =$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\partial}{\partial x} + x\right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} - x\right) f(x) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + x \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial(xf)}{\partial x} - x^2 f = \\
&= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + x \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial x} - f - x^2 f = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 1 - x^2\right) f = \\
&= \mathbf{A} - x^2 - 1, \text{ ч. т. д.}
\end{aligned}$$

2.8. Нет, так как $[(\partial/\partial x - x), (\partial/\partial x + x)] = 2$.

2.9. а) $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} = -(\mathbf{BA} - \mathbf{AB}) = -[\mathbf{B}, \mathbf{A}]$, ч. т. д.

б) $[\mathbf{A}^m, \mathbf{A}^n] = \mathbf{A}^m \mathbf{A}^n - \mathbf{A}^n \mathbf{A}^m = \mathbf{A}^{(m+n)} - \mathbf{A}^{(n+m)} = 0$.

в) $[\mathbf{A}^2, \mathbf{B}] = \mathbf{AAB} - \mathbf{BAA} = \mathbf{ABA} + (\mathbf{AAB} - \mathbf{ABA}) - \mathbf{ABA} +$
 $+ (\mathbf{ABA} - \mathbf{BAA}) = \mathbf{A}[\mathbf{AB} - \mathbf{BA}] + [\mathbf{AB} - \mathbf{BA}]\mathbf{A}$, ч. т. д.

г) $[\mathbf{A}, [\mathbf{B}, \mathbf{C}]] + [\mathbf{B}, [\mathbf{C}, \mathbf{A}]] + [\mathbf{C}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] = [\mathbf{A}, (\mathbf{BC} - \mathbf{CB})] +$
 $[\mathbf{B}, (\mathbf{CA} - \mathbf{AC})] + [\mathbf{C}, (\mathbf{AB} - \mathbf{BA})] = \mathbf{ABC} - \mathbf{ACB} - \mathbf{BCA} +$
 $\mathbf{CBA} + \mathbf{BCA} - \mathbf{BAC} - \mathbf{CAB} + \mathbf{ACB} + \mathbf{CAB} - \mathbf{CBA} -$
 $- \mathbf{ABC} + \mathbf{BAC} = 0$.

2.10. а) Линейный оператор; **б)** нелинейный оператор; **в)** линейный оператор; **г)** нелинейный оператор; **д)** линейный оператор; **е)** нелинейный оператор.

2.11. $(\mathbf{A} + \mathbf{B})^2 f = (\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})f = (\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A}f + \mathbf{B}f) = (\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{A}f +$
 $+ (\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{B}f = \mathbf{AA}f + \mathbf{BA}f + \mathbf{AB}f + \mathbf{BB}f = \mathbf{B}(\mathbf{B}f + \mathbf{A}f) + \mathbf{A}(\mathbf{B}f +$
 $+ \mathbf{A}f) = (\mathbf{B} + \mathbf{A})(\mathbf{B}f + \mathbf{A}f) = (\mathbf{B} + \mathbf{A})(\mathbf{B} + \mathbf{A})f = (\mathbf{B} + \mathbf{A})^2 f$.

2.12. Если операторы \mathbf{A} и \mathbf{B} – эрмитовы операторы, то

$$\begin{aligned}
\int f^*(x)(\mathbf{A} + i\mathbf{B})g(x)dx &= \int f^*(x)\mathbf{A}g(x)dx + \int f^*(x)i\mathbf{B}g(x)dx \\
&= \int g(x)\mathbf{A}^* f^*(x)dx + i \int g(x)\mathbf{B}^* f^*(x)dx = \\
&= \int g(x)\mathbf{A}^* f^*(x)dx - \int g(x)(i\mathbf{B})^* f^*(x)dx = \\
&= \int g(x)[\mathbf{A}^* - (i\mathbf{B})^*] f^*(x)dx = \int g(x)(\mathbf{A} - i\mathbf{B})^* f^*(x)dx,
\end{aligned}$$

т. е. оператор $(\mathbf{A} - i\mathbf{B})$ – оператор, сопряженный к оператору $(\mathbf{A} + i\mathbf{B})$, который, следовательно, не является самосопряженным.

- 2.13. а) Нет, если $k \neq 0$, так как $\partial(\sin kx)/\partial x = k \cos kx$;
 б) да; в) да; г) нет, т.к. $\mathbf{A}f=1$, соотношение $\mathbf{A}f = (\text{const})f$ выполняется только при $x=1$.

$$2.14. \left[\frac{1}{x}, \mathbf{P}_x^2 \right] = \frac{2\hbar}{x^3} (\hbar - ix\mathbf{P}_x).$$

$$\begin{aligned} 2.15. [x\mathbf{P}_y - y\mathbf{P}_x, y\mathbf{P}_z - z\mathbf{P}_y] &= \\ &= (x\mathbf{P}_y - y\mathbf{P}_x)(y\mathbf{P}_z - z\mathbf{P}_y) - (y\mathbf{P}_z - z\mathbf{P}_y)(x\mathbf{P}_y - y\mathbf{P}_x) = x\mathbf{P}_y y\mathbf{P}_z - x\mathbf{P}_y z\mathbf{P}_y - \\ &- y\mathbf{P}_x y\mathbf{P}_z + y\mathbf{P}_x z\mathbf{P}_y - y\mathbf{P}_z x\mathbf{P}_y + y\mathbf{P}_z y\mathbf{P}_x + z\mathbf{P}_y x\mathbf{P}_y - z\mathbf{P}_y y\mathbf{P}_x = \\ &= [x\mathbf{P}_y, y\mathbf{P}_z] + [z\mathbf{P}_y, x\mathbf{P}_y] + [y\mathbf{P}_z, y\mathbf{P}_x] + [y\mathbf{P}_x, z\mathbf{P}_y] = \\ &= x[\mathbf{P}_y, y]\mathbf{P}_z + z[\mathbf{P}_y, x]\mathbf{P}_y + y[\mathbf{P}_z, y]\mathbf{P}_x + \mathbf{P}_x [y, \mathbf{P}_y]z = \\ &= x[\mathbf{P}_y, y]\mathbf{P}_z + 0 + 0 + \mathbf{P}_x [y, \mathbf{P}_y]z = x(-i\hbar)\mathbf{P}_z + \mathbf{P}_x(i\hbar)z = i\hbar(z\mathbf{P}_x - x\mathbf{P}_z). \end{aligned}$$

$$2.16. [\mathbf{H}, x] = \frac{\hbar}{im} \mathbf{p}_x.$$

$$2.17. [\mathbf{p}, x^2] = -2i\hbar x.$$

$$2.18. [\mathbf{p}^2, x] = -2i\hbar \mathbf{p}.$$

$$2.19. \langle x \rangle = 0$$

$$2.20. \langle x \rangle = 0$$

$$2.21. а) \langle p_x \rangle = 0.$$

б)

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_0^{2\pi} \cos kx \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \cos kx dx = \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \cos kx (-k \sin kx) dx = \hbar k \int_0^{2\pi} -\cos kx \sin kx dx = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \hbar k \int_0^{2\pi} -\sin 2kx dx = \frac{\hbar}{4} (-\cos 4k\pi + \cos 0) = 0.$$

в)

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{-ax^2} dx = \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} (-2axe^{-ax^2}) dx = -2a \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-2ax^2} dx. \end{aligned}$$

Поскольку подынтегральная функция *нечетная*, то интеграл равен нулю, значит $\langle p_x \rangle = 0$.

2.22.

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \int \Psi^* \mathbf{T} \Psi dx = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l e^{-ikx} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{ikx} \right) dx = \\ &= \frac{1}{2l} \int_{-l}^l \frac{\hbar^2}{2m} k^2 dx = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}. \end{aligned}$$

2.23. а)

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = Ae^{ikx}, \quad ike^{ikx} = Ae^{ikx},$$

откуда получаем $A = ik$.

б) $A = 0$.

2.24. а) $\langle x \rangle = 0$.

б)

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx;$$

Найдем производную

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \Psi(x) \cdot \left(ik - \frac{2x}{a^2} \right).$$

После подстановки этого выражения получим

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar AA^* \int_{-\infty}^{\infty} \left(ik - \frac{2x}{a^2} \right) e^{-\frac{2x^2}{a^2}} dx.$$

Интеграл представляет собой разность двух интегралов. Второй из них равен нулю, т. к. его подынтегральная функция является нечетной. Остается первый интеграл

$$\langle p_x \rangle = k\hbar AA^* \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2x^2}{a^2}} dx.$$

Из условия нормировки следует, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi \Psi^* dx = AA^* \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2x^2}{a^2}} dx = 1.$$

Откуда получаем $\langle p_x \rangle = k\hbar$.

2.25. Условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = N^2 a\sqrt{\pi} = 1,$$

откуда получаем

$$N = \sqrt{\frac{1}{a\sqrt{\pi}}}.$$

Искомая вероятность равна

$$\begin{aligned}
 P &= \int_{-a}^a |\Psi|^2 dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-a}^a e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-1}^1 e^{-z^2} dz = \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-z^2} dz \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot 0,843.
 \end{aligned}$$

Глава 3

3.1. $\text{Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} = (\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})^2 \cdot \text{с}^2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} =$
 $= \text{кг}^2 \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}^{-4} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} = \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = \text{Дж}.$

3.2. а) $E_1 = 6,04 \cdot 10^{-18}$ Дж = 37,5 эВ; б) $\lambda = 11$ нм.

3.3. Разность энергий двух соседних уровней в потенциальной яме

$$\begin{aligned}
 \Delta E_n &= E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8ma^2} [(n+1)^2 - n^2] = \\
 &= \frac{h^2}{8ma^2} (n^2 + 2n + 1 - n^2) = \frac{h^2}{8ma^2} (2n + 1) \approx \frac{h^2}{4ma^2} \cdot n.
 \end{aligned}$$

а) $\Delta E_n \approx 10^{-39} n$ Дж. Энергетические уровни расположены настолько близко, что будут восприниматься как сплошной спектр, и на характере движения молекул квантование энергии сказываться не будет.

б) $\Delta E_n \approx 10^{-35} n$ Дж. Вывод здесь тот же, что и в задании (а).

в) $\Delta E_n \approx 10^{-17} n$ Дж. В данном случае дискретность энергетических уровней весьма значительна, квантованием энергии пренебречь нельзя.

3.4.

$$P_n = \int_{x_1}^{x_2} \Psi_n^2(x) dx = \frac{2}{a} \int_{x_1}^{x_2} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2}{a} \int_{x_1}^{x_2} \frac{1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}}{2} dx = \frac{1}{a} \int_{x_1}^{x_2} dx - \frac{1}{a} \int_{x_1}^{x_2} \cos \frac{2n\pi x}{a} dx = \\
&= \frac{1}{a} (x_2 - x_1) - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \frac{2n\pi}{a} x_2 - \sin \frac{2n\pi}{a} x_1 \right).
\end{aligned}$$

В левой трети потенциальной ямы $x_1 = 0$, $x_2 = \frac{1}{3}a$. Следовательно,

$$\begin{aligned}
P_n^1 &= \frac{1}{a} \left(\frac{1}{3}a - 0 \right) - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \frac{2n\pi}{a} \cdot \frac{a}{3} - \sin \frac{2n\pi}{a} \cdot 0 \right) = \\
&= \frac{1}{3} - \frac{1}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{3}.
\end{aligned}$$

В центральной трети ямы $x_1 = \frac{1}{3}a$, $x_2 = \frac{2}{3}a$. Следовательно,

$$\begin{aligned}
P_n^2 &= \frac{1}{a} \left(\frac{2}{3}a - \frac{1}{3}a \right) - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \frac{2n\pi}{a} \frac{2a}{3} - \sin \frac{2n\pi}{a} \frac{a}{3} \right) = \\
&= \frac{1}{3} - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \frac{4n\pi}{3} - \sin \frac{2n\pi}{3} \right).
\end{aligned}$$

В правой трети $x_1 = \frac{2}{3}a$, $x_2 = a$. Следовательно,

$$\begin{aligned}
P_n^3 &= \frac{1}{a} \left(a - \frac{2}{3}a \right) - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \frac{2n\pi}{a} a - \sin \frac{2n\pi}{a} \frac{2a}{3} \right) = \\
\frac{1}{3} - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin 2n\pi - \sin \frac{4n\pi}{3} \right) &= \frac{1}{3} - \frac{1}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{3} = P_n^1.
\end{aligned}$$

3.5. $n = 1$, $P_1 = 0,610$; $n = 2$, $P_2 = 0,196$; $n = 3$, $P_3 = 0,333$.

3.6.

$$\Psi_{k,n}(x,y) = X_k(x)Y_n(y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin \frac{k\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b},$$

$$E_{k,n} = E_k + E_n = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{k^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right), k = 1, 2, \dots; n = 1, 2, \dots$$

3.7. $n = 2, P_2 = 0,40.$ **3.8.** $P_3 = 0,0001.$ **3.9. a)** $\Delta E_{2,1} = 1,80 \cdot 10^{-19}$ Дж; 108 кДж·моль⁻¹; 1,12 эВ; 9033 см⁻¹.б) $\Delta E_{6,5} = 6,63 \cdot 10^{-19}$ Дж; 399 кДж·моль⁻¹; 4,14 эВ; 33387 см⁻¹.**3.10.** $P = 0,0068.$ **3.11.** $E_1 = 1,28 \cdot 10^{-22}$ Дж; $77,1 \cdot 10^{-3}$ кДж·моль⁻¹; 6,45 см⁻¹.**3.12.** $P = 0,0199.$ **3.13.** $\Delta E = 1,24 \cdot 10^{-39}$ Дж; $1,24 \cdot 10^{-42}$ кДж; $7,46 \cdot 10^{-19}$ кДж·моль⁻¹.
 $n = 2,24 \cdot 10^9.$ **3.14.**

$$\Delta E = \hbar\omega = \hbar(k/\mu)^{1/2};$$

$$k = \frac{\Delta E^2 \cdot \mu}{\hbar^2} = \frac{\Delta E^2 \cdot \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}{\hbar^2}.$$

Для HCl $\Delta E = 5,938 \cdot 10^{-20}$ Дж; $k_{(\text{HCl})} = 517,5$ Н·м⁻¹.Аналогично: $k_{(\text{HBr})} = 412,7$ Н·м⁻¹; $k_{(\text{HI})} = 315,0$ Н·м⁻¹.**3.15.** Более жесткой молекулой является молекула CO, поскольку силовая постоянная связи $k_{(\text{CO})} = 1922,3$ Н·м⁻¹ больше, чем силовая постоянная связи $k_{(\text{NO})} = 1610,9$ Н·м⁻¹.**3.16.** Для $k = 1, E_1 = 1,898 \cdot 10^{-24}$ Дж или 1,14 Дж·моль⁻¹. $L_1 = k\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.**3.17.**

$$\int_0^{2\pi} A^2 \cos^2 k\varphi d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} \frac{1 + \cos 2k\varphi}{2} d\varphi =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{A^2}{2} \left[\int_0^{2\pi} d\varphi + \int_0^{2\pi} \cos 2k\varphi d\varphi \right] = \\
&= \frac{A^2}{2} \left[(2\pi - 0) + \frac{1}{2k} (\sin 4k\pi + \sin 0) \right] = \\
&= \frac{A^2}{2} \cdot 2\pi = 1, \quad A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}.
\end{aligned}$$

3.18.

$$\begin{aligned}
\text{а) } \Phi(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \quad \langle L_z \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathbf{L}_z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} d\varphi = \\
&= \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\varphi} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} d\varphi = 0.
\end{aligned}$$

$$\text{б) } \langle L_z \rangle = 0.$$

3.19. $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$; $\omega = (k/\mu)^{1/2}$; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$;

$$E_0(\text{Cl}_2) = 5,85 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

3.20. Примем: масса пластинки $m = 150$ г, а радиус $R = 10$ см. Момент инерции диска рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} m R^2.$$

Угловой момент пластинки граммофона, которая вращается с частотой ν , с^{-1} (циклы за секунду) равен $M = 2\pi\nu I$.

С другой стороны, угловой момент равен $M = k\hbar$. Откуда: $k = M/\hbar = 2\pi\nu I/\hbar = 2,5 \cdot 10^{31}$.

3.21. Плотность вероятности для основного состояния ($n=1$)

$$P(x) = \Psi^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта величина максимальна в середине ящика, т. е. при

$x = a/2$. Поэтому

$$P_1 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{2} = \frac{2}{a}.$$

Отсюда находим ширину ящика $a = 2/P_1$ и энергию

$$E_1 = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} = \frac{\hbar^2}{32m} P_1^2.$$

3.22. $\langle T \rangle = \frac{5\hbar^2}{m l^2}.$

3.22.

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0 (\mathbf{T}\Psi_0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} \right) dx = \\ &= \frac{a}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} \right] dx = \\ &= -\frac{a\hbar^2}{2m\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} \left(-a^2 e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} + a^4 x^2 e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} \right) dx = \\ &= -\frac{a\hbar^2}{2m\pi^{1/2}} \left[-a^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx + a^4 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-a^2 x^2} dx \right] = \\ &= -\frac{a\hbar^2}{2m\pi^{1/2}} \left[-(\pi a^2)^{1/2} + \frac{1}{2} (\pi a^2)^{1/2} \right] = \frac{1}{4} \frac{a^2 \hbar^2}{m} = \frac{1}{4} \hbar \omega. \end{aligned}$$

Как видно, средняя кинетическая энергия равна половине энергии нулевого уровня.

3.23. Из соображений симметрии $\langle x \rangle = 0$.

$$\begin{aligned}
 \langle p_{x0} \rangle &= \frac{a}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} dx = \\
 &= -\frac{a^3 \hbar}{\pi^{1/2} i} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-a^2 x^2} dx = 0.
 \end{aligned}$$

3.24. Уравнение Шредингера при условии $U = 0$ имеет вид

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0. \quad (1)$$

На стенках ящика Ψ -функция должна обращаться в нуль, поэтому Ψ -функцию внутри ящика удобно искать в виде произведения синусов

$$\Psi(x, y) = A \sin(k_1 x) \cdot \sin(k_2 y), \quad (2)$$

т. к. на двух сторонах ($x = 0$ и $y = 0$) автоматически $\Psi(x, 0)$ и $\Psi(0, y)$ равны нулю. Возможные значения k_1 и k_2 находим из условия обращения функции в нуль на противоположных сторонах ящика:

$$\Psi(a, y) = 0, \quad k_1 = \pm \frac{\pi}{a} n_1, \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots$$

$$\Psi(x, b) = 0, \quad k_2 = \pm \frac{\pi}{b} n_2, \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

После подстановки (2) в уравнение (1) получим

$$k_1^2 + k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E,$$

откуда, используя значения (3) для k_1 и k_2 , имеем формулу для вычисления энергии

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} \right). \quad (4)$$

Постоянную A в (2) находим из условия нормировки

$$\iint_{00}^{ab} \Psi^2(x, y) dx dy = 1,$$

откуда следует, что $A = 2/(ab)^{1/2}$. Следовательно, нормированная Ψ -функция будет иметь вид

$$\Psi(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin \frac{\pi x}{a} n_1 \sin \frac{\pi y}{b} n_2.$$

3.25. Воспользуемся результатами решения предыдущей задачи. Энергия в данном случае будет равна

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2).$$

Задача сводится к подбору таких наименьших значений n_1 и n_2 , при которых сумма их квадратов имеет четыре наименьших значения. Составим таблицу

n_1	n_2	$n_1^2 + n_2^2$	Номер уровня
1	1	2	1
1	2	5	2
2	2	8	3
1	3	10	4
2	3	13	5
1	4	17	6 и т. д.

Откуда следует, что энергия первых четырех уровней

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \cdot n, \quad n = 2, 5, 8, 10.$$

Глава 4

4.1.

Атомное состояние	Теория Бора $p = nh/2\pi, n = 1, 2, 3, \dots$	Квантовая теория $p = \hbar\sqrt{l(l+1)}, l = 0, 1, 2, \dots$
1 s	1 \hbar	0
2 s	2 \hbar	0
2 p	2 \hbar	1,41 \hbar
3 s	3 \hbar	0
3 p	3 \hbar	1,41 \hbar
3 d	3 \hbar	2,45 \hbar
4 s	4 \hbar	0
4 p	4 \hbar	1,41 \hbar
4 d	4 \hbar	2,45 \hbar
4 f	4 \hbar	3,46 \hbar

4.2.

$$\langle r \rangle = 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^3 dr = \frac{3 a_0}{2 Z}.$$

$r_{\text{вер.}} = a_0/Z$, т. е. среднее расстояние между электроном и ядром превышает наиболее вероятное.

4.3. $\langle r^{-1} \rangle_{2s} = Z/4a_0.$

4.4. $\langle r \rangle_{2s} = 6a_0.$

4.5. $\langle r^2 \rangle_{3s} = 207(a_0/Z)^2.$

4.6. $\langle r^2 \rangle_{2s} = 42(a_0/Z)^2.$

4.7. $\langle r^2 \rangle_{1s} = 3(a_0/Z)^2.$

4.8. $\langle r^{-1} \rangle_{2s} = Z/4a_0$, поэтому

$$\langle U_{2s} \rangle = -\frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{4a_0}.$$

4.9.

$$\begin{aligned} \langle T_{1s} \rangle &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2 \text{эл. ст. ед.}}{0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = \\ &= 2,17 \cdot 10^{-11} \text{ эрг.} \\ \langle v_{1s} \rangle &= \sqrt{\frac{2 \langle T_{1s} \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 2,17 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}}{9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}}} = \\ &= 2,2 \cdot 10^8 \text{ см/с} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ м/с.} \end{aligned}$$

4.10.

$$\langle U_{1s} \rangle = -\frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{a_0}.$$

4.11. Функция радиального распределения для 1s-орбитали равна

$$4\pi r^2 \Psi^2 = 4\pi \frac{Z^3}{\pi a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}.$$

$$\frac{d}{dr} (4\pi r^2 \Psi^2) = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left[2r - \frac{2Z}{a_0} r^2 \right] e^{-\frac{2Zr}{a_0}} = 0.$$

Откуда получаем: $r = r_{\text{вер.}} = a_0/Z$. При $a_0 = 53$ пм имеем для элементов I периода:

Атом ... H He⁺
 $r_{\text{вер.}}$, пм... 53 26

для элементов II периода:

Атом ... Li²⁺ Be³⁺ B⁴⁺ C⁵⁺ N⁶⁺ O⁶⁺ F⁸⁺ Ne⁹⁺
 $r_{\text{вер.}}$, пм... 18 13 11 8,8 7,6 6,6 5,9 5,3

4.12.

$$P = \int \Psi_{1s}^2 d\tau =$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(\int_{1,10a_0}^{1,11a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \right) \left(\int_{0,20\pi}^{0,21\pi} \sin \theta d\theta \right) \left(\int_{0,60\pi}^{0,61\pi} d\varphi \right) = 2,53 \cdot 10^{-7}.$$

4.13. Вероятность нахождения электрона выражается как $\Psi^2(r)d\tau$, где $d\tau \approx 1 \text{ пм}^3$.

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

В точке, отстоящей от ядра в произвольном (но определенном) направлении на расстояние $r = 50 \text{ пм}$,

$$\begin{aligned} [\Psi^2(r)d\tau]_{r=50} &= \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} d\tau = \\ &= \frac{1}{3,14 \cdot 53^3 \text{ пм}^3} \cdot e^{-\frac{2 \cdot 50 \text{ пм}}{53 \text{ пм}}} \cdot 1 \text{ пм}^3 = 3,24 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

4.14. $\langle r \rangle_{3s} = (27/2)(a_0/Z)$.

4.15. Согласно правилу отбора $\Delta l = \pm 1$, разрешены следующие переходы $5s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 3p$, $4s \rightarrow 5p$.

4.16. Согласно правилу отбора $\Delta l = \pm 1$, разрешены следующие переходы $2p \rightarrow 1s$, $3d \rightarrow 2p$, $5p \rightarrow 3s$.

Глава 5

5.1. а) F: $Z - S/n^* = 8,7 (1s)$; $2,6 (2s, 2p)$;

б) Fe: $S = 0,3 (1s)$; $4,15 (2s, 2p)$; $11,25 (3s, 3p)$; $19,75 (3d)$; $22,25 (4s)$;

в) Gd: $Z_{\text{эфф}} = 3,0$.

5.2. Cs: $S = 52,8$; $Z_{\text{эфф}} = 2,2$.

5.3. Mn: $Z_{\text{эфф}} = 5,6$.

5.4. Zn: $Z - S/n^* = 1,18 (4s)$; $2,95 (3d)$.

- 5.5. $I_1(\text{O}) = 14,17$ эВ.
- 5.6. $I_1(\text{Si}) = 11,56$ эВ.
- 5.7. $I_1(\text{Na}) = 7,31$ эВ (экспериментальное значение 5,14 эВ);
 $I_1(\text{K}) = 4,81$ эВ (экспериментальное значение 4,34 эВ).
- 5.8. $I_1(\text{N}) = 12,1$ эВ.
- 5.9. $I_1(\text{C}) = 11,46$ эВ; $I_2(\text{C}) = 26,11$ эВ.
- 5.10. $I(\text{S}) = 15,10$ эВ (экспериментальное значение 10,36 эВ);
 $I(\text{Se}) = 23,21$ эВ (экспериментальное значение 9,75 эВ);
 $I(\text{Te}) = 19,86$ эВ (экспериментальное значение 9,01 эВ).
- 5.11. $I_1(\text{Fe}) = 11,24$ эВ (эксп. 7,89 эВ), $I_{3d}(\text{Fe}) = 25,05$ эВ;
 $I_1(\text{Ni}) = 13,36$ эВ (эксп. 7,69 эВ), $I_{3d}(\text{Ni}) = 28,94$ эВ;
 $I_1(\text{Zn}) = 15,65$ эВ (эксп. 9,39 эВ), $I_{3d}(\text{Zn}) = 32,44$ эВ.
- 5.12. а) $S = 1, 0$; мультиплетность $2S + 1 = 3, 1$;
б) $S = 3/2, 1/2, 1/2$; мультиплетность $2S + 1 = 4, 2, 2$;
в) $S = 2, 1, 1, 1, 0, 0$; мультиплетность $2S + 1 = 5, 3, 3, 3, 1, 1$.
- 5.13. $^1S: J = 0, M_J = 1$; $^2P: J = 3/2, 1/2, M_J = 4, 2$;
 $^3P: J = 2, 1, 0, M_J = 5, 3, 1$; $^3D: J = 3, 2, 1, M_J = 7, 5, 3$;
 $^2D: J = 5/2, 3/2, M_J = 6, 4$; $^1D: J = 2, M_J = 5$;
 $^4D: J = 7/2, 5/2, 3/2, 1/2, M_J = 8, 6, 4, 2$.
- Переходы:
 1S нет; $^2P_{3/2} \leftrightarrow ^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}; ^2P_{1/2} \leftrightarrow ^2D_{3/2}; ^3P_2 \leftrightarrow ^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$;
 $^3P_1 \leftrightarrow ^3D_2, ^3D_1; ^3P_0 \leftrightarrow ^3D_1; ^1D$ нет; 4D нет.
- 5.14. Li: $^2S_{1/2}$; Br: $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$; Na: $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$; Sc: $^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}$.
- 5.15. а) $l_1 = l_2 = 1$, минимальное значение $|l_1 - l_2| = 0$,
всего $2l_1 + 1 = 3$ значения, т. е. $L = 2, 1, 0$ (термы D, P, S);
б) $l_1 = 2, l_2 = 3$, минимальное значение $|l_1 - l_2| = 1$,
всего $2l_1 + 1 = 5$ значений, т. е. $L = 5, 4, 3, 2, 1$ (термы H, G, F, D, P);
в) $l_1 = 1, l_2 = 1, l_3 = 2$; первое взаимодействие: минимальное значение $|l_1 - l_2| = 0$, всего $2l_1 + 1 = 3$ значения, т. е. $L' = 2, 1, 0$. Теперь взаимодействие $l_3 = 2$ с $L' = 2$: минимальное значение $|l_3 - L'| = 0$, всего $2l_3 + 1 = 5$ значения, т. е. $L = 4, 3, 2, 1, 0$; взаимодействие $l_3 = 2$ с $L' = 1$: минимальное значение $|l_3 - L'| = 1$, всего $2L' + 1 = 3$ значения, т. е. $L = 3, 2, 1$; взаимодействие $l_3 = 2$ с $L' = 0, L = 2$. Конечным результатом будет $L = 4, 3, 3, 2, 2, 2, 1, 1, 0$ (термы $G, 2F, 3D, 2P, S$).

5.16. d^9 : 2D ; f^2 : 1I , 3H , 1G , 3F , 1D , 3P , 1S ; p^2 : 1D , 3P , 1S .

5.17. а) nd^2 : 3F_2 ; б) nd^3 : ${}^4F_{3/2}$; в) nd^5 : ${}^6S_{5/2}$.

5.18. Согласно правилам Хунда: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 , 1S_0 .

5.19. Si: 3P_0 ; S: 3P_2 .

5.20. Ti: 3F .

5.21. Ca: 1S_0 ; Sb: ${}^4S_{3/2}$; Se: 3P_2 ; Br: ${}^2P_{3/2}$.

5.22. 1D , 3P , 1S .

5.23. а) $l = 2$, $s = 1/2$, $j = l + s$, $l + s - 1$, ..., $|l - s|$, $j = 5/2$, $3/2$;

б) $l = 3$, $s = 1/2$, $j = 7/2$, $5/2$;

в) $l = 0$, $s = 1/2$, $j = 1/2$.

5.24. Na: ${}^2S_{1/2}$; F: ${}^2P_{3/2}$;

C: рассматриваемая конфигурация $(1s^2 2s^2) 2p^1 3p^1$, задача является двухэлектронной с $l_1 = l_2 = 1$; $s_1 = s_2 = 1/2$, поэтому $L = 2, 1, 0$; $S = 1, 0$. Термы имеют вид 3D , 3P , 3S , если $S = 1$, и 1D , 1P , 1S , если $S = 0$. Для 3D мы имеем $J = 3, 2, 1$; для ${}^3P - J = 2, 1, 0$; для ${}^3S - J = 1$. Для синглетных термов ($S = 0$) $J = L$, поэтому реализуются состояния 1D_2 , 1P_1 , 1S_0 . Полный список возможных термов 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 , 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 3S_1 , 1D_2 , 1P_1 , 1S_0 .

5.25. Низший по энергии терм 5D_4 ;

кратность вырождения $2J + 1 = 9$.

5.26. Для конфигурации p^2 – термы 3P , 1D и 1S . Для неэквивалентных электронов конфигурации pd – термы F , D и P .

При этом мультиплетность $2S + 1 = 3$ или 1 , т. е. возможны состояния 1P , 1D , 1F , 3P , 3D , 3F . Разрешены следующие переходы: ${}^3P(p^2) \rightarrow {}^3P(pd)$; ${}^3P(p^2) \rightarrow {}^3D(pd)$; ${}^1D(p^2) \rightarrow {}^1P$, 1D , ${}^1F(pd)$; ${}^1S(p^2) \rightarrow {}^1P(pd)$.

5.27. Запрещены переходы ${}^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_0$, 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 ; ${}^3P_1 \leftrightarrow {}^1D_2$, 3D_3 , 1S_0 , 1P_1 ; ${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$.

5.28. Основное состояние атома азота характеризуется символом терма ${}^4S_{3/2}$. При переходе электрона с $2p$ -орбитали могут наблюдаться термы ${}^4P_{1/2}$, ${}^4P_{3/2}$, ${}^4P_{5/2}$ (из конфигураций $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ и $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$).

5.29. Максимальный момент будет складываться из максимальных орбитального и спинового моментов. Это относится и к соответствующим квантовым числам.

$L_{\text{макс.}} = l_1 + l_2 = 1 + 2 = 3$, $S_{\text{макс.}} = s_1 + s_1 = 1/2 + 1/2 = 1$.

В результате получим: $J_{\text{макс.}} = 3 + 1 = 4$.

Полный угловой момент

$$|\mathbf{j}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} = \hbar\sqrt{4 \cdot 5} = \hbar\sqrt{20}.$$

Символ термина 3F_4 .

- 5.30.** Мультиплетность $2S + 1 = 5$, откуда находим $S = 2$. Из кратности вырождения $2J + 1 = 7$ имеем $J = 3$. Квантовое число J может принимать значения от $L + S$ через единицу до $|L - S|$. Отсюда следует, что значениям $J = 3, S = 2$ и требованию, чтобы L было максимальным, отвечает условие $J = L - S$, откуда $L = J + S = 5$. Символ термина этого состояния 5H_3 .
- 5.31.** По условию кратность вырождения по J , т. е. $2J + 1 = 7$, откуда находим $J = 3$. Отсюда следует, что S может быть только целым числом: 1, 2, ... Поскольку из условия задачи $L = 3S, L$ равно 3, 6, ... При $S = 1$ и $L = 3$ одно из значений J будет равно 3. Если взять другую пару: $S = 2$ и $L = 6$, то значение $J = 3$ из них получить невозможно. То же и при больших значениях S . Остается только вариант $S = 1, L = 3, J = 3$. Соответствующий терм запишется как 3F_3 .

Глава 6

- 6.1.** $E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = 0, E_4 = \alpha - 2\beta$.

Отрицательное значение корня соответствует связывающей МО (E_1), нулевые – несвязывающим ($E_2 = E_3$), положительное – разрыхляющей (E_4). Четыре p_z -электрона циклобутана размещаются на энергетических уровнях в соответствии с правилом Хунда. Циклобутан в основном состоянии имеет два неспаренных электрона и является бирадикалом. Два из четырех π -электронов циклобутана, находящиеся на несвязывающих МО, не вносят вклада в энергию π -связывания, и поэтому нельзя ожидать от молекулы термодинамической стабильности. Следовательно, циклобутан должен быть малоустойчивым и высокореакционноспособным (в силу его бирадикального характера) соединением.

6.2. Устойчивость π -комплексов циклобутадиена объясняется тем, что электронная плотность в них смещена с кольца на металл, и электронный квартет нарушен. По существу, комплексы циклобутадие-металл можно рассматривать как системы, содержащие ароматический дуэт (в формуле Хюккеля $n = 0$): цикл представляет собой плоский квадрат, цикл подвергается ароматическому замещению, ЯМР-спектры монозамещенных производных показывают, что протоны при атомах углерода в кольце эквивалентны.

6.3. Аналитическое решение уравнения (6.12) приводит к следующим значениям корней:

$$x_1 = -2, x_2 = x_3 = -0,618, x_4 = x_5 = 0,618,$$

энергии МО (три из них связывающие и две разрыхляющие) циклопентадиена равны:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha + 0,618\beta, E_4 = E_5 = \alpha - 0,618\beta.$$

Пять π -электронов занимают три связывающих МО, т. е. имеется один неспаренный электрон.

6.4. Аналитическое решение уравнения (6.12) приводит к следующим значениям корней:

$$x_1 = -2, x_2 = x_3 = -1,247, x_4 = x_5 = 0,445, x_6 = x_7 = 1,802,$$

энергии МО циклогептатриена (три из них связывающие и четыре разрыхляющие) равны:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha + 1,247\beta, E_4 = E_5 = \alpha - 0,445\beta, \\ E_6 = E_7 = \alpha - 1,802\beta.$$

Шесть π -электронов расположены на трех связывающих орбиталях, а один электрон занимает разрыхляющую орбиталь. Являясь радикалом, циклогептатриен неустойчив и имеет тенденцию к образованию стабильного катиона.

6.5. Аналитическое решение уравнения (6.12) приводит к следующим значениям корней:

$$x_1 = -2, x_2 = x_3 = -1,414, x_4 = x_5 = 0, x_6 = x_7 = 1,414, x_8 = 2,$$

энергии МО циклооктатетраена (три из них связывающие, две несвязывающие и три разрыхляющие) равны:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha + 1,414\beta, E_4 = E_5 = \alpha, \\ E_6 = E_7 = \alpha - 1,414\beta, E_8 = \alpha - 2\beta.$$

Шесть π -электронов расположены на трех связывающих орбиталях, два электрона занимают вырожденные несвязывающие

орбитали. Являясь бирадикалом, циклооктатетраен неустойчив и имеет тенденцию к образованию стабильного бикатиона.

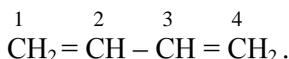
6.6. Циклобутadiен C_4H_4 и циклооктатетраен C_8H_8 не могут быть ароматическими системами, поскольку число их π -электронов не укладывается в формулу $4n + 2$.

$$6.7. \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2, \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2.$$

$$E_1 = \alpha + \beta, E_2 = \alpha - \beta.$$

6.8. Молекула бутadiена $CH_2=CH-CH=CH_2$ является простейшим диеном. Для расчета МО бутadiена целесообразно применить упрощающий расчеты способ, который учитывает симметрию ядерной конфигурации бутadiена.

Устойчивой конформацией бутadiена является *транс*-конформация, которая энергетически выгоднее *цис*-конформации. Метод МОХ учитывает только последовательность атомов, которые образуют химические связи, но не их точное геометрическое расположение. Поэтому молекулу бутadiена можно представить в виде



В базе π -МО будут четыре p_z -орбитали четырех атомов углерода. Волновая функция π -МО будет иметь вид:

$$\Psi_i = c_{1i}\varphi_1 + c_{2i}\varphi_2 + c_{3i}\varphi_3 + c_{4i}\varphi_4,$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и φ_4 атомные p_z -орбитали четырех атомов углерода.

Соответствующий вековой определитель записывается в виде:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0.$$

С учетом приближений метода Хюккеля вековой определитель можно представить в следующем виде:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & 1 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Используем обозначение (6.10)

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Определителю соответствует система уравнений:

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0; \\ c_1 + c_2 x + c_3 &= 0; \\ c_2 + c_3 x + c_4 &= 0; \\ c_3 + c_4 x &= 0. \end{aligned}$$

Учитывая симметрию молекулы, можно записать следующие соотношения между коэффициентами АО в МО бутадиена

$c_1 = c_4$, $c_2 = c_3$ – симметричная МО,

$c_1 = -c_4$, $c_2 = -c_3$ – антисимметричная МО.

При этом условии система четырех уравнений сводится к системе двух уравнений. Так, для симметричных МО имеем

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2(x + 1) &= 0, \end{aligned}$$

откуда определитель будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0;$$

раскрывая определитель, получим уравнение

$$x^2 + x - 1 = 0,$$

корни которого равны

$$x_1 = -1,618; \quad x_2 = 0,618.$$

Для антисимметричных МО получаем:

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2(x - 1) &= 0, \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x - 1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$x^2 - x - 1 = 0;$$

$$x_3 = -0,618; \quad x_4 = 1,618.$$

Зная корни уравнений x_1, x_2, x_3 и x_4 , можно вычислить энергию МО и значения коэффициентов c_1 (c_4), c_2 (c_3) для соответствующих МО.

Корни с отрицательным знаком соответствуют связывающим МО, корни, имеющие положительные значения, – разрыхляющим МО. Энергетические уровни в порядке возрастания энергии запишутся как:

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta; \quad E_2 = \alpha + 0,618\beta;$$

$$E_3 = \alpha - 0,618\beta; \quad E_4 = \alpha - 1,618\beta.$$

Найдем значения коэффициентов c .

Для симметричной связывающей МО с $x_1 = -1,618$ имеем

$$c_1(-1,618) + c_2 = 0$$

$$c_1 + c_2(-1,618 + 1) = 0.$$

Дополнительным уравнением будет условие нормировки

$$2c_1^2 + 2c_2^2 = 1.$$

Из первого уравнения системы выразим c_2 :

$$c_2 = 1,618c_1,$$

подставим в условие нормировки

$$2c_1^2 + 2(1,618c_1)^2 = 1.$$

Откуда получаем $c_1 = c_4 = 0,372$ и $c_2 = c_3 = 0,602$.

Аналогично для антисимметричной связывающей орбитали с $x_1 = -0,618$ имеем $c_1 = -c_4 = 0,602$ и $c_2 = -c_3 = 0,372$.

Для симметричной и антисимметричной разрыхляющих орбиталей коэффициенты c равны соответственно $c_1 = c_4 = 0,602$, $c_2 = c_3 = 0,372$ и $c_1 = -c_4 = 0,372$ и $c_2 = -c_3 = 0,602$.

Таким образом, молекулярные орбитали бутадиена имеют вид:

$$\Psi_1 = 0,372 \varphi_1 + 0,602 \varphi_2 + 0,602 \varphi_3 + 0,372 \varphi_4;$$

$$\Psi_2 = 0,602 \varphi_1 + 0,372 \varphi_2 - 0,372 \varphi_3 - 0,602 \varphi_4;$$

$$\Psi_3 = 0,602 \varphi_1 - 0,372 \varphi_2 - 0,372 \varphi_3 + 0,602 \varphi_4.$$

$$\Psi_4 = 0,372 \varphi_1 - 0,602 \varphi_2 + 0,602 \varphi_3 - 0,372 \varphi_4.$$

Четыре π -электрона 1,3-бутадиена занимают две связывающие орбитали.

6.9. Энергетические уровни в порядке возрастания энергии

$$E_1 = \alpha + 1,802\beta; \quad E_2 = \alpha + 1,247\beta; \quad E_3 = \alpha + 0,445\beta;$$

$$E_4 = \alpha - 0,445\beta; \quad E_5 = \alpha - 1,247\beta; \quad E_6 = \alpha - 1,802\beta.$$

Молекулярные орбитали имеют вид

$$\Psi_1 = 0,232\varphi_1 + 0,418\varphi_2 + 0,521\varphi_3 + 0,521\varphi_4 + 0,418\varphi_5 + 0,232\varphi_6;$$

$$\Psi_2 = 0,418\varphi_1 + 0,521\varphi_2 + 0,232\varphi_3 - 0,232\varphi_4 - 0,521\varphi_5 - 0,418\varphi_6;$$

$$\Psi_3 = 0,521\varphi_1 + 0,232\varphi_2 - 0,418\varphi_3 - 0,418\varphi_4 + 0,232\varphi_5 + 0,521\varphi_6;$$

$$\Psi_4 = 0,521\varphi_1 - 0,232\varphi_2 - 0,418\varphi_3 + 0,418\varphi_4 + 0,232\varphi_5 - 0,521\varphi_6;$$

$$\Psi_5 = 0,418\varphi_1 - 0,521\varphi_2 + 0,232\varphi_3 + 0,232\varphi_4 - 0,521\varphi_5 + 0,418\varphi_6;$$

$$\Psi_6 = 0,232\varphi_1 - 0,418\varphi_2 + 0,521\varphi_3 - 0,521\varphi_4 + 0,418\varphi_5 - 0,232\varphi_6.$$

Шесть π -электронов 1,3,5-гексатриена занимают три связывающие орбитали.

6.10. Электронные плотности на атомах

$$P_{11} = P_{44} = 2 \cdot (0,372)^2 + 2 \cdot (0,602)^2 = 1,00,$$

$$P_{22} = P_{33} = 2 \cdot (0,602)^2 + 2 \cdot (0,372)^2 = 1,00.$$

Заряды на атомах

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 0.$$

Порядки π -связей

$$P_{12} = 2 \cdot 0,372 \cdot 0,602 + 2 \cdot 0,602 \cdot 0,372 = 0,896,$$

$$P_{23} = 2 \cdot 0,602 \cdot 0,372 - 2 \cdot 0,372 \cdot 0,372 = 0,448,$$

$$P_{34} = 2 \cdot 0,602 \cdot 0,372 + 2 \cdot 0,372 \cdot 0,372 = 0,896,$$

$$P_{41} = 2 \cdot 0,372 \cdot 0,372 + 2 \cdot (-0,602) \cdot 0,602 = -0,448.$$

Индексы свободной валентности атомов

$$F_1 = F_4 = 4,732 - 3 - 0,896 = 0,836,$$

$$F_2 = F_3 = 4,732 - 3 - 0,896 - 0,448 = 0,388.$$

6.11. Электронные плотности на атомах

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44} = P_{55} = P_{66} = 1.$$

Заряды на атомах

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_5 = q_6 = 0.$$

Порядки π -связей

$$P_{12} = 0,871, \quad P_{23} = 0,483, \quad P_{34} = 0,785, \quad P_{45} = 0,483, \quad P_{56} = 0,871,$$

$$P_{61} = 0,302.$$

Индексы свободной валентности атомов

$$F_1 = F_6 = 0,861, \quad F_2 = F_5 = 0,378, \quad F_3 = F_4 = 0,464.$$

6.12. Электронные плотности на атомах

$$P_{11} = P_{22} = 1,00.$$

Заряды на атомах

$$q_1 = q_2 = 0.$$

Порядок π -связи

$$P_{12} = 1,00.$$

Индексы свободной валентности атомов

$$F_1 = F_2 = 0,732.$$

- 6.13.** Воспользуемся коэффициентами при атомных орбиталях в молекулярных орбиталях формальдегида (6.33).

Электронные плотности:

$$\text{на атоме кислорода } P_{11} = 2 \cdot (0,850)^2 = 1,445,$$

$$\text{на атоме углерода } P_{22} = 2 \cdot (0,525)^2 = 0,551.$$

Заряды на атомах:

$$\text{кислорода } q_1 = 1 - 1,445 = -0,445,$$

$$\text{углерода } q_2 = 1 - 0,551 = 0,449.$$

$$\text{Порядок } \pi\text{-связи } P_{12} = 2 \cdot 0,850 \cdot 0,525 = 0,895.$$

- 6.14.** При электронном переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ происходит изменение заполнения МО, т. е. n_i становятся другими. Для этилена в возбужденном состоянии $n_1 = n_2 = 1$. Тогда имеем $P_{11}^* = 1,0$; $P_{22}^* = 1,0$; заряды на атомах $q_1^* = 0$; $q_2^* = 0$. Порядок π -связи $P_{11}^* = 0$.

- 6.15.** Для возбужденного $\pi = \pi^*$ состояния молекулы формальдегида $n_1 = n_2 = 1$. Тогда имеем $P_{11}^* = 1,0$; $P_{22}^* = 1,0$; заряды на атомах $q_1^* = 0$; $q_2^* = 0$. В результате возбуждения атом кислорода, имевший в основном состоянии большую электронную плотность, теряет ее, а атом углерода – приобретает.

- 6.16.** Для циклобутadiена

$$\Psi_1 = 0,5\varphi_1 + 0,5\varphi_2 + 0,5\varphi_3 + 0,5\varphi_4;$$

$$\Psi_2 = 0,5\varphi_1 + 0,5\varphi_2 - 0,5\varphi_3 - 0,5\varphi_4;$$

$$\Psi_3 = 0,5\varphi_1 - 0,5\varphi_2 - 0,5\varphi_3 + 0,5\varphi_4;$$

$$\Psi_4 = 0,5\varphi_1 - 0,5\varphi_2 + 0,5\varphi_3 - 0,5\varphi_4.$$

- 6.17.** 1 2 3



Энергетические уровни в порядке возрастания энергии

$$E_1 = \alpha + 1,947\beta; \quad E_2 = \alpha + 0,682\beta; \quad E_3 = \alpha - 1,129\beta.$$

Молекулярные орбитали имеют вид

$$\Psi_1 = 0,243\varphi_1 + 0,473\varphi_2 + 0,847\varphi_3;$$

$$\Psi_2 = -0,723\varphi_1 - 0,494\varphi_2 + 0,483\varphi_3;$$

$$\Psi_3 = 0,646\varphi_1 - 0,730\varphi_2 + 0,222\varphi_3.$$

Четыре π -электрона аминэтилена занимают две связывающие орбитали.

6.18. Электронные плотности:

$$\text{на атомах углерода } P_{11} = 2 \cdot (0,243)^2 + 2 \cdot (-0,723)^2 = 1,163,$$

$$P_{22} = 2 \cdot (0,473)^2 + 2 \cdot (-0,494)^2 = 0,935,$$

$$\text{на атоме азота } P_{33} = 2 \cdot (0,847)^2 + 2 \cdot (0,483)^2 = 1,902.$$

Заряды на атомах:

$$\text{углерода } q_1 = 1 - 1,163 = -0,163,$$

$$q_2 = 1 - 0,935 = 0,065,$$

$$\text{азота } q_3 = 2 - 1,902 = 0,098.$$

$$\text{Порядки } \pi\text{-связей } P_{12} = 2 \cdot 0,243 \cdot 0,473 + 2 \cdot 0,723 \cdot 0,494 = 0,944,$$

$$P_{23} = 2 \cdot 0,473 \cdot 0,847 + 2 \cdot (-0,494) \cdot 0,483 = 0,324.$$

6.19. Энергия прямоугольной структуры $E = 4\alpha + 8,08\beta$, энергия квадратной структуры равна $4\alpha + 4\beta$. Уровни энергии прямоугольника $E_1 = \alpha + 4\beta$; $E_2 = \alpha + 0,04\beta$;

$$E_3 = \alpha - 0,04\beta; \quad E_4 = \alpha - 4\beta.$$

6.20. $x_1 = -2,107$; $x_2 = -1,167$; $x_3 = -1$; $x_4 = 0,841$; $x_5 = 1$; $x_6 = 1,934$.

$$\Psi_1 = 0,521\varphi_1 + 0,419\varphi_2 + 0,361\varphi_3 + 0,343\varphi_4 + 0,361\varphi_5 + 0,419\varphi_6;$$

$$\Psi_2 = 0,571\varphi_1 + 0,191\varphi_2 - 0,349\varphi_3 - 0,598\varphi_4 - 0,349\varphi_5 + 0,191\varphi_6;$$

$$\Psi_3 = 0,500\varphi_2 + 0,232\varphi_3 - 0,500\varphi_5 - 0,500\varphi_6;$$

$$\Psi_4 = 0,546\varphi_1 - 0,366\varphi_2 - 0,238\varphi_3 + 0,566\varphi_4 - 0,238\varphi_5 - 0,366\varphi_6;$$

$$\Psi_5 = 0,500\varphi_2 - 0,500\varphi_3 + 0,500\varphi_5 - 0,500\varphi_6;$$

$$\Psi_6 = 0,323\varphi_1 - 0,393\varphi_2 + 0,437\varphi_3 - 0,452\varphi_4 + 0,437\varphi_5 - 0,393\varphi_6.$$

6.21. $DE = E - nE_{C=C}$,

$$\text{для циклобутадиена: } DE = (4\alpha + 4\beta) - 2(2\alpha + 2\beta) = 0;$$

$$\text{для бутадиена: } DE = (4\alpha + 4,472\beta) - 2(2\alpha + 2\beta) = 0,472\beta.$$

6.22. $DE = E - nE_{C=C}$,

$$E = 2(\alpha + 1,802\beta) + 2(\alpha + 1,247\beta) + 2(\alpha + 0,445\beta) = 6\alpha + 6,988\beta,$$

$$DE = 6\alpha + 6,988\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 0,988\beta.$$

6.23. 1 2 3

Энергетические уровни в порядке возрастания энергии

$$E_1 = \alpha + 2,273\beta; \quad E_2 = \alpha + 0,831\beta; \quad E_3 = \alpha - 1,104\beta.$$

Молекулярные орбитали имеют вид

$$\Psi_1 = 0,088\varphi_1 + 0,289\varphi_2 + 0,953\varphi_3;$$

$$\Psi_2 = -0,744\varphi_1 - 0,618\varphi_2 + 0,256\varphi_3;$$

$$\Psi_3 = 0,663\varphi_1 - 0,731\varphi_2 + 0,160\varphi_3.$$

Четыре π -электрона метоксиэтилена занимают две связывающие орбитали.

Электронные плотности:

$$\text{на атомах углерода } P_{11} = 2 \cdot (0,088)^2 + 2 \cdot (-0,744)^2 = 1,122,$$

$$P_{22} = 2 \cdot (0,289)^2 + 2 \cdot (-0,618)^2 = 0,931,$$

$$\text{на атоме кислорода } P_{33} = 2 \cdot (0,953)^2 + 2 \cdot (0,256)^2 = 1,947.$$

Заряды на атомах:

$$\text{углерода } q_1 = 1 - 1,122 = -0,122,$$

$$q_2 = 1 - 0,931 = 0,069,$$

$$\text{кислорода } q_3 = 2 - 1,947 = 0,053.$$

$$\text{Порядки } \pi\text{-связей } P_{12} = 2 \cdot 0,088 \cdot 0,289 + 2 \cdot 0,744 \cdot 0,618 = 0,971,$$

$$P_{23} = 2 \cdot 0,289 \cdot 0,953 + 2 \cdot (-0,618) \cdot 0,256 = 0,867.$$

6.24. 1 2 3



Энергетические уровни в порядке возрастания энергии

$$E_1 = \alpha + 1,122\beta; \quad E_2 = \alpha - 0,577\beta; \quad E_3 = \alpha - 1,545\beta.$$

Молекулярные орбитали имеют вид

$$\Psi_1 = 0,646\phi_1 + 0,725\phi_2 + 0,239\phi_3;$$

$$\Psi_2 = -0,668\phi_1 + 0,385\phi_2 + 0,637\phi_3;$$

$$\Psi_3 = 0,370\phi_1 - 0,571\phi_2 + 0,733\phi_3.$$

Два π -электрона винилборана занимают одну связывающую орбиталь.

Электронные плотности:

$$\text{на атомах углерода } P_{11} = 2 \cdot (0,646)^2 = 0,835,$$

$$P_{22} = 2 \cdot (0,725)^2 = 1,051,$$

$$\text{на атоме бора } P_{33} = 2 \cdot (0,239)^2 = 0,114.$$

Заряды на атомах:

$$\text{углерода } q_1 = 1 - 0,835 = 0,165,$$

$$q_2 = 1 - 1,051 = -0,051,$$

$$\text{бора } q_3 = 0 - 0,114 = -0,114.$$

$$\text{Порядки } \pi\text{-связей } P_{12} = 2 \cdot 0,646 \cdot 0,725 = 0,937,$$

$$P_{23} = 2 \cdot 0,725 \cdot 0,239 = 0,347.$$

6.25. Для плоской структуры циклооктатетраена полная π -электронная энергия равна

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 1,414\beta) = 8\alpha + 9,656\beta.$$

Для [10]-аннулена полная π -электронная энергия равна

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 1,618\beta) + 4(\alpha + 0,618\beta) = 10\alpha + 12,944\beta.$$

Энергии делокализации составляют

$$DE(C_8H_8) = 1,656; \quad DE(C_{10}H_{10}) = 2,944.$$

В расчете на один электрон соответствующие величины

$$DE \text{ равны } 0,207 (C_8H_8) \text{ и } 0,294 (C_{10}H_{10}).$$

Очевидно, что с ростом размера цикла величины DE $[4n]$ - $[4n+2]$ -аннуленов в расчете на один π -электрон становятся практически одинаковы. Надо отметить, что величина DE не всегда коррелирует с устойчивостью и реакционной способностью сопряженных молекул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абаренков, И. В. Начала квантовой химии: учеб. пособие для ун-тов по спец. «Химия» / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб. – М.: Высшая школа, 1989. – 302 с.
2. Грибов, Л. А. Квантовая химия: учебник / Л. А. Грибов, С. П. Муштакова. – М.: Гардарики, 1999. – 390 с.
3. Иродов, И. Е. Квантовая физика. Основные законы: учебное пособие для вузов / И. Е. Иродов. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 256 с.
4. Матвеев, А. Н. Атомная физика / А. Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 1989. – 439 с.
5. Мелешина, А. Н. Курс квантовой механики для химиков / А. Н. Мелешина. – М.: Высшая школа, 1980. – 215 с.
6. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов- на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с. – (Серия «Учебники и учебные пособия»).
7. Симкин, Б. Я. Задачи по теории строения молекул / Б. Я. Симкин, М. Е. Клецкий, М. Н. Глуховцев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 272 с.
8. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М.: Мир, 2001. – 519 с.
9. Фларри, Р. Квантовая химия: Введение / А. Фларри; пер. с англ. Э. Д. Германа, Е. Л. Розенберга; под ред. А. М. Бродского. – М.: Мир, 1985. – 472 с.
10. Эткинс, П. Физическая химия: в 2-х томах / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 580 с.; Т. 2. – 584 с.
11. Эткинс, П. Кванты: справочник концепций / П. Эткинс. – М.: Мир, 1977. – 496 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Системы единиц измерения

В настоящее время Международная система единиц СИ (система интернациональная) принята организациями, ответственными за использование единиц измерения физических величин, в большинстве стран мира. В нашей стране она также введена с 1 января 1963 года для предпочтительного применения ее во всех областях науки и техники. Международная система единиц СИ состоит из семи основных единиц (метр, килограмм, секунда, ампер, кельвин), двух дополнительных единиц и 85 важнейших производных единиц. В приложении в табл. 1 приведены некоторые единицы, необходимые при решении задач.

Наряду с единицами СИ в специальных разделах физики применяются единицы стандартной метрической системы СГС – Гауссовой системы (сантиметр, грамм, секунда).

Многие уравнения квантовой механики принимают более простой вид, когда входящие в них величины выражены в атомных единицах. За единицу массы принята масса электрона m_e ; за единицу заряда выбран заряд электрона (протона) e ; расстояние измеряется в радиусах первой боровской орбиты a_0 ; единицей энергии является удвоенная величина потенциала ионизации из основного состояния атома водорода. Общепринято использовать удвоенный потенциал ионизации 27,21 эВ, или $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$, хотя некоторые авторы применяют непосредственно само значение этого потенциала (13,65 эВ). При таком выборе единиц $\hbar = 1$. Воспользовавшись атомными единицами, из уравнения Шредингера можно исключить многие константы.

Для расчетов используют также некоторые широко распространенные единицы, имеющие собственные наименования. Так, в качестве единиц длины, когда речь идет о

микроскопических объектах, используются нанометр (нм, 10^{-9} м) или ангстрем (\AA , 10^{-10} м).

Отдельно следует сказать об единицах измерения энергии. Энергия в системе единиц СИ выражается в джоулях (Дж). Многие химики привыкли выражать энергию в калориях или килокалориях:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж.}$$

Энергии электронов в атомах удобно выражать в электрон-вольтах (эВ), где 1 эВ – это энергия, приобретаемая электроном при ускорении под действием разности потенциалов в один вольт:

$$1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; \quad 1 \text{ Дж} = 6,2441 \cdot 10^{18} \text{ эВ.}$$

Так как спектральные линии возникают в результате переходов между энергетическими уровнями, а энергия перехода может быть связана с частотой, то в некоторых случаях энергию можно выразить через эквивалентную частоту или волновое число:

$$E(\text{Дж}) = 19,863 \cdot 10^{-26} \bar{\nu} \text{ (м}^{-1}\text{)},$$

$$1000 \text{ см}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0,124 \text{ эВ.}$$

Эти величины относятся к одиночным атомам. Химики обычно относят изменения энергии к молю вещества.

Для энергии справедлива следующая цепочка равенств:

$$\begin{aligned} 1 \text{ а.е.} &= 2625,4999 \text{ кДж/моль} = 627,5095 \text{ ккал/моль} = \\ &= 27,2114 \text{ эВ} = 219474,63 \text{ см}^{-1} = \\ &= 315777,2 \text{ К} = 657,968 \cdot 10^{13} \text{ Гц.} \end{aligned}$$

Из нее, в частности, следует, что

$$1 \text{ эВ} = 0,036749 \text{ а.е.} = 8065,54 \text{ см}^{-1} = 11604,45 \text{ К};$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 1,43877 \text{ К} = 2,99792 \cdot 10^{10} \text{ Гц.}$$

При решении задач надо помнить, что все величины, имеющиеся в формуле, должны быть выражены в одной системе единиц!

II. Дополнительные рекомендации

Не следует применять точку после сокращенной записи названия единиц (правильно: г, см, м; неправильно: г., см., м.).

Не следует использовать в названии единиц окончаний, соответствующих множественному числу.

При записи численных величин следует группировать по три знака, считая вправо и влево от запятой (например, 2 453 566, 049 2).

Значок ° при использовании шкалы температур Кельвина опускается (например, 50 К, а не 50 °К).

III. Способы записи больших и малых численных величин

Для записи очень больших и очень малых численных величин используется их представление в виде произведения обычной величины на некоторую степень числа 10. Положительная степень 10 означает, что данная величина должна быть соответствующее число раз умножена на 10, а отрицательная означает, что данное число должно быть соответствующее число раз поделено на 10. Например:

$10^0 = 1$	$10^{-1} = 0,1$
$10^1 = 10$	$10^{-2} = 0,01$
$10^6 = 1\ 000\ 000$	$10^{-5} = 0,00001$
$6\ 320 = 6,32 \cdot 10^3$	$0,0065 = 6,5 \cdot 10^{-3}$

$$402\,000 = 4,02 \cdot 10^5 \quad 0,01 = 1 \cdot 10^{-2}$$

При умножении степенных выражений показатели степеней складываются, а при делении показатель степени делителя вычитается из показателя степени делимого. При возведении степени в степень показатели степеней перемножаются.

$$10^6 \cdot 10^{-2} = 10^4$$

$$6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} = 54,84 \cdot 10^{-8} = 5,48 \cdot 10^{-7}$$

$$3,00 \cdot 10^{10} \cdot 6,18 \cdot 10^{18} = 18,54 \cdot 10^{28} = 1,85 \cdot 10^{29}$$

$$\frac{6 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^4} = 3 \cdot 10^6$$

$$(1,6 \cdot 10^{-19})^4 = 6,6 \cdot 10^{-76}$$

Часто полученную в результате расчетов численную величину необходимо округлить. Округление выполняется по следующим правилам:

если первая отбрасываемая цифра больше 5, последняя значащая цифра увеличивается на 1;

если первая отбрасываемая цифра меньше 5, последняя значащая цифра не изменяется;

если первая отбрасываемая цифра равна 5, последняя значащая цифра увеличивается на 1, если она была нечетной, или сохраняется, если она была четной.

IV. Физические и химические постоянные

Постоянная	Символ	Значение	Единицы измерения	
			СИ	СГС
Скорость света	c	2,997925	$\cdot 10^8$ м·с ⁻¹	$\cdot 10^{10}$ см·с ⁻¹
Масса покоя электрона	m_e	9,109558	$\cdot 10^{-31}$ кг	$\cdot 10^{-28}$ г
протона	m_p	1,672614	$\cdot 10^{-27}$ кг	$\cdot 10^{-24}$ г
нейтрона	m_n	1,674920	$\cdot 10^{-27}$ кг	$\cdot 10^{-24}$ г
Постоянная Авогадро	N_A	6,022169	$\cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	$\cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	k	1,380622	$\cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹	$\cdot 10^{-16}$ эрг·К ⁻¹
Постоянная Планка	h	6,626196	$\cdot 10^{-34}$ Дж·с	$\cdot 10^{-27}$ эрг·с
	\hbar	1,054591	$\cdot 10^{-34}$ Дж·с	$\cdot 10^{-27}$ эрг·с
Постоянная Ридберга	R	1,097373	$\cdot 10^7$ м ⁻¹	$\cdot 10^5$ см ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,31434	$\cdot 10^0$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\cdot 10^7$ эрг·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Радиус Бора	a_0	5,291771	$\cdot 10^{-11}$ м	$\cdot 10^{-9}$ см
Элементарный заряд	e	1,602192	$\cdot 10^{-19}$ Кл	-
		4,80298	-	$\cdot 10^{-10}$ эл.ст.ед.
Проницаемость вакуума	ε_0	8,854188	$\cdot 10^{-12}$ Кл ² ·Дж ⁻¹ ·м ⁻¹	-
Магнетон Бора	μ_B	9,27408	$\cdot 10^{-24}$ Дж·Тл ⁻¹	$\cdot 10^{-21}$ эрг·Гс ⁻¹
Ядерный магнетон	μ_N	5,050951	$\cdot 10^{-27}$ Дж·Тл ⁻¹	$\cdot 10^{-24}$ эрг·Гс ⁻¹
Единица атомной массы	u	1,66057	$\cdot 10^{-27}$ кг	$\cdot 10^{-24}$ г

V. Атомные единицы

Величина	Обозначение	Значение в СИ	Значение, а.е.
Масса электрона протона нейтрона	m_e M_p M_n	$9,1 \cdot 10^{-31}$ кг $1,673 \cdot 10^{-27}$ кг $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг	1 1836,15 1838,68
Длина Боровского радиуса	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$	$5,29 \cdot 10^{-11}$ м	1
Время одного оборота по од- ной орбите ато- ма водорода	$\tau_0 = \frac{a_0 \hbar}{e^2}$	$2,144 \cdot 10^{-17}$ с	2
Энергия иони- зации атома во- дорода	$\frac{e^2}{a_0}$	$4,85 \cdot 10^{-18}$ Дж	1/2
Скорость света в вакууме	c	299792458 м·с ⁻¹	137,036
Постоянная Планка	h \hbar	$6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с $1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	2π 1
Заряд электрона	e	$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл	1
Магнетон Бора	$\beta_M = \frac{eh}{4\pi m_e}$	$9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж·Тл ⁻¹	1/4

VI. Префиксы

Приставка	Символ	Множитель
Гига	Г	10^9
Мега	М	10^6
Кило	к	10^3
Гекто	г	10^2
Деци	д	10^{-1}
Санتي	с	10^{-2}
Милли	м	10^{-3}
Микро	мк	10^{-6}
Нано	н	10^{-9}
Пико	п	10^{-12}

VII. Греческий алфавит

Α, α – альфа	Ι, ι – йота	Ρ, ρ – ро
Β, β – бета	Κ, κ – каппа	Σ, σ – сигма
Γ, γ – гамма	Λ, λ – ламбда	Τ, τ – тау
Δ, δ – дельта	Μ, μ – мю	Υ, υ – ипсилон
Ε, ε – эpsilon	Ν, ν – ню	Φ, φ – фи
Ζ, ζ – дзета	Ξ, ξ – кси	Χ, χ – хи
Η, η – эта	Ο, ο – омикрон	Ψ, ψ – пси
Θ, θ – тета	Π, π – пи	Ω, ω – омега

VIII. Тригонометрические формулы

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$$

$$\operatorname{tg}(\alpha \pm \beta) = \frac{\operatorname{tg} \alpha \pm \operatorname{tg} \beta}{1 \mp \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta}$$

$$\sin 2\alpha = 2 \sin \alpha \cos \alpha$$

$$\cos 2\alpha = 2 \cos^2 \alpha - 1 = 1 - 2 \sin^2 \alpha$$

$$\sin^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2}$$

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}$$

$$\sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\sin \alpha - \sin \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\cos \alpha - \cos \beta = 2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2}$$

IX. Плоские полярные координаты

$$x = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta$$

$$d\tau = r dr d\theta$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

X. Сферические координаты

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

XI. Производные

$f(x)$	$f'(x)$
x^n	$n x^{n-1}$
e^x	e^x
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$\sin x$	$\cos x$
$\cos x$	$-\sin x$
$\operatorname{tg} x$	$\frac{1}{\cos^2 x}$
$\operatorname{csc} x$	$-\operatorname{csc} x \operatorname{ctg} x$
$\operatorname{sec} x$	$\operatorname{sec} x \operatorname{tg} x$
$\operatorname{ctg} x$	$-\frac{1}{\sin^2 x}$
$\sin^{-1}\left(\frac{x}{a}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$
$\cos^{-1}\left(\frac{x}{a}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$
$\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{x}{a}\right)$	$\frac{a}{a^2 + x^2}$
Uv	$u'v + uv'$
$\frac{u}{v}$	$\frac{u'v - uv'}{v^2}$

ХII. Таблица интегралов

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln |x| + C$$

$$\int e^x dx = e^x + C$$

$$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C$$

$$\int \sin x dx = -\cos x + C$$

$$\int \cos x dx = \sin x + C$$

$$\int \frac{dx}{\sin^2 x} = -\operatorname{ctg} x + C$$

$$\int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x + C$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \arcsin x + C$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2-x^2}} = \arcsin \frac{x}{a} + C$$

$$\int \frac{dx}{1+x^2} = \operatorname{arctg} x + C$$

$$\int \frac{dx}{a^2 + x^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} + C$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 \pm a^2}} = \ln \left| x + \sqrt{x^2 \pm a^2} \right| + C$$

$$\int \operatorname{tg} x \, dx = -\ln |\cos x| + C$$

$$\int \operatorname{ctg} x \, dx = \ln |\sin x| + C$$

$$\int \frac{dx}{\sin x} = \ln \left| \operatorname{tg} \frac{x}{2} \right| + C$$

$$\int \frac{dx}{\cos x} = \ln \left| \operatorname{tg} \left(\frac{x}{2} + \frac{\pi}{4} \right) \right| + C$$

$$\int x e^{ax} \, dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1) + C$$

$$\int x^n e^{ax} \, dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} \, dx$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \geq 0)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} \, dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} \, dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

XIII. Параметры гетероатомов в образуемых ими связях, применяемые в методе МОХ

АТОМ	h_X	СВЯЗЬ	K	АТОМ	h_X	СВЯЗЬ	K
C·	0	C-C _{арил}	1	O:	2,0	-O-C=	0,8
C·	0	=C-C=	0,9	O ⁺	2,5	-O ⁺ =C<	1
C·	0	>C=C<	1,1	S·	0,4	S=C<	1
N·	0,5	-N=C<	1	S:	1,3	S-C=	0,6
N·	0,5	-N=N-	1	B·	-1	B-C=	0,7
N:	1,5	-N-C=	0,8	B·	-1	B-N<	0,6
N:	1,5	=N-N=	0,6	F:	3,0	F-C=	0,7
N ⁺	2,0	-N ⁺ =C<	1	Cl:	2,0	Cl-C=	0,4
O·	1,0	O=C<	1				

XIV. Цвет, частота и энергия света

Цвет	Длина волны, нм	Частота, Гц	Волновое число, см ⁻¹	Энергия	
				кДж·моль ⁻¹	эВ
Инфракрасный	1000	$3,00 \cdot 10^{14}$	$1,00 \cdot 10^4$	120	1,23
Красный	700	$4,28 \cdot 10^{14}$	$1,43 \cdot 10^4$	171	1,77
Оранжевый	620	$4,84 \cdot 10^{14}$	$1,61 \cdot 10^4$	193	2,00
Желтый	580	$5,17 \cdot 10^{14}$	$1,72 \cdot 10^4$	206	2,14
Зеленый	530	$5,66 \cdot 10^{14}$	$1,89 \cdot 10^4$	226	2,34
Синий	470	$6,38 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^4$	254	2,63
Фиолетовый	420	$7,14 \cdot 10^{14}$	$2,38 \cdot 10^4$	285	2,95
Ближкий ультрафиолетовый	300	$1,00 \cdot 10^{15}$	$3,33 \cdot 10^4$	400	4,15
Далекий ультрафиолетовый	200	$1,50 \cdot 10^{15}$	$5,00 \cdot 10^4$	600	6,22

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Корпускулярно-волновые свойства излучения и микрочастиц	5
Глава 2. Постулаты квантовой механики.....	30
Глава 3. Точно решаемые квантово-механические задачи	48
Глава 4. Водородоподобные атомы	64
Глава 5. Многоэлектронные атомы	88
Глава 6. Свойства π -сопряженных молекул	109
Ответы и решения	150
Библиографический список	180
Приложения	181

Ольга Константиновна Шарутина,
профессор, доктор химических наук

Введение в квантовую химию: задачи и упражнения (учебное пособие)

План университета 2015 г.