

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

Химико-технологический факультет
Кафедра физической химии

Н.П. Русакова

Квантовая механика и квантовая химия

Часть 1

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Учебное пособие для химиков

Тверь 2026

УДК 530.145+544.18(075.8)

ББК В314я73-1

Р 88

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор
Тверского государственного университета
В.Г. Алексеев;

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
П.В. Комаров

Русакова Н.П. Квантовая механика и квантовая химия. Часть 1. Квантовая механика / Н.П. Русакова. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2026. – 88 с.

ISBN 978-5-7609-2145-1

ISBN 978-5-7609-2146-8

Квантовая механика и квантовая химия является самостоятельным разделом физической химии. Учебное пособие отражает содержание читаемой студентам химикам дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия» и является вспомогательным при самостоятельной работе. Служит для подготовки к экзамену. Оно посвящено изложению основных понятий и математическому аппарату квантовой механики, теории строения атомов и молекул. Данное пособие предназначено для студентов направлений и специальностей третьего курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

*На основании решения учебно-методического совета ТвГУ
присвоить учебному изданию Русаковой Н.П. «Квантовая механика
и квантовая химия. Часть 1. Квантовая механика» гриф учебно-ме-
тодического совета ТвГУ: «Рекомендовано учебно-методическим
советом ТвГУ (протокол заседания № 4 от 10 июня 2026 г.)»*

ISBN 978-5-7609-2145-1

ISBN 978-5-7609-2146-8

© Тверской государственный
университет, 2026

© Русакова Н.П., 2026

Оглавление

Пояснительная записка.....	5
Введение.....	7
Список обозначений	9
От неделимости атома к квантовой теории.....	11
История появления моделей атома	13
Математический аппарат квантовой механики	22
Понятие оператора	23
Свойства операторов	25
Векторные операторы квантовой механики.....	27
Операторы физических величин в квантовой механике.....	27
Операторы координаты и импульса.....	28
Операторы энергии:	29
Собственные вектора операторов, матрицы и системы координат квантовой механики.....	32
Собственный вектор оператора.....	32
Понятие матрицы	33
Основные типы систем отсчета.....	33
Основные постулаты квантовой механики	38
Работы В. Гейзенберга и М. Планка	39
Постоянная Макса Планка	39
Принцип неопределенности Вернера Гейзенберга	39
Постулаты квантовой механики	41
Постулат №1	41
Постулат №2	42
Постулат №3	46
Постулат №4.....	47

Постулат №5	48
Постулат №6	49
Постулат №7	52
Оператор углового момента квантовой системы.....	54
Угловой момент атома.....	55
Орбитальный угловой момент.....	55
Спиновый угловой момент	60
Магнитный момент атома	62
Магнитный момент электрона.....	62
Магнитный и собственный угловой моменты ядра и атома	63
Моменты и квантовые числа	64
Использование угловых и магнитных моментов.....	65
Момент инерции в квантовых системах.....	67
Необходимость введения момента инерции	67
Классическое и квантовое представления момента инерции ..	69
Преобразование тензора момента инерции. Эллипсоид энергии	71
Потенциальная энергия многоэлектронных атомов.....	73
Потенциальная энергия	73
Особенности многоэлектронного атома.....	74
Темы работ практикума.....	77
Вопросы для самоподготовки к первой модульной работе:.....	79
Вопросы по квантовой механике в списке вопросов для подготовки к экзамену:	82
Список литературы	87

Пояснительная записка

Учебное пособие «Квантовая механика и квантовая химия. Часть 1. Квантовая механика» предназначено для обучающихся третьего курса химико-технологического факультета по направлениям подготовки 04.03.01 Химия и 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Учебное пособие является вспомогательным при самостоятельной работе и подготовке к экзамену в рамках изучения дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия», которая входит в обязательную часть учебного плана. Пособие посвящено изложению основных понятий и математическому аппарату квантовой механики, теории строения атомов и молекул.

Практические знания по дисциплине направлены на формирование общепрофессиональных компетенций:

ОПК-3 Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники (ОПК-3.1 Применяет теоретические и полумпирические модели при решении задач химической направленности; ОПК-3.2 Использует стандартное программное обеспечение при решении задач химической направленности).

ОПК-4 Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач (ОПК-4.1 Использует базовые знания в области математики и физики при планировании работ химической направленности).

ОПК-5 Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности (ОПК-5.1 Использует современные ИТ-технологии при сборе, анализе, обработке и представлении информации химического профиля).

ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе (ОПК-6.1 Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке; ОПК-6.4 Готовит презентацию по теме работы и представляет ее на русском и английском языках).

Введение

Квантовая механика и квантовая химия тесно взаимосвязаны с начала их становления и не всегда делимы. В таких случаях физики говорят о квантово-механических аспектах исследования, а химики называют те же данные результатами, полученными в ходе применения приближений и методов квантовой химии. Такой подход наблюдается у аспирантов, преподавателей соответствующих курсов, у состоявшихся ученых, не один год работающих в области изучения квантовых систем и их состояний. Познания большинства студентов бакалавриата, специалитета и магистратуры региональных ВУЗов же в данной области представляются путанными, противоречивыми и бессистемными. Данное наблюдение относится и к слушателям Тверского государственного университета.

Являясь по содержанию довольно сложной дисциплиной, «квантовая механика и квантовая химия» требует хороших знаний всех разделов общей физики, математики и общехимических наук. В связи со значительным облегчением учебного плана лекционными, практическими и семинарскими часами этих дисциплин и увеличением самостоятельной нагрузки, данный предмет дается обучающимся особенно тяжело. При этом значительная часть лекционного времени используется преподавателем для пояснения необходимого материала из смежных дисциплин и проведения аналогий. В сокращении аудиторных часов автор методического пособия видит крушение выстроенной системы читаемого курса. В связи с этим возникает необходимость в пособии, цель которого добиться понимания студентами тяжелого понятийного и математического аппарата классической квантовой механики и базовых моделей квантовой химии.

Содержание науки квантовая механика очень огромно, в ней много разных направлений. Придерживаясь ортодоксальной (классической) кван-

товой механики, данное учебное издание не является полным и независимым изложением квантовомеханических подходов и квантовохимических приближений, поскольку главной задачей пособия стала простота и доступность текста, а также наглядность иллюстративного материала. Для совершенного овладения общим математическим аппаратом и терминологией обучающимся необходимо обратиться к классическим учебникам, приведенным в разделе список литературы.

Первая часть – Квантовая механика вобрала в себя материал для теоретической самоподготовки обучающихся к первому модульному контролю. По всему тексту пособие сохраняет одну и ту же позицию: что должен усвоить студент химик в результате знакомства с методами квантовой механики. Раскрытие тем разделов, касающихся математического аппарата квантовой механики, её основных постулатов, угловых моментов, водородоподобного атома сопровождается пояснениями и аналогиями для улучшения восприятия материала читателем. История и становление квантовой механики, и последующее развитие квантовой химии представлены довольно сжато, однако химические направленности используют в качестве научного фундамента атомистическое учение, поэтому отдельно освещены атомные модели и их совершенствование: переход к квантовому атому.

Пункт «Темы работ практикума» включает в себя только краткое содержание темы, без предоставления теоретического материала к его усвоению. Теоретический материал по каждому пункту подбирается, читается и рекомендуется обучающимся преподавателем, обеспечивающим выполнение практикума. Поэтому представляемый подход может отличаться от точки зрения автора данного пособия.

Список обозначений

$s-, p-, d-, f -$	орбитали, функции состояния электронов
$\varepsilon = h\nu$	порция энергии, «элементарный квант»
$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	планковская константа (постоянная планка)
$a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ $\approx 0,53 \text{ \AA}$	боровский радиус
$\psi(x), \psi(x, t)$	волновая функция по координате, по координате и времени
$\hat{p}$	оператор импульса квантовой частицы (сумма операторов его проекций на оси координат)
$U, \hat{U}$	потенциальная энергия, оператор потенциальной энергии
$\hat{U}_{nn}$	оператор потенциальной энергии взаимодействия ядерных зарядов
$\hat{U}_{ne}$	оператор потенциальной энергии электрон-ядерного взаимодействия
$\hat{U}_{ee}$	оператор потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия
$T, \hat{T}$	кинетическая энергия, оператор кинетической энергии
$\hat{T}_t$	оператор кинетической энергии перемещения
$\hat{T}_r$	оператор кинетической энергии вращения
$\hat{T}_v$	оператор кинетической энергии колебаний
$\hat{H}$	оператор электронной энергии Гамильтона (гамильтониан)
∇	векторный оператор градиент
Δ	оператор Лапласа (лапласиан)
$\hbar$	приведенная планковская константа, постоянная Дирака
m_e	масса электрона
$\hat{\omega}$	оператор угловой скорости
$\hat{L}$	момент импульса (орбитальный момент) электрона
$\hat{L}_z$	оператор проекции момента на координатную ось z

$\hat{I}$	момент инерции
$\hat{S}$	спиновый (собственный) момент движения электрона
P_S	собственный магнитный момент электрона
γ_S	гиромагнитное отношение магнитного и орбитального моментов электрона
Z	порядковый номер атома химического элемента
e^2	заряд электрона
ε_0	диэлектрическая константа
δ_{ij}	символ Кронекера
μ	приведенная масса атома
n	главное квантовое число
l	орбитальное квантовое число
m	магнитное квантовое число
s	спиновое квантовое число

От неделимости атома к квантовой теории.

Термины «квантовый» и связанное с ним понятие «квантование» являются одними из самых распространенных в современном мире: популярны сочетания слов квантовые компьютеры, квантовые миры, квантовые состояния и т.д. Само понятие – *квант* предложено Максом Планком в 1910 г. для описания порции энергии (света), выделяемой или поглощаемой при переходе электронов с уровня на уровень. Эту порцию энергии М. Планк назвал «элементарный квант» и связал соотношением с частотой электромагнитной волны: $\varepsilon = h\nu$. Энергия любого электрона, атома, молекулы - есть сумма таких «элементарных квантов» и ее можно выразить через целое количество таких порций. Чуть позже все, что имеет размерность, соответствующую планковской константе (постоянная Планка: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с) и длине волны Луи де Бройля (так же выражаемую через h) и стали называть *квантовым* или планковским – время, массу, объем, скорость и т.п., а построение оператора для определения дискретно изменяющихся со временем свойств квантовых частиц и квантовых систем – *квантованием*.

Квантовая механика – раздел теоретической физики, который описывает движение и свойства очень малых частиц (таких как электроны, атомы, молекулы) с помощью собственных методов исследования, для определения которых и выражения используется специфический математический аппарат. Квантовая химия – это теоретический раздел химии, описывающий химические свойства соединений, их превращения и преобразования с помощью методологического аппарата квантовой механики. Таким образом, взаимосвязь этих теоретических наук очевидна: квантовая механика является базой для квантовой химии, а результаты изысканий в данных областях носят как прикладной, так и фундаментальный характер.

Выделение и оформление квантовой механики в самостоятельный раздел физики произошло в 1927 году, на Копенгагенской конвенции, после

тяжелых дебатов Эрвина Шредингера, Нильса Бора, Поля Дирака, Макса Планка с научным сообществом. Тем не менее, первым шагом в этом направлении можно считать возникновение атомной физики, а появление квантовой механики – непосредственной эволюцией физики атома, возникновением в ней области исследований совершенно другого уровня и требующего совершенно другого математического аппарата, поскольку сложившийся на тот момент набор методов приводил к возникновению разногласий с классическими теориями и возникновению артефактов. При этом на момент возникновения квантовой механики сама атомная физика насчитывала около 15 лет от своего формирования.

Некоторые считают началом физики атома появление термина «атомос - неделимая частица», который был предложен в V-IV в. до н.э. Демокритом и Левкиппом. Однако следует помнить, что древнегреческие философы, использовали данный термин в учении о познании к описанию основы бытия, которая не является ни плотной, ни текучей, а состоит из атомов – неделимых частиц. Они плотные, непроницаемые, невидимые, не воспринимаемые нами и не изменяющиеся, не соприкасаются друг с другом, их разделяет пустота, из них состоит все: живое, неживое, чувства, эмоции – само бытие. В химии понятие атома – неделимой частицы материи стали использовать с 1860 года: в сентябре на международном съезде химиков в Карлсруэ (Германия) были приняты определения понятий атома и молекулы.

Представление миру в 1869 г. периодической системы химических элементов Д.И. Менделеевым стало началом активнейшего исследования атомов и описания их свойств в молекулах. Атомы химических элементов считались неделимыми мельчайшими частицами вещества, которые с позиции физики хорошо описывались классическими материальными точками с малыми массами. Начиная с 1896 года ряд открытий физики и химии показали, что атом не является мельчайшей и неделимой частицей. Результаты экспериментов по открытию электронов (Джозеф Джон Томсон, 1897 г.) и

определению их массы и заряда (Джозеф Джон Томсон, 1909 г.), выявлению радиоактивности (Антуан Анри Беккерель, 1896 г.) и получению изотопов элементов (Эрнест Резерфорд и Фредерик Содди, 1899-1907 г.) не только утвердили атомную физику, как самостоятельную науку, дали толчок развитию модели атома, но и выявили ряд противоречий, которые не решались в рамках этого раздела физики. Требовалась новая теория, которая сможет разрешить противоречия, - ею и стала квантовая механика. После того, как теория неделимости атома потеряла свою актуальность, умы ученых стал занимать вопрос о том, из чего же атом состоит. На основании проведенных экспериментов было построено три атомные модели, а четвертая выведена уже исходя из постулатов квантовой механики.

История появления моделей атома

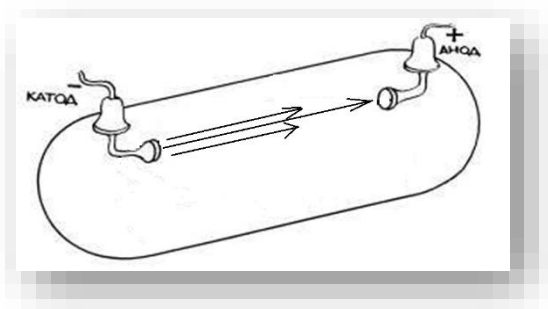


Рис.1. Опыт А Массона

Одной из частиц, составляющих атом, является *электрон*. Его открытие по времени было одним из самых длительных. Так в 1853 году французский ученый А. Массон пробовал пропускать электрические разряды в вакууме в стеклянной трубке (Рис.1.). В результате было выявлено, что отсутствие воздуха – не помеха: электрический заряд с катода на анод проходит и без воздуха, а значит воздух не является переносчиком заряда, а являются некие невидимые глазу лучи. Массон назвал их «катодными лучами», предполагая, что их излучает катод.

Впоследствии Вильям Крукс модернизировал вакуумную трубку

(Рис. 2.): он поместил внутрь вертушку с

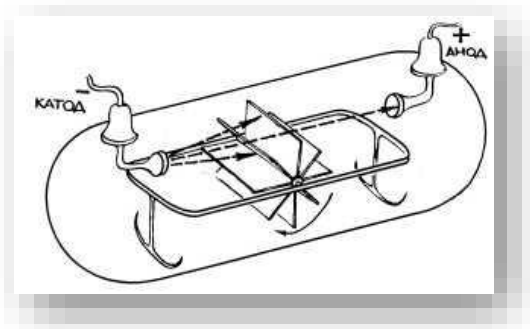


Рис. 2. Опыт В. Крукса

лопастями и выяснил, что катодные лучи существуют, но они больше похожи не на свет, а на поток микроскопических частиц (ведь свет не вращал вертушку). Эти частицы вращали лопасти вертушки, их источником был ка-

сти вертушки, их источником был ка-

тод, они вызывали свечение некоторых веществ, отклонялись от прямолинейной траектории в магнитном поле и были заряжены отрицательно, поскольку двигались к положительному аноду. Такие трубки впоследствии получили название круковских трубок, они и их потомки - электронно-лучевые трубки - активно использовались до начала второго тысячелетия

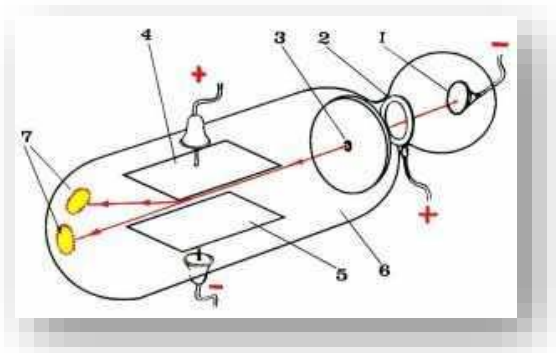


Рис. 3. Опыт Дж.Дж. Томсона

В 1897 г. Джозеф Джон Томсон усовершенствовал трубку Крукса (Рис. 3.), разместив внутри трубки после анода (2) дополнительные электродные пластины (4, 5) и плоский круглый диск с отверстием в центре (3), чтобы создавать узкий пучок катод-

ных лучей. Анод (2) был выполнен в форме кольца, чтобы разгонять катодные лучи, испускаемые катодом (1). Часть трубки (6) покрыта веществом, свяжется при попадании на него катодных лучей. С помощью данной трубки можно было измерить отклонение катодных лучей в электрическом поле. На пластины (4 и 5) подавалось регулируемое напряжение: его можно было увеличить или уменьшить. Чем выше было подаваемое напряжение, тем сильнее отклонялись катодные лучи от прямолинейной траектории, о чем свидетельствовали светящиеся пятна (7) на люминесцентном слое вещества, покрывающим трубку изнутри. Этот эксперимент привел Дж. Дж.

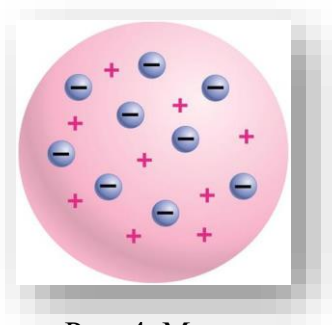


Рис. 4. Модель атома Томсона

Томсона не только к первой модели атома (Рис. 4), но и впоследствии (в 1909 г) позволил выяснить заряд и массу *электрона*, массу и заряд *протона*.

Томсон предложил свою модель атома на основании эксперимента: вся масса катода испускает катодные лучи, а атомы в катоде занимают все пространство, они положительно заряженные, значит в них как изюм в булочке равномерно распределены электроны. Под действием подаваемого напряжения электроны вырываются из атомов и летят к аноду. Эта модель носила название «сливовый пудинг» и просуществовала недолго, до 1910 года, являясь единственной подтвержденной моделью. Основным артефактом, вытекающим из «пудинговой» модели, было одновременное неподвижное существование отрицательных зарядов внутри положительного сколь угодно долгое время, не сопровождающееся какими-либо энергетическими процессами. Это с позиции классической физики было абсолютно необъяснимо.

Новую модель атома предложил в 1911 году английский ученый Эрнст Резерфорд. Он работал со своими учениками: Хансом Гейгером (немец) и Эрнестом Марсденом (американец) над рассеянием α -частиц золотой пластиной, исследовал радиоактивные вещества. Направляя узкий пучок α -частиц на золотую фольгу, они наблюдали следы бомбардировки прошедшими сквозь фольгу частицами на флуоресцентном экране (Рис. 5). Выяснилось, что 99% частиц не отклоняясь проходят сквозь золото. Прямая траектория показывала, что положительно заряженным α -частицам ничто не мешает пройти, т.е. у атома положительный заряд не равномерно распределен по всему объему, Большая часть объема представляет собой пустоты.

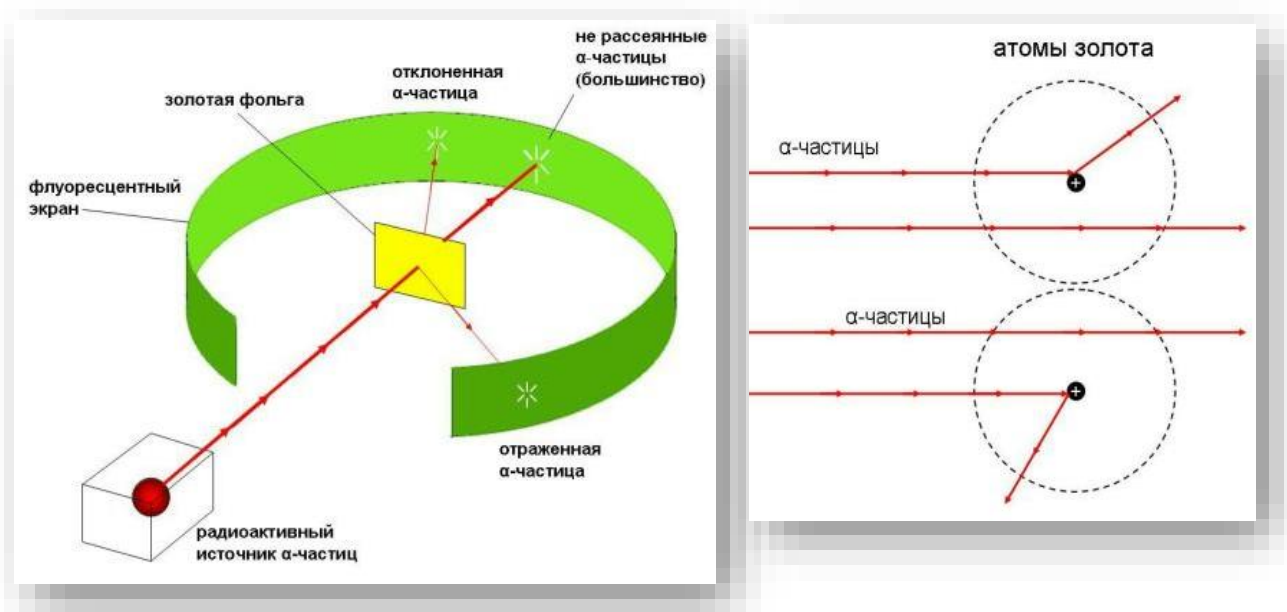


Рис. 5. Опыт Э. Резерфорда, Х. Гейгера и Э. Марсдена и его результаты

Тем не менее около 1% направленных на фольгу α -частиц отскакивало от нее и отклонялось под разными углами, показывая встречу с положительным зарядом атомов золота. Таким образом, получен вывод, что в атоме весь положительный заряд и вся масса сосредоточены в точечном ядре, а электроны движутся вокруг ядра, образуя разреженный электронный рой (Рис. 6). Через этот рой α -частицы проходят легко, отклоняясь только при встрече с

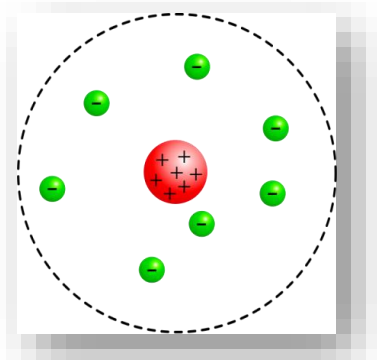


Рис. 6. Атом Э. Резерфорда

ядрами. Соотношение отклоненных и не отклоненных частиц показало, что размеры ядра атома золота в 100000 раз меньше границ атома. Данная модель носит имя атомной модели Резерфорда. Предложенная Э. Резерфордом модель вызывала новые вопросы без ответов: почему при движении электронов вокруг ядра нет выделения энергии, почему электроны не падают на ядро, как атомы в молекулах и телах соединяются друг с другом, и почему тела при нагревании испускают свет.

В 1912 году к работе над моделью атома подключился Нильс Бор, который исходя из «рабочей гипотезы» М. Планка о квантах энергии и сформулировал в 1913 году два постулата, ставшие основой новой «планетарной» модели (Рис. 7). Эти постулаты снимали почти все вопросы к преды-

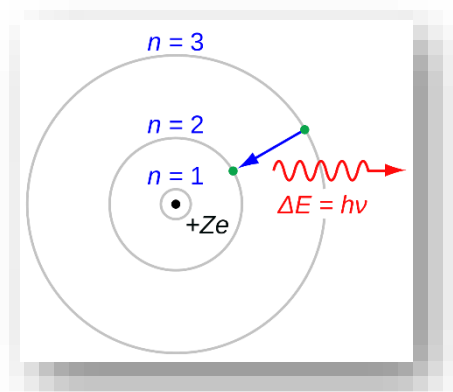


Рис. 7. Атом Н. Бора

дущей модели. Первый постулат: в атоме существуют стационарные состояния – орбиты (разрешенные состояния), электрон, двигаясь на этих состояниях, может существовать, не испуская и не поглощая энергии. Второй постулат: при переходе с одного стационарного состояния на другое электрон поглощает или выделяет порцию

энергии – квант. Таким образом, модель Резерфорда была усовершенствована – электроны уже не двигались в атоме, как рой насекомых, а занимали строго отведенные орбиты, и пока атом не переходил в возбужденное состояние (пока вещество не нагревали) поглощения и выделения света не было. Оставался только один вопрос к модели Н. Бора: как атомы соединяются друг с другом. Модель до 1927 года носила чисто теоретический аспект и очень тяжело принималась химическим и физическим сообществом. Впоследствии данная модель использовалась, как наглядное и удобное представление строения атома и разделения электронов. Боровская модель постепенно обзавелась уровнями и подуровнями, и уже была очень близка к квантовой, утвержденной в 1927 году. Однако, электрон в ней рассматривался как частица, а его положение в пространстве и скорость описывались классической физикой. Неясными оставались причины, обеспечивающие устойчивость электрона на стационарных орбитах.

Гипотеза Луи де Бройля о волновой природе электрона появилась в 1924 году, она объясняла существование электрона на стационарных орби-

тах через их определение. Стационарной называлась только та орбита, в которую укладывалось целое число длин волны электрона (существование стоячих волн), Рис. 8.

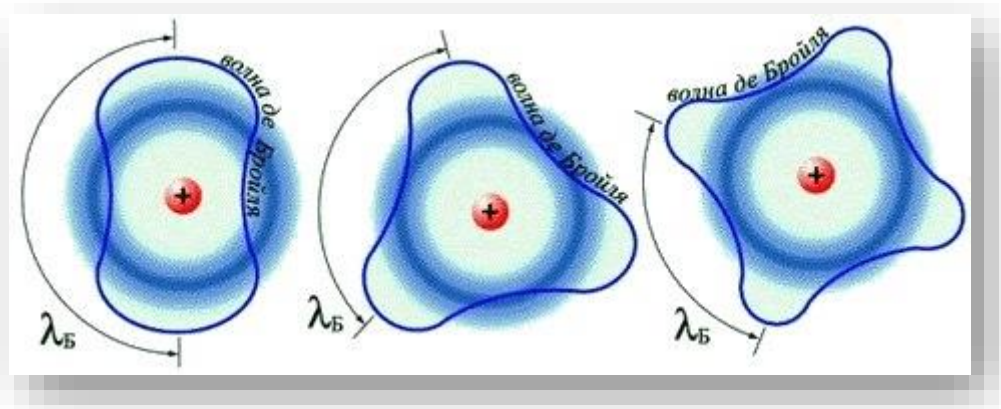


Рис. 8. Разрешенные стоячие волна де Бройля для электрона с $n = 2, 3, 4$

Теория де Бройля предполагала, что не только электрон обладает характеристиками волны, но и вся окружающая нас материя так же проявляет волновые свойства. Гипотеза де Бройля нашла свое подтверждение только в 1927 году в экспериментах американских ученых Лестера Джермера и Клинтона Девиссона по дифракции электронов. Основным достижением стала возможность описывать электрон, как волну, что и сделал Эрвин Шредингер в 1926 году: он с помощью математического уравнения описал движение волны (электрона) в трехмерном пространстве внутри атома: ввел функцию состояния электрона, назвал ее «пси»-функцией, ее аргументами являются координаты частицы. Таким образом, вся информация о состояниях электрона, о его движении в атоме заключена в данной функции, но сама по себе волновая функция физического смысла не несет. Чтобы извлечь из нее информацию, надо на нее действовать определенным математическим законом – оператором свойства. Например, чтобы определить энергию электрона на его пси функцию действуют оператором Гамильтона – гамильтонианом, который включает в себя операторы потенциальных и кинетических энергий – уравнение Шредингера.

Решением этого уравнения будет точная волновая функция. Решение функции приводят в виде формы атомных орбиталей электрона: s -, p -, d -. К сожалению, поскольку нет решения уравнения Шредингера для двух-, трех- и более электронных атомов, то объяснить, как одновременно могут существовать в одном пространстве p - и s -орбитали не представляется возможным.

Квадрат функции состояния описывает уже не волну, а *вероятность* (95%) обнаружить данную волну в бесконечно малом объеме пространства с координатами x, y, z . Сумма всех вероятностей и является *орбиталью* электрона (Рис. 9) – не орбитой! Таким образом, орбиталь – это пространство вокруг ядра, в котором можно обнаружить заселивший ее электрон с вероятностью 95 %.

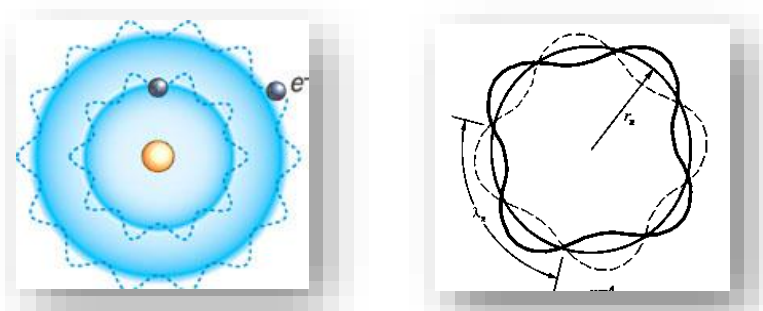


Рис. 9. Атом по Шредингеру

Квантовая модель атома позволяет объяснить многие свойства веществ, по мере развития науки она совершенствуется и меняется. В ее основе лежит квантовая механика, которая представляет собой несвязанные между собой математические уравнения, системы уравнений, позволяющие получить промежуточный или окончательный результат. Уравнения помогают смоделировать свойства частицы (электрона-волны), описать ее состояния в атоме или молекуле. Например, движение электрона в атоме описывается с помощью различных математических моделей: потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками, квантовый гармонический осциллятор, сферический ротатор и т.д. А ведь при этом надо учесть, что у электрона есть собственный механический момент – спин, что делает моделируемое

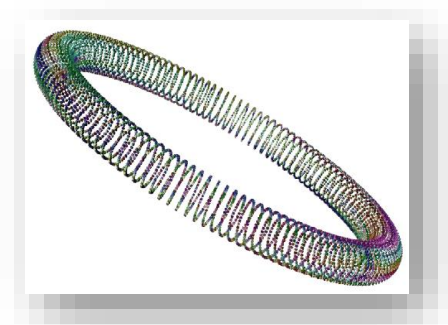


Рис. 10. Модель движения электрона в плоскости

свойство еще сложнее. Такая модель движения в одной плоскости напоминает движение по спирали тороида (Рис. 10).

Представление, что квантовая теория единственно верный способ объяснить процессы атомарного уровня, не вполне правильное – это просто удобная математическая модель.

Она справляется с описанием квантовых систем и их состояний, но это всего лишь теория, которой в будущем возможно найдут более адекватную замену, но на настоящее время альтернативной идеи нет. Квантовая механика рассматривает атом как ядро (в нем сосредоточены вся масса атома и положительный заряд) и электронную вероятность (электронную плотность) вокруг него, а любую молекулу - как ядра атомов в определенном положении и электронную плотность вокруг них.

Для описания таких малых объектов (молекула, атом, электрон) интегральное и дифференциальное исчисление не годились, требовался специфический математический аппарат и фундаментальное изменение в основных классических представлениях и законах. Т.е. необходимо было сконструировать новые методы научного исследования – математические уравнения. Только в терминах квантовой механики стали возможны решения свойств квантовых частиц и систем, разработаны основные модели. Уравнения квантовой механики работают в *комплексном, сепарабельном, гильбертовом пространстве*.

Законы (постулаты) квантовой механики позволили описать внутри- и межмолекулярные связи, определяющие свойства вещества, – их прочность, длину, направленность, предсказать различие в физических и химических свойствах близких по структуре молекул, а так же понять такие макроскопические явления как магнетизм веществ, электрическая проводимость и т.д. Квантовая химия использует постулаты квантовой

механики для предсказания и моделирования веществ с заданными свойствами, определяет пространственное строение молекул вещества, свойства распределения электронной плотности, ищет характеристики взаимодействий и выявляет слабые взаимодействия, которые не определяются экспериментально, исследует свободные радикалы и многое, многое другое.

Математический аппарат квантовой механики

Формулировка законов и принципов квантовой механики сопровождалась отказом от многих представлений классической физики. Они попросту не работали в таких малых системах. Атомы состоят из атомных ядер и электронов, которые движутся в поле, создаваемом этими ядрами, в ядре сосредоточена практически вся масса атома – оно тяжелое по отношению к электрону и малоподвижное в сравнении с высокоскоростной отрицательно заряженной частичкой. Это означает, что все получаемые свойства для атомов определяются характером движения электронов в них (Рис. 10). Согласно квантовой модели атома Э. Шредингера (Рис. 9) движение электронов описывается волновой функцией этих частиц – Ψ_e . Функция состояния несет в себе всю информацию о движении электрона и если суметь ее извлечь (решить Ψ_e), то можно получить величину нужного свойства. Для получения точного решения Ψ_e используют специальные математические средства – операторы. Точными решениями Ψ_e являются средние значения операторов динамических физических свойств: $\langle \hat{A} \rangle$.

Вид волновой функции заслуживает отдельного внимания: в атоме водорода электронная орбиталь Ψ_e занимает некое пространство вокруг ядра. Классическое представление – электрон движется на определенном расстоянии от ядра, соответствующем боровскому радиусу – $a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 0,53 \text{ \AA}$. Одна из моделей описывающей движение - *нежесткий сферический ротатор*: частица движется по поверхности сферы меняющегося радиуса. В этом случае траектория электрона будет складываться из движения по трем координатам.

Пространственную функцию раскладываем в виде пакета из трех линий по отдельным координатам. Получаем модель волны – *волновой пакет* (Рис. 11). Согласно квантовой механике, волновая функция имеет более

сложную форму и зависит от координат всех квантовых частиц системы и времени - $\psi(r, t)$.

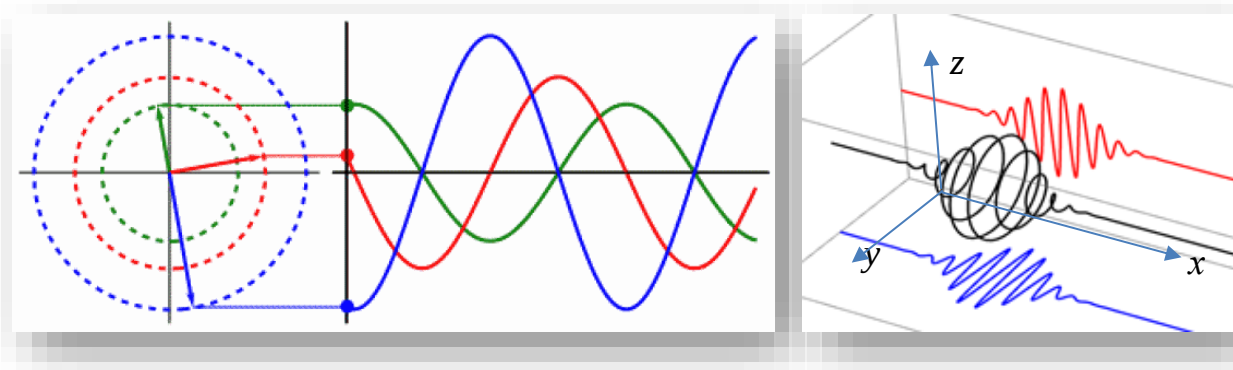


Рис. 11. Разложение сферического движения по трем координатам

Понятие оператора

Оператор – это математический закон (правило), согласно которому каждой функции из одного множества функций ставится в соответствие *другая* функция из *другого* множества. Оператор в физике и математике обычно обозначается символом $\hat{}$, расположенным над буквой: $\hat{A}$, $\hat{U}$ и т.п. В квантовой механике и квантовой химии операторы именные: Лапласа, Гамильтона, Гессе, Фока и т.д. Обозначаются двумя способами: символом над буквой - $\hat{L}$, $\hat{H}$, $\hat{G}$, $\hat{F}$ или полужирным шрифтом – **L**, **H**, **G**, **F**, редко имеют специальное начертание – $\mathcal{L}$, $\mathcal{H}$, $\mathcal{G}$, $\mathcal{F}$. Оператор действует на функцию, но и его можно задать в виде функции. Он обладает областью определения и областью значений, которыми являются множества числовых функций: $\hat{A}f = \varphi$

Оператор считается *заданным* (он задан), если указано множество функций, на которые он действует: $\hat{A}f = af = \varphi$. Это множество и будет *областью определения оператора*, а оператор в этом случае является *определённым* (оператор $\hat{A}$ переводит функцию f в φ).

Рассмотрим три отдельных множества – множество операторов, множество областей определения и множество областей значения. Согласно схеме, представленной на Рис. 12 один оператор может действовать на одну

или несколько функций, на которых он определен; получаемые в результате функции (из области значений) будут разными. Кроме того, на одну и ту же функцию могут действовать разные операторы – она является областью определения нескольких операторов, при этом также будут различными результирующие функции. В случае, когда оба оператора будут действовать на одну функцию одинаково, то значение их будет одинаковым.

В квантовой механике при действии оператора на функцию состояний получаем собственные значения и собственную волновую функцию оператора. В квантовой механике действием оператора на волновую функцию получают собственные значения оператора только тогда, когда собственная волновая функция оператора не меняется:

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

Основная задача квантовой механики – это поиск волновой функции для заданной физической системы (например, электрона в атоме $\psi(r, t)$ или молекулы $\Psi(\mathbf{r}, t)$), которая является решением временного уравнения Шрёдингера с заданным гамильтонианом $\hat{H}$ и начальными условиями. На основе этой волновой функции квантовая механика определяет возможные значения физических величин (энергии, импульса, момента импульса и др.) для квантовой системы и вероятности их получения при измерении. Чтобы извлечь информацию о текущем состоянии системы, соответствующих значениях импульса, момента импульса и др., на волновую функцию можно подействовать соответствующим оператором (импульса, момента импульса и др.).

Как и все математические операторы, квантовомеханические операторы можно умножать друг на друга, складывать: их действие будет подчиняться тем же математическим принципам.

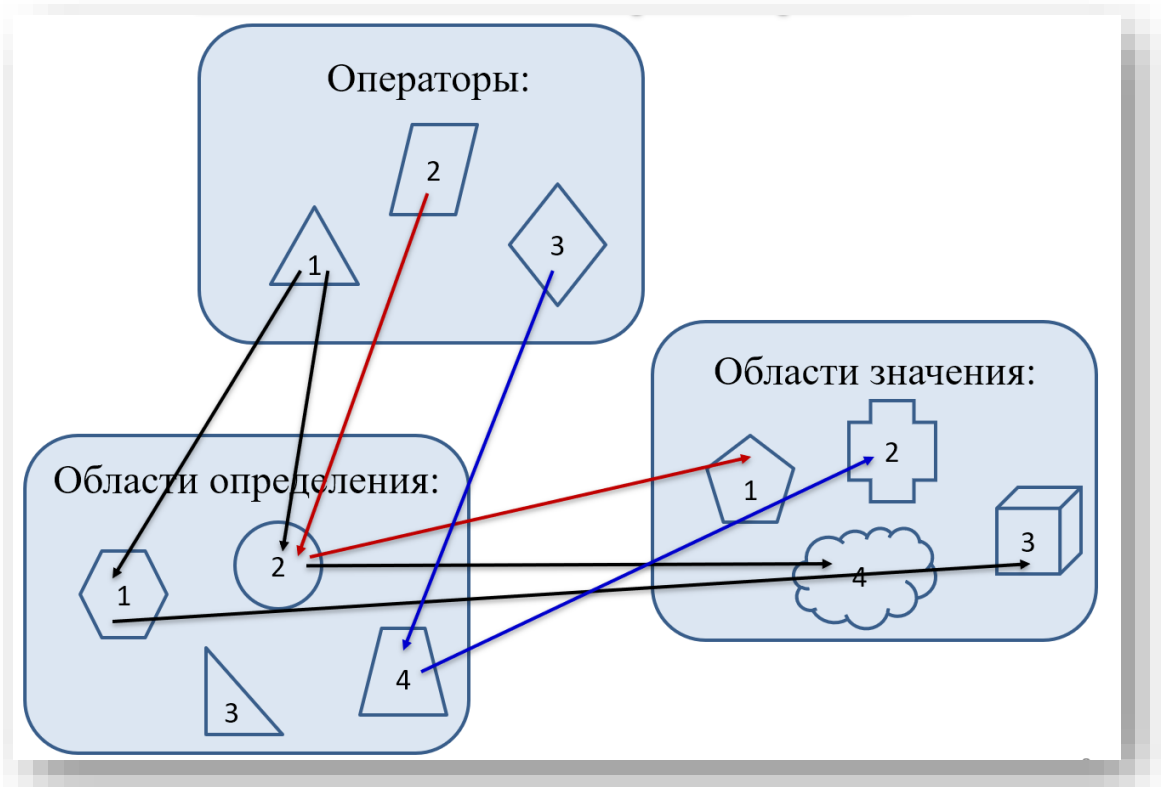


Рис. 12. Схема действия математических операторов

Свойства операторов

Произведением двух операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор $\hat{A} \cdot \hat{B}$, действие которого на функцию сводится к *последовательному* действию *сначала* оператора $\hat{B}$, а *потом* на результат действия $\hat{B}$ действует оператор $\hat{A}$:

$$(\hat{A} \cdot \hat{B}) \cdot f = \hat{A} \cdot (\hat{B} \cdot f).$$

Пример: $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = x$

$$(\hat{A} \cdot \hat{B}) \cdot f(x) = \frac{d}{dx}[x \cdot f(x)] = (x \cdot f(x))' = x'f(x) + xf'(x) = \left(1 + x \cdot \frac{d}{dx}\right)f(x).$$

Если изменить порядок действия этих же операторов, то результат будет совершенно другой:

$$(\hat{B} \cdot \hat{A}) \cdot f(x) = \left[x \cdot \frac{d}{dx} \cdot f(x)\right] = x \cdot f'(x) = \left(x \cdot \frac{d}{dx}\right)f(x).$$

Следовательно, операторы нельзя переставлять местами: $(\hat{A} \cdot \hat{B}) \neq (\hat{B} \cdot \hat{A})$, а $(\hat{A} \cdot \hat{A}) = \hat{A}^2$.

Суммой двух операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор $\hat{A} \mp \hat{B}$, который действует на функцию f следующим образом:

$$(\hat{A} \mp \hat{B})f = \hat{A}f \mp \hat{B}f.$$

Если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ равны: $(\hat{A} - \hat{B})f = 0$ или $\hat{A} - \hat{B} = 0$, то эти два оператора имеют одну и ту же область определения и одинаковое действие на одну и ту же функцию. Если действие оператора записывается, как $(\hat{A})f = 0$, то $\hat{A} = 0$: в этом случае оператор $\hat{A}$ переводит функцию в тождественный нуль.

Коммутацией двух операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется выражение, результатом которого является коммутатор этих операторов $[\hat{A}, \hat{B}]$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}.$$

Если $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, то говорят, что операторы коммутируют. В противном случае операторы не коммутируют.

В силу действия в квантовой механике принципа неопределённости Гейзенберга одним из условий, накладываемых на операторы разных динамических свойств (например: импульс и координата), является отсутствие их коммутации: $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. В квантовой механике в отдельную группу выделяют операторы дифференцирования по координатам – векторные операторы.

Векторные операторы квантовой механики

Квантовая механика использует векторный оператор: *градиента* Оператор *градиента* записывается греческим знаком «набла» – ∇ , он определен на дифференцируемых функциях трех переменных:

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

где $\vec{k}, \vec{j}, \vec{i}$ – единичные, взаимно ортогональные векторы. В широко используемой декартовой системе координат $\vec{k}, \vec{j}, \vec{i}$ соответствует 1. Произведение $\nabla \cdot \nabla$ дает уже скалярный оператор – оператор *Лапласа* или *лапласиан*, математический знак которого – Δ . Лапласиан определен на функциях трех переменных, имеющих вторые частные производные:

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

Операторы физических величин в квантовой механике

Квантовая механика каждой физической величине A сопоставляет оператор этой величины – $\hat{A}$. Саму величину A вычисляют как среднее значение $\langle A \rangle$ для квантовой системы с волновой функцией ψ :

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \cdot \hat{A} \psi dV.$$

Если при измерении величины A всегда получается определённое значение A_n , то:

$$\langle (A - A_n)^2 \rangle = \int \psi_n^* \cdot (\hat{A} - A_n)^2 \psi_n dV = 0.$$

Таким образом, характеристическое операторное уравнение квантовой механики:

$$\hat{A} \psi_n = A_n \psi_n,$$

где A_n – собственные значения (спектр) оператора $\hat{A}$, а ψ_n – его собственные функции.

Основные требования (ограничения) накладываемые на квантовомеханические операторы – это условие *линейности* и *эрмитовости* (самосопряженности). *Линейность* определяется уравнением:

$$\hat{A}[C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n] = C_1\hat{A}\psi_1 + C_2\hat{A}\psi_2 + \dots + C_n\hat{A}\psi_n,$$

где $C_1, C_2, \dots, C_n$ – числа, а $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ – функции, на которых определён оператор $\hat{A}$. Таким образом, при действии оператором на сумму двух и более, не равных функций, получаем сумму действий оператора на каждую из этих функций.

Эрмитовость определяется равенством двух интегралов для двух состояний по всему объёму изменения переменных, от которых зависит ψ_1 левой части уравнения и ψ_2 правой:

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int \psi_1 (\hat{A}\psi_2)^* d.$$

Эрмитовость доказывает вещественность средних значений оператора наблюдаемой величины

Операторы координаты и импульса:

Физическая величина – координата является собственным значением оператора координаты. При действии им на волновую функцию ψ умножается на вектор, который определяется координатами x, y, z :

$$\begin{aligned} \vec{r}(x, y, z), \quad \hat{\vec{r}}\psi = \vec{r}\psi, \quad \hat{x}\psi = x\psi; \\ \hat{y}\psi = y\psi; \\ \hat{z}\psi = z\psi. \end{aligned}$$

Оператор полного импульса квантовой частицы определяется через сумму операторов его проекций на координатные оси:

$$\hat{p} = \hat{p}_x + \hat{p}_y + \hat{p}_z.$$

Оператор каждой проекции является произведением мнимой единицы ($-i$), приведенной планковской константы ($\hbar$) и дифференцируемой функции соответствующей переменной:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Тогда:

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

Состояние с определенной проекцией импульса - p_x (проекция на ось x) имеет экспоненциальный вид:

$$\psi(x, t) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} (Et - p_x x) \right).$$

При действии оператора $\hat{p}_x$ на функцию состояния квантовой частицы решаем операторное уравнение:

$$\hat{p}_x \psi = p_x \psi = (-i\hbar) \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Невозможность одновременного точного определения двух операторов свойств – проекции импульса и координаты – для квантовой частицы (например, электрона) показывает вывод коммутатора $[\hat{x}, \hat{p}_x]$:

$$\hat{x} \hat{p}_x \psi = x(-i\hbar) \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi = (-i\hbar) \frac{\partial (x\psi)}{\partial x} = x(-i\hbar) \frac{\partial \psi}{\partial x} - i\hbar \psi,$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar.$$

Операторы энергии:

Оператором энергии любой квантовой системы является оператор Гамильтона или гамильтониан ($\hat{H}$). Молекула, являясь квантовой системой, состоит из атомных ядер и электронов и в ней можно выделить два типа энергии: энергия перемещений квантовых частиц (кинетическая энергия) и

энергия взаимодействия зарядов этих частиц (потенциальная энергия) Физическое разделение энергии на кинетическую и потенциальную составляющие привело к разному виду соответствующих операторов.

Оператор кинетической энергии ($\hat{T}$). В классической механике кинетическая энергия движущегося тела традиционно выражается через половину произведения его массы на квадрат скорости:

$$T = \frac{mv^2}{2}.$$

В квантовой механике вид оператора $\hat{T}$ содержит оператор импульса ($\hat{p}$), к которому приходят заменой mv^2 : $mv = p$, значит $m^2v^2 = p^2$ и умножив числитель и знаменатель правой части на m для T , получим:

$$T = \frac{p^2}{2m}.$$

Переводим уравнение в операторную форму и вместо $\hat{p}$ подставляем его выражение для квантовой частицы

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta.$$

Полная кинетическая энергия квантовой системы (например, молекулы) будет являться суммой кинетических энергий всех составляющих ее частиц (ядер и электронов). Кроме того, $\hat{T}$ частицы может характеризовать: трансляционный вклад ($\hat{T}_t$) – это энергия перемещения в пространстве частицы относительно внешней системы координат (*лабораторная СК*), ротационный вклад ($\hat{T}_r$) – энергия вращения частицы вокруг внутренней системы координат (*центра масс не вращающаяся СК*) и вибрационный вклад ($\hat{T}_v$) – энергия колебания частицы в сферической системе координат (*центра масс вращающаяся СК*). Вид оператора кинетической энергии $\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta$ для вычисления $\hat{T}_t$, $\hat{T}_r$ и $\hat{T}_v$ в квантовой системе не меняется, а меняются вторые частные производные переменных (в зависимости от используемой СК) и полная кинетическая энергия частицы (например, ядра или электрона):

$$\hat{T} = \hat{T}_t + \hat{T}_r + \hat{T}_v.$$

Оператор потенциальной энергии ($\hat{U}$). В классической науке взаимодействие двух зарядов отражает закон Кулона, поэтому в квантовой механике форма оператора схожа с кулоновским представлением. Так, для электрона и ядра в атоме водорода $\hat{U}$ один из множителей уравнения является отношением квадрата заряда (e) на расстояние между ними (r):

$$\hat{U}(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \text{ а в более общем случае (для многоэлектронного атома): } \hat{U}(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

где Z – порядковый номер атома в ПСХЭ, ϵ_0 – электрическая постоянная. Неопределенной величиной этих уравнений является r , поэтому $\hat{U}$ зависит от положения электрона в объеме атома (его функции состояния)

В многоэлектронной или многоядерной квантовой системе – атоме или молекуле вид потенциальной энергии более сложен. В ней выделяют три оператора, задающих: потенциальную энергию *взаимодействия ядерных зарядов* ($\hat{U}_{nn}$), потенциальную энергию *электрон-электронного взаимодействия* ($\hat{U}_{ee}$) и потенциальную энергию *электрон-ядерного взаимодействия* ($\hat{U}_{ne}$):

$$\hat{U} = \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne}.$$

Вид операторов $\hat{U}_{nn}$, $\hat{U}_{ee}$ и $\hat{U}_{ne}$ усложняется, а для решения операторных уравнений используются разные приближения квантовой химии.

Операторы $\hat{U}$ и $\hat{T}$ для одной квантовой системы невозможно одновременно точно измерить:

$$[\hat{T}, \hat{U}] \neq 0.$$

Сумма $\hat{U}$ и $\hat{T}$ дает оператор полной энергии системы – оператор Гамильтона. Так, для атома водорода $\hat{H}$:

$$\hat{H} = \hat{T}_{v(e)} + \hat{U}_{ne} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Собственные вектора операторов, матрицы и системы координат квантовой механики

Собственный вектор оператора

Физическое свойство квантовой системы задается с помощью оператора этого свойства, собственное значение которого зависит от характера движения квантовых частиц (в молекуле – электронов). Их движение наиболее удобно описывать не через изменяющиеся координаты, а с помощью *вектора*, который и будет характеризовать перемещения электронов.

При преобразовании систем координат происходит и преобразование векторов, которое описывают *матрицы*. С помощью матриц задаются операторы квантовой механики, которые ограничены условиями линейности и эрмитовости. Их уравнения решаются на *собственных векторах*. Собственным вектором называется вектор, преобразование которого (умножение квадратной матрицы на который) дает *коллинеарный вектор* – тот же вектор, умноженный на скалярное значение (Рис. 13).

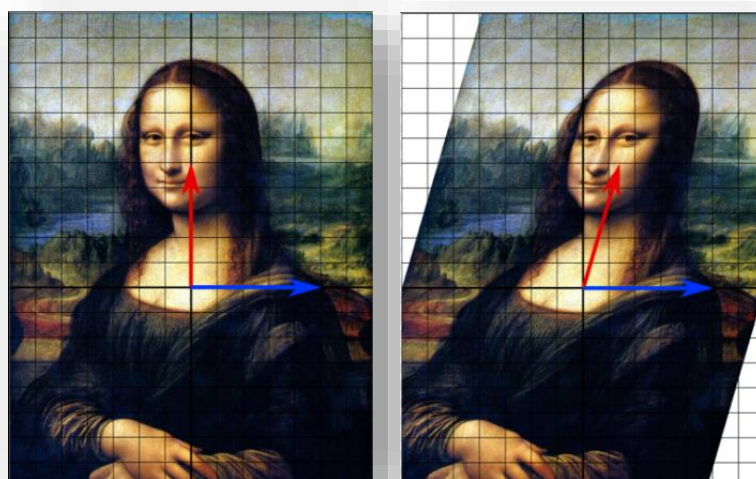


Рис. 13. Преобразование пространства, получение коллинеарного вектора

Таким образом, оператор квантовой механики можно задать с помощью эрмитовой матрицы, преобразующей собственный вектор частиц в коллинеарный.

Понятие матрицы

Матрица – это математический объект, имеющий размерность $m \times n$, где m – количество строк, n – количество столбцов. Эрмитовы матрицы квантовой механики – квадратные, в них $m = n$ (Рис.14), порядок матрицы задает величина n . Для преобразований трехмерного пространства $n = 3$, если это пространство ядер или электронов, то $n = N$, где N – это количество ядер или электронов (многомерные пространства)

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

Рис. 14: Матрица $A_{n \times n}$

В скобках матрицы размещены элементы матрицы. Элементы $a_{11}, a_{22}, \dots, a_{nn}$ находятся на *главной диагонали* матрицы $A_{n \times n}$. Это – *главные диагональные элементы* (или просто диагональными эле-

ментами). Элементы $a_{1n}, a_{2n-1}, \dots, a_{n1}$ находятся на *побочной (второстепенной) диагонали* и их называют *побочными диагональными элементами*. Матрица может быть *диагональной*, если все ее элементы, не лежащие на главной диагонали равны нулю, а если при этом элементы главной диагонали равны единице, то матрица называется *единичной*.

Разные квантово-химические подходы (~~приемы~~) используют преобразования матриц, связанные с переходом в другие системы отсчета (СК), приводящие к диагонализации или получению единичной матрицы. Это позволяет значительно сократить время компьютерных вычислений.

Основные типы систем отсчета

Вид операторов энергии, например оператора кинетической энергии квантовой системы зависит от используемой системы координат, и при ее преобразовании тоже изменяется. Три основные системы квантовой механики: *лабораторная система* координат и две системы центра масс: *вращающаяся* и *невращающаяся* взаимосвязаны. Они позволяют при вычислении

$\hat{T}$ разделить вклады в кинетическую энергию квантовой системы от трансляционных, вращательных и колебательных степеней свободы.

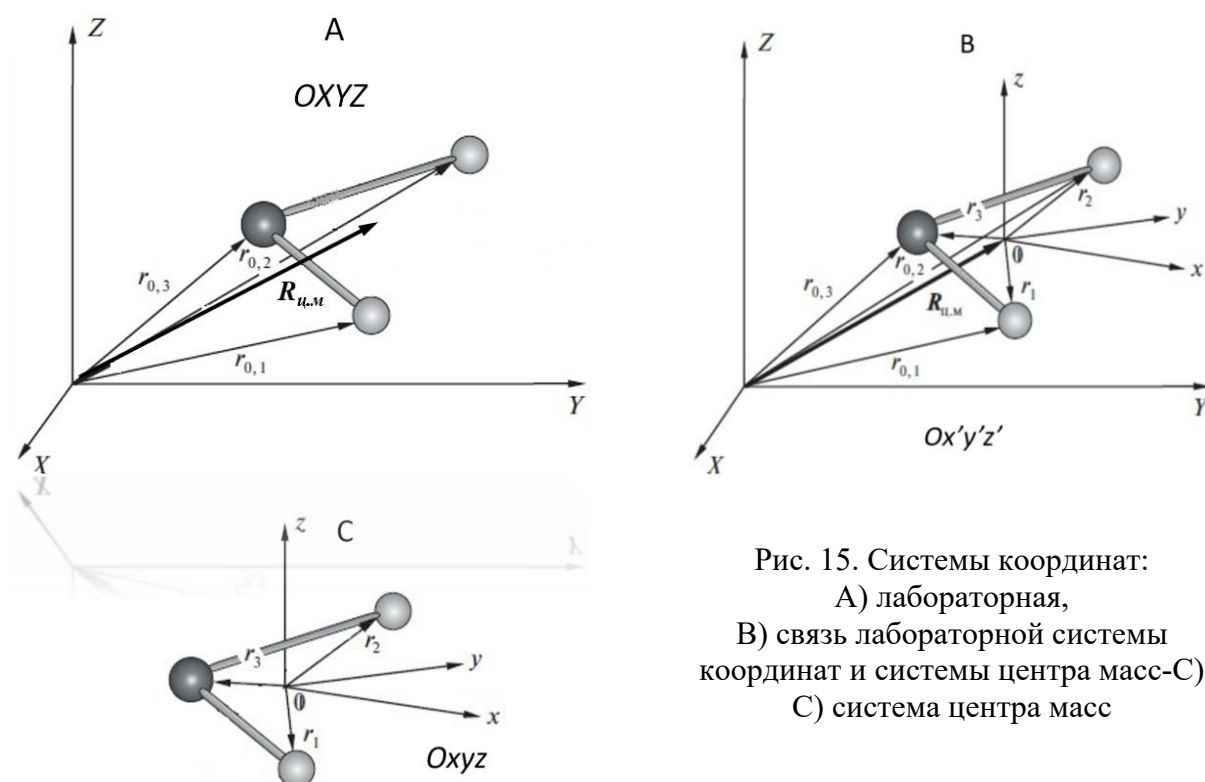


Рис. 15. Системы координат:
 А) лабораторная,
 В) связь лабораторной системы координат и системы центра масс-С)
 С) система центра масс

Лабораторная система координат (OXYZ). Расположение системы вне объекта наблюдения позволяет оценить его перемещение в пространстве по изменению координат (расстояния от центра СК до объекта является переменной величиной). Так, у молекулы, состоящей из трех атомов, меняется расстояние между центром СК и каждым точечным ядром – $r_{0,i}$ (Рис.15 – А). Вектор $R_{ц.м.}$ задает положение центра масс молекулы в лабораторной СК. Такая система хорошо отражает прямолинейное движение всей молекулы и позволяет рассчитать вклад трансляционной компоненты оператора кинетической энергии $\hat{T}_t$ гамильтониана квантовой системы. Лабораторная СК может быть расположена таким образом, что вектор $R_{ц.м.}$ в разное время наблюдений будет коллинеарен $R_{ц.м.}$ в начальный момент. Таким образом, зная $R_{ц.м.}$, можно преобразовать систему OXYZ в систему центра масс (Рис.15 – В) через промежуточную, сдвоенную СК O'x'y'z'.

В системе $Oxyz$ (Рис.15 – С) молекула свободно вращается вокруг центра масс, тогда как сама система центра масс остается неподвижной. В системе центра масс расстояние между центром СК и ядрами атомов (r_i) не изменяется с течением времени, что позволяет исключить трансляционную составляющую кинетической энергии и оценить ротационный вклад оператора ($\hat{T}_r$).

Преобразование системы $Oxyz$ во вращающуюся происходит еще проще – система координат поворачивается таким образом, чтобы одна из ее осей проходила через ближайшее атомное ядро. В этом случае вращение молекулы будет сопровождаться одновременным поворотом системы центра масс, что позволит исключить вклад энергии вращения и оценить кинетическую колебательную составляющую $\hat{T}_v$.

Таким образом, лабораторная система позволяет определить поступательный вклад в оператор $\hat{T}$, система центра масс – рассмотреть ротационный вклад, а вращающаяся система центра масс – дать кинетическую колебательную составляющую оператора.

При переходе от одной СК к другой соблюдается ряд условий. Во-первых, молекулой является связанная совокупность K атомов, с определенной массой их ядер m_α ($\alpha = 1, 2, \dots, K$). Во-вторых, вводятся координаты атомных ядер $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$, позволяющие определить поступательный, вращательный, колебательный вклады. В-третьих, вводится понятие геометрической конфигурации молекулы – расположение атомов в пространстве, без разрушения ее структуры, которое записывается через параметры, характеризующие колебания атомов $R_1, R_2, \dots, R_n$, где n – количество возможных колебаний. В этом случае координаты атома через R_i будут определяться следующим образом: $x_\alpha = x_\alpha(R_1, R_2, \dots, R_n)$, $y_\alpha = y_\alpha(R_1, R_2, \dots, R_n)$, $z_\alpha = z_\alpha(R_1, R_2, \dots, R_n)$; где n для линейных молекул составляет $3K-5$, для нелинейных $3K-6$. В-четвертых, только в оптимизированном состоянии молекулы (равновесной конфигурации) можно описать колебательные степени свободы атомных ядер с помощью колебательных координат – переменных q_i .

Для описания вероятностей, в том числе и электронной плотности квантовая механика использует сферическую систему координат, которая может быть центрирована на ядре или в системе центра масс и позволяет работать с элементом объема пространства квантовой системы (Рис.16). В этом случае три степени свободы электрона и объем элемента сферы определяются сферическими координатами – r, θ, φ .

Неоднородности степеней свободы квантовых объектов, например молекул, – наличие поступательного, вращательного и колебательного вкладов приводят к необходимости использования систем координат различного типа. При этом вектора этих вкладов могут быть противоположно направленными, однако система не выходит из состояния равновесия и её геометрия не меняется.

Преобразование систем координат сопровождается использованием математического многомерного объекта, который обобщает понятия векторов и матриц.

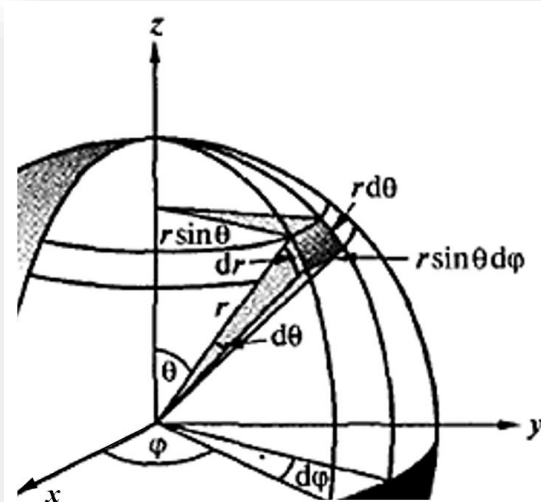
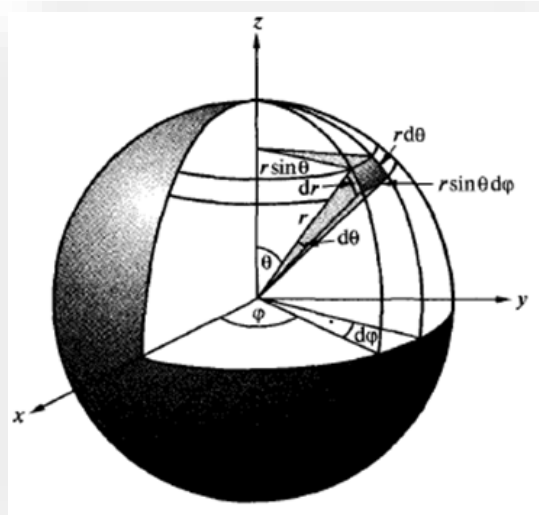


Рис. 16. Сферическая система координат: характеристика элемента объема

Этим объектом стал *тензор* – математический объект, преобразующий вектора. Линейные операторы в квантовой

$$\hat{I} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}$$

Рис. 17. Общий вид тензора оператора момента инерции

$$\hat{\omega} = (\omega_x \quad \omega_y \quad \omega_z)$$

$$\hat{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Рис. 18. ковариантный и контравариантный вид матрицы тензора оператора вектора угловой скорости

механике могут быть интерпретированы как тензоры над пространствами состояний (Рис.17). Компоненты (элементы) тензора могут меняться, но их действие на вектор движения молекулы остается прежним. Сами элементы тензора при смене систем преобразуются по определённому математическому закону.

Тензоры в квантовой механике служат мощным инструментом для описания и анализа квантовых систем, их свойств и взаимодействий, обеспечивают математическую строгость и компактность записи математических выражений

Матрица оператора момента инерции

(Рис. 17) может быть представлена в виде *тензора второго ранга* – он задается в каждой точке трехмерного пространства, описывает его неоднородность и меняет свойства (направление и масштаб) входящего вектора.

Следует помнить, что любой вектор в пространстве можно задать в плоскости двух других неколлинеарных векторов и получить его ковариантные или контравариантные координаты. Набор контравариантных и ковариантных компонент, по сути, задают в выбранном базисе один и тот же вектор. Однако, при использовании контравариантных координат этот вектор задается матрицей-столбцом, а в ковариантной форме – матрицей-строкой (Рис.18). Квантовая механика и квантовая химия используют преобразования векторных координат для перехода от одной системы отсчета в другую.

Основные постулаты квантовой механики

Основу квантовой механики составляют ее *постулаты*. *Постулат* – это аксиома, справедливость системы постулатов проверяется опытом по выводам, которые из нее следуют. В период ее формирования было сформулировано пять постулатов, еще два добавлены в виде основополагающих принципов. Поэтому, на настоящее время некоторые авторы выделяют семь, а другие – пять постулатов. В этом пособии выделено семь постулатов.

Необходимость выделения этих постулатов требовали разногласия результатов экспериментов (например, по дифракции электронов) и классических представлений о движении заряженных тел. Так дифракционная картина показывала наличие движений, принципиально отличающихся от традиционных. Работы В. Гейзенберга и М. Планка (Рис.19) показали неприменимость существующих физических законов к микромиру. Поэтому, классические представления и законы необходимо было либо менять, либо вводить для них ограничения. Такими фундаментально измененными представлениями и законами и стали основные постулаты квантовой механики, по сути являющиеся ограничениями для квантовой частицы. Соответствие квантовой системы основным квантовомеханическим постулатам дает возможность говорить о ее практическом существовании.



Рис.19. Макс Планк
(1858-1947)

Работы В. Гейзенберга и М. Планка

Постоянная Макса Планка

Являясь учеником Гельмгольца и Кирхгофа, юный М. Планк посвятил себя изучению теоретической термодинамики. А 1900 году им были опубликованы работы, которые и легли в основу квантовой механики. Планк *связал энергию порции излучения (кванта) (ε) с его частотой (ν)*.

$$\varepsilon = h\nu.$$

Константу, связывающую эти две величины (h), чуть позже называли *постоянной Планка*, а сам автор назвал *квант действия*. Квант действия стал фундаментальной физической константой, которая определяет физические явления с дискретностью величин, соразмерных h .

В последствии был проведен вывод энергии кванта через циклическую частоту (ω), он привел к модификации и планковской константы ($\hbar$), которая носит имя Поля Дирака (*постоянная Дирака*) или *редуцированной (приведенной) постоянной Планка*:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{h\omega}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \hbar\omega,$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Принцип неопределенности Вернера Гейзенберга

Вернер Гейзенберг с 1923 года, работая вместе с Максом Бором, заложил основы матричной формы квантовой механики. Матричные уравнения Гейзенберга были основой той же концепции физики, которую немногим позже в волновой форме представил Эрвин Шредингер. К 1927 году Вернер пришел к заключению, что порядок перемножения матриц (операторов свойств) принципиально важен.

Это привело к формулировке актуального по сей день *принципа неопределенности*: невозможно одновременно и бесконечно точно узнать импульс квантовой частицы и ее координаты. Поэтому, в квантовой механике не существует понятия траектории частиц, следовательно, и других динамических характеристик.

Таким образом, невозможно измерить две физические величины одновременно с любой наперед заданной степенью точности. Математической формой принципа неопределенности являются вычисление коммутатора операторов физических величин. Так, отсутствие коммутации операторов

импульса и координаты между собой показывает, что координату и импульс одной и той же частицы одновременно не получить.

Неравенство, которое выражает принцип неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где Δx - среднее квадратичное отклонение распределения волновой функции (ψ) по координате, а Δp - среднее квадратичное отклонение распределения ψ

по импульсу.

Физический смысл соотношения Гейзенберга в количественной корреляции между неопределенностями двух свойств (неопределенности координаты Δx и импульса- Δp). Соотношение показывает, что свойства квантовой частицы, определенные на основе одной и той же ψ не могут быть независимыми друг от друга.

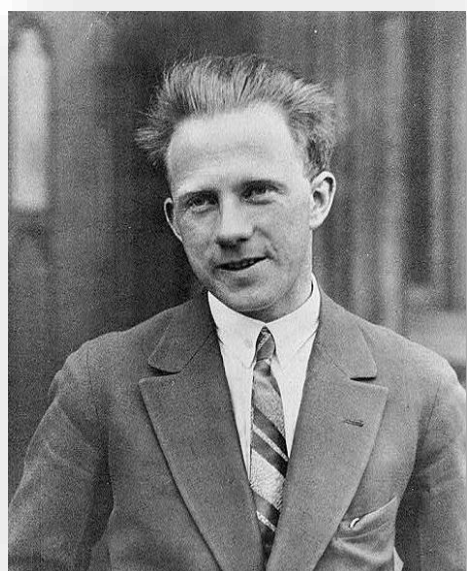


Рис. 20. Вернер Гейзенберг
(1901-1976)

Постулаты квантовой механики

Постулат №1

Первым в списке квантовомеханических постулатов значится постулат

о волновой функции:

Любое состояние системы полностью описывается «пси» функцией $\psi(r, t)$, зависящей от координат $r(x, y, z)$ всех образующих систему частиц и времени – t : $\psi(r, t)$ – это функция состояния квантовой системы или ее волновая функция. В $\psi(r, t)$ содержится вся информация о движении частицы, а значит и информация о ее свойствах.

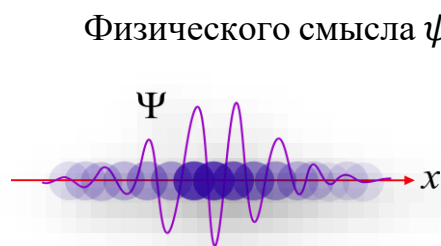


Рис. 21. Представление волновой функции по одной координате – x

точку с координатами $r(x, y, z)$.

Физического смысла $\psi(r, t)$ не несет (Рис. 21), но квадрат модуля волновой функции $|\psi(r, t)|^2$ обладает вероятностным смыслом: он определяет плотность вероятности того, что в момент времени t частица может быть обнаружена в элементе пространства, окружающем

На волновую функцию накладывается ряд условий, определяющих ее:

1. Волновая функция должна быть конечна во всем пространстве квантовой системы;
2. $\psi(r, t)$ – квадратично интегрируема на всей области определения (и в выделенном объеме квантовой системы):

$$\int |\psi(r, t)|^2 d\tau.$$

3. $\psi(r, t)$ – однозначная функция координат и времени;
4. $\psi(r, t)$ – должна быть непрерывной;
5. $\psi(r, t)$ – должна иметь непрерывную производную

Постулат №2

Второй постулат: *о способе описания физических величин.*

Каждой физической величине соответствует оператор этой физической величины. Квантовомеханическим оператором может быть линейный, эрмитов (самосопряженный) оператор:

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n,$$

Спектр собственных значений эрмитова оператора *вещественен*. *Вещественные значения* соответствуют результату измерения или значению соответствующей физической величины - свойству квантовой системы в реальной действительности.

Условие эрмитовости означает, что если в операторе физической величины есть *мнимая единица*, то перед ней меняется знак, а вещественное собственное значение оператора остается неизменным. При действии квантовомеханического оператора $\hat{A}$ на функцию $\psi(r, t)$ получается собственная функция оператора – это та же самая функция $\psi(r, t)$, умноженная на число A . Тогда как число A будет – вещественным собственным значением оператора $\hat{A}$. Вещественные значения могут быть *невыврожденными* и *вырожденными*. *Невырожденным* собственным значением оператора называется величина A , полученная на одной собственной $\psi(r, t)$ оператора:

$$\hat{A}\psi_n \rightarrow \psi_n.$$

Если *одна* вещественная величина получена действием одного оператора на несколько $\psi(r, t)$, то она является *вырожденной*:

$$\hat{A}\psi_n \rightarrow \psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n3}, \dots, \psi_{ns},$$

где s – кратность вырождения собственного значения. В этом случае $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n3}, \dots, \psi_{ns}$ образуют *систему* собственных функций оператора.

Оператор энергии гамильтониан ($\hat{H}$) также может быть определен на полной системе собственных функций $\psi(r_i)$. Сокращенная форма записи:

$$\hat{H}\psi(r_i) = E\psi(r_i),$$

r_i – область пространства (координаты) волновой функции. Каждой собственной $\psi(r_i)$ будет соответствовать собственное вещественное значение E .

Рассмотрим систему трех p -орбиталей атома (Рис. 22). Для трех разных орбиталей – $\psi(p_x)$, $\psi(p_y)$ и $\psi(p_z)$ оператор $\hat{H}$ дает одно и тоже вещественное значение E . Таким образом, получаемая вырожденная величина E показывает вырождение всей квантовой системы.

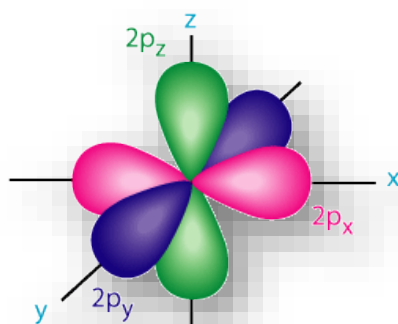


Рис. 22. Атомные p -орбитали второй электронной оболочки атома

Решение операторов сопровождается построением матриц, элементами которых в том числе могут выступать и волновые функции. Упрощение задачи и вида матрицы проводится проверкой соответствия $\psi(r_i)$ всех квантовых частиц основным условиям их интегрирования: *ортogonalности* и *нормировки* (*ортogonalность* и *нормированность* волновых функций).

Собственные функции электронов i и j – ψ_i и ψ_j оператора $\hat{A}$ (с различными вещественными собственными значениями a_i и a_j) называются *ортogonalными*, если их скалярное произведение по элементу объема (dr) равно нулю. **Ортogonalность** собственных функций в квантовой механике проверяется условием:

$$\int \psi_i \psi_j dr = 0.$$

Нормированность $\psi(i)$ и $\psi(j)$ оператора $\hat{A}$ – удовлетворение ограничению:

$$\int \psi_i \psi_j dr = 1.$$

Сведя оба условия в одну форму, получаем проверку **ортонормированности** базиса волновых функций:

$$\int \psi_i \psi_j dr = \delta_{ij},$$

где δ_{ij} - символ Кронекера (индикатор равенства элементов, функция двух целых переменных), $\delta_{ij} = 0$ (если $i \neq j$) или 1 (если $i = j$)

Таким образом, каждый квантовомеханический оператор может обладать целой системой собственных функций. Система собственных функций оператора – это **полная система функций**, на которых он определен. Наличие полной системы функций означает, что всякая $\Psi(r)$, определенная в той же области переменных, что и собственные функции $\psi(r_i)$ оператора, может быть разложена по собственным функциям $\psi(r_i)$, то есть, представлена в виде математического ряда:

$$\Psi(r) = \sum c_i \psi(r_i) = c_1 \psi(r_1) + c_2 \psi(r_2) + c_3 \psi(r_3) + \dots + c_n \psi(r_n),$$

где c_i, c_1, c_2, c_3, c_n – коэффициенты разложения волновых функций, $1, 2, 3, \dots, n$ – номера частиц, составляющих квантовую систему.

Разложение волновых функций по базису. Один из квантовохимических подходов – метод МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей) позволяет молекулярную орбиталь электрона в молекуле (функцию состояния электрона в пространстве всей молекулы) представить в виде суммы его атомных орбиталей (разложить по базису волновых функций, описывающих состояние этого же электрона в каждом отдельном атоме). Пусть функция $c_1 \psi(r_1) = \psi_1$ описывает движение одного *валентного* электрона в молекуле. Соответственно его ψ_1 остается одной и той же в областях находящихся под влиянием разных атомных ядер (разных местах молекулы), меняются только множители $a\psi_1, b\psi_1, \dots, n\psi_1$.

Атомные орбитали $a\psi_1, b\psi_1, \dots, n\psi_1$ составляют **базис** (т.е. описывают одно и то же квантовое состояние электрона в молекуле, но в пределах ядер разных атомов). Соответственно каждый квантовомеханический оператор, определяемый на **базисе** волновых функций, обладает **спектром собственных значений** (неким множеством). Спектр собственных значений оператора может быть *дискретным* или *непрерывным*, например:

1. Непрерывным является спектр собственных значений оператора координаты. Действительно, так как действие этого оператора на волновую функцию сводится к умножению ее на координату, то уравнение задачи на собственные значения оператора, имеет вид:

$$\hat{x}\psi(i) = x\psi(i).$$

2. Спектр собственных значений оператора импульса также непрерывен. Уравнение задачи на собственные значения оператора, имеет вид:

$$\hat{p}_x\psi(i) = -i\hbar \frac{\partial\psi(i)}{\partial x} = p_x\psi(i).$$

3. Примером дискретного спектра является – спектр собственных значений операторов, характеризующих *количество вращательного движения*, – проекций *угловых моментов*, например момента импульса на соответствующие оси, например на ось x :

$$\hat{L}_z\psi(i) = L_z\psi(i),$$

т.к. $L_z = m\hbar$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (m – магнитное квантовое число)

4. Дискретным является и спектр собственных значений оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\psi(i) = E\psi(i).$$

При некоторых условиях соотношения потенциальной энергии ($\hat{U}$) и E спектр $\hat{H}$ может быть непрерывным

Постулат №3

Третий постулат *об основном уравнении квантовой механики*:

Волновая функция состояния квантовой системы должна удовлетворять основному уравнению квантовой механики.

$$\hat{H}(p, r, t)\Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t),$$

где p – это импульс квантовой системы, r – её координаты (в трехмерном пространстве – это x, y, z), а t – время её существования

Основное волновое уравнение квантовой механики было постулировано Эрвином Шрёдингером в 1926 г (Рис.23). Оно не выводится.



Рис. 23. Эрвин Шрёдингер
(1887-1961)

При решении задач молекулярной физики и структурной химии, посвященных реакционной способности веществ, физическим и химическим свойствам молекул рассматривают только *стационарные состояния*. Эти состояния, не зависят от времени. Поэтому волновую функцию $\Psi(r, t)$ можно представить в виде произведения её координатной $\Psi(r)$ и временной $\Phi(t)$ составляющих:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) \cdot \Phi(t).$$

Подставляя последнее выражение в уравнение Шрёдингера получаем:

$$\hat{H}\Psi(r) \cdot \Phi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r) \cdot \Phi(t).$$

Теперь проведем разделение переменных – в левую часть поместим переменные, зависящие от координат, в правую от времени:

$$\frac{\hat{H}\Psi(r)}{\Psi(r)} = i\hbar \frac{\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)}.$$

И левая и правая части уравнения равны собственному значению оператора Гамильтона, т.е. величине E , которая определяет полную энергию рассматриваемой системы:

$$i\hbar \frac{\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)} = E \quad \rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = E\Phi(t);$$

$$\frac{\hat{H}\Psi(r)}{\Psi(r)} = E \quad \rightarrow \quad \hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r).$$

Последнее выражение— это и есть *уравнение Шрёдингера для стационарных состояний*. Это линейное дифференциальное уравнение второго порядка, которое можно решить для атома водорода:

$$\hat{H} \equiv E = T + U;$$

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \equiv E.$$

Постулат №4

Четвертый постулат ***о возможных значениях физических величин:***

Единственно возможными значениями, которые могут быть получены при измерении динамической переменной – A , являются собственные значения оператора $\hat{A}$ операторного уравнения:

$$\hat{A}\psi_i = A\psi_i.$$

Таким образом, необходимо измерить состояние, а затем решить уравнение Шрёдингера для квантовой частицы и найти вероятность различных результатов. Затем измерить следующее состояние частицы, опять решить уравнение Шрёдингера и найти вероятность различных результатов. Итогом

этих действий становится *множественность результатов* для одной *частицы*. Таким образом, необходимо постулирование среднего значения измеряемой величины.

Постулат №5

Пятый постулат *о среднем значении физической величины*:

Среднее значение физической величины $\langle A \rangle$ оператора $\hat{A}$, определённого на множестве ψ удовлетворяет соотношению:

$$\langle A \rangle \equiv \bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

Таким образом, среднее значение *полной энергии* системы в состоянии, описываемом волновой пси-функцией ψ :

$$\langle E \rangle \equiv \hat{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi dV = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle.$$

По ограничениям, накладываемым на волновые функции в квантовой механике, все ψ_i ($i = 1, 2, \dots, \infty$) ортонормированы и образуют полную систему собственных функций оператора $\hat{H}$ т.е.:

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i.$$

Это также справедливо для *любого оператора*, у которого система собственных функций совпадает с системой собственных функций оператора $\hat{H}$:

$$\hat{A}\psi_i = A\psi_i \text{ где } i = 1, 2, \dots, \infty;$$

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum |c_i|^2 A_i, \text{ где } i = 1, 2, \dots, \infty;$$

$$c_i \rightarrow \sum |c_i|^2 = 1.$$

$|c_i|^2$ – это вероятность получения значения A_i , отвечающего собственной функции ψ_i в результате отдельного измерения наблюдаемой величины A .

Выводы из пятого постулата:

1. В состоянии, описываемом волновой функцией ψ , физическая величина имеет определённое значение только, если эта ψ является собственной функцией оператора, соответствующего данной физической величине.
2. Если два оператора ($\hat{A}$ и $\hat{H}$) имеют одинаковую систему собственных функций, то они могут одновременно иметь определённые значения (т.е. их можно измерить одновременно с любой наперёд заданной точностью)

Постулат №6

Шестым постулатом стал **принцип СУПЕРПОЗИЦИИ**

Если квантовая система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться и в состоянии, являющемся их линейной комбинацией (наложением):

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2,$$

где c_1 и c_2 – константы, ψ_1 и ψ_2 – ортонормированы, а интегрирование проводится по объёму всей квантовой системы:

$$c_i = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau.$$

Таким образом, волновая функция ψ описывает такое состояние, при котором система находится либо в состоянии ψ_1 с вероятностью c_1^2 , либо в ψ_2 с вероятностью c_2^2

Если система может находиться в нескольких состояниях, то она может находиться в любом состоянии, являющемся их **суперпозицией** (своеобразным наложением):

$$\psi = \sum c_i \psi_i, \text{ где } i = 1, 2, \dots, \infty.$$

Множественность состояний квантовой системы теряется в моменты измерений – система переходит в одно состояние, которое сама и «выбирает».

Квантовая система без внешних воздействий одновременно обладает всей множественностью состояний, которые когерентны между собой. Во время измерений воздействие измерительных инструментов приводит к тому, что и в зависимости от метода измерений система переходит в одно из когерентных состояний, которое можно зафиксировать. Например, опыт по дифракции электронов: на одной щели дифракции нет, на двух – есть (Рис. 24). При попытке отслеживать каждый электрон с помощью фотонов (рассеяние фотонов на электронах – фотоны вводятся между экраном и щелями) то даже в опыте с двумя щелями – интерференция наблюдаться не будет.

Для понимания единовременной множественности когерентных состояний и неполноты квантовой механики Эрвин Шредингер предложил простой мысленный эксперимент, который в дальнейшем получил название – *кот Шредингера*. В оригинальной статье ученого на немецком языке (*Schrödinger E. Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik [Teil 1] // Naturwissenschaften. 1935. doi:10.1007/BF01491891*) этот эксперимент описывается следующим образом: «Некий кот (Рис. 25) заперт в стальной камере вместе со следующей адской машиной (которая должна

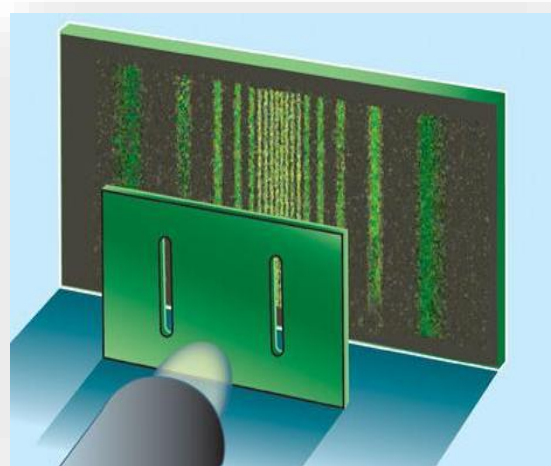


Рис. 24. Дифракция электронов на двух щелях



Рис. 25. Кот в коробке

быть защищена от прямого вмешательства кота): внутри счётчика Гейгера находится крохотное количество радиоактивного вещества, столь

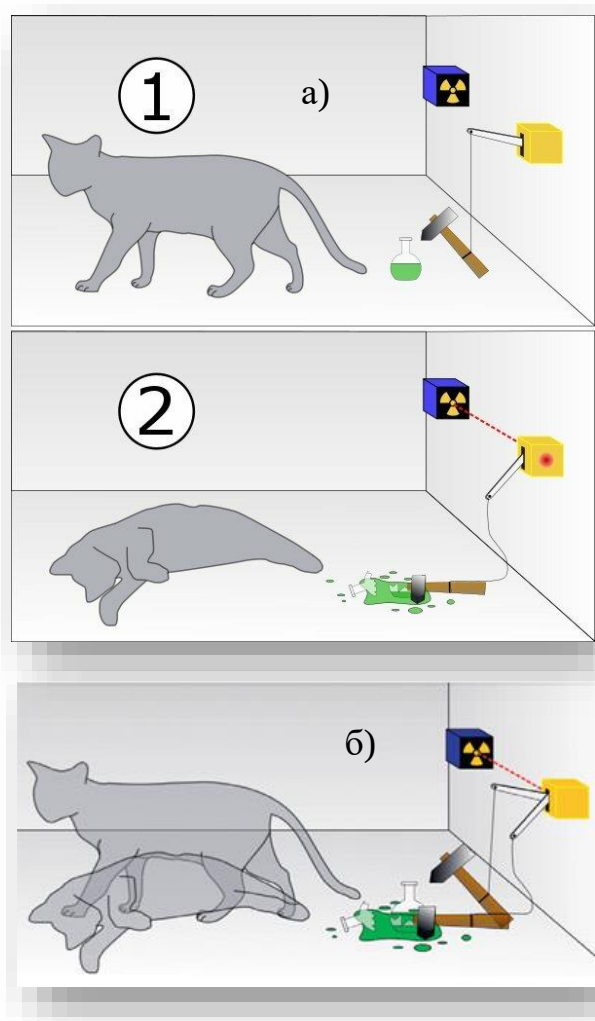


Рис. 26. Мысленный эксперимент
Э. Шредингера:
а) отдельные вероятности состояний,
б) общее состояние системы в целом –
суперпозиция

ние) в равных долях... (Рис. 26)

В подобных случаях неопределённость, первоначально ограниченная атомным миром, преобразуется в макроскопическую неопределённость, которая может быть устранена путём прямого наблюдения. Это мешает нам наивно принять «модель размытия» как отражающую действительность. Само по себе это не означает ничего неясного или противоречивого. Есть разница между нечётким или расфокусированным фото и снимком облаков или тумана».

небольшое, что в течение часа может распасться только один атом, но с такой же вероятностью может и не распасться; если же это случится, считывающая трубка разряжается и срабатывает реле, спускающее молот, который разбивает колбочку с синильной кислотой. Если на час предоставить всю эту систему самой себе, то можно сказать, что кот будет жив по истечении этого времени, коль скоро распада атома не произойдёт. Первый же распад атома отравил бы кота. Псифункция системы в целом будет выражать это, смешивая в себе или размазывая живого и мёртвого кота (простите за выраже-

Данная статья показывает, что описать состояние одного радиоактивного атома через час после начала эксперимента можно только суперпозицией, то есть смешением двух состояний — распавшегося и не распавшегося. Следовательно, кот и жив, и мёртв одновременно. Но если кто-то откроет крышку (осуществит наблюдение), то квантовое состояние суперпозиции разрушится, и наблюдатель увидит либо живого, либо мёртвого кота. Этот мысленный эксперимент также показывает, что квантовая механика хороша для субатомных систем, но не может достаточно полно описать макроскопические.

Постулат №7

Седьмой постулат *о тождественности частиц*

Все одинаковые частицы тождественны. Поэтому электроны – неразличимы (замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально). Математическое выражение для функции состояния частицы в этом случае:

$$|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2,$$

где x_1 и x_2 совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц соответственно. Из этой формулы следует, что:

$$\Psi(x_1, x_2) = \pm \Psi(x_2, x_1).$$

Неразличимость тождественных частиц приводит к определенному свойству симметрии волновой функции. Если при перемене частиц местами волновая функция не меняет знак, то она является ***симметричной***, если знак меняет, то она ***антисимметрична*** (или ***асимметрична***). Симметрию волновых функций можно определить *спином* частиц. Так симметричные волновые функции описывают частицы с целым или нулевым спиновым числом (*бозоны*), а асимметричные функции состояния описывают частицы

с полуцелым спином, такие как электроны, протоны, нейтроны (*фермионы*). Сложные частицы определяются суммарным спиновым числом.

Поэтому, на волновую функцию электронов накладывается дополнительное условие: она должна быть *антисимметрична относительно перестановки координат двух частиц*:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = -\psi(x_1, x_i, \dots, x_2, \dots, x_n).$$

Приведенные выше постулаты являются основой расчетных подходов квантовой химии – получаемые оптимизированные состояния химических объектов (атомов, молекул, реакционных смесей) должны соответствовать уравнениям этих утверждений. Кроме того, получаемые состояния должны быть построены по основным классическим химическим правилам (Паули, Хунда и т.д.).

Оператор углового момента квантовой системы

В квантовой механике угловой момент – это фундаментальная величина, характеризующая вращательное движение частиц. В отличие от классической механики, где угловой момент может принимать произвольные значения, в квантовой механике он квантуется – принимает только дискретные, определённые значения. Угловые моменты в квантовой механике задаются операторами: квадратом момента импульса, проекциями момента импульса, проекций магнитного момента и т.д.

Угловой момент имеет и другое название – **момент импульса**. Классическое определение: *импульс* – это характеристика движения тела (мера движения тела), которая зависит от его массы скорости, является векторной величиной. *Момент импульса* (кинетический момент, угловой момент, орбитальный момент, момент количества движения) *характеризует количество вращательного движения*. Величина углового момента зависит от того, сколько массы вращается, как она распределена относительно оси вращения и с какой скоростью происходит вращение. Момент количества движения может быть как скалярной, так и векторной величиной. Скалярная величина получается при анализе момента относительно оси вращения, а вектор при рассмотрении кинетического момента относительно точки.

Момент импульса $\vec{L}$ *материальной точки* относительно некоторого начала отсчёта определяется векторным произведением её радиус-вектора и импульса:

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}].$$

Угловой момент атома

Атом водорода в квантовой механике рассматривается как система двух заряженных частиц (электрон в поле ядра). При этом вводятся следующие дополнительные условия. Первое – ядро считается неподвижным, так как масса ядра много больше массы электрона (в ≈ 2000 раз), а значит, создаваемое им поле считается центральным. Второе – скорость движения электрона в центральном поле ядра настолько велика, что его масса и заряд размазываются по объему атома, следовательно, имеет место понятие электронной плотности. Учитывая эти условия можно считать, что вращательное движение электрона, зависит от электронной массы, её распределения по объёму атома и скорости её вращения. Кроме того, с учетом наличия у электрона собственного (спинового) момента, получаем полный момент импульса электрона, математическое выражение которого:

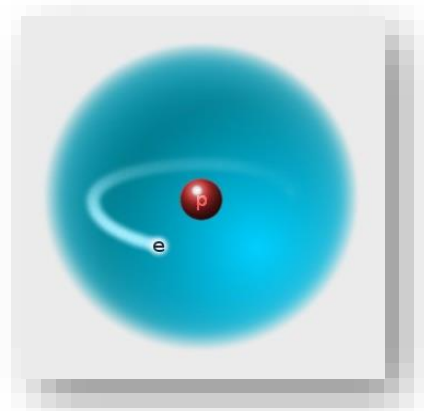


Рис. 27. Атом водорода

где $\hat{J}$ – полный момент импульса электрона, $\hat{L}$ – орбитальный момент электрона, $\hat{S}$ – спиновый момент движения электрона.

Орбитальный угловой момент

Чтобы определить орбитальный момент импульса электрона необходимо знать **размер атома** (Боровский радиус – радиус ближайшей к ядру орбитали электрона атома водорода – Рис. 27). Он вычисляется по формуле:

$$a_0 = r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} = \frac{h}{2\pi m_e c \alpha} = 5,2917720859(36) \cdot 10^{-11} \text{ м},$$

где α – постоянная тонкой структуры (является фундаментальной физической постоянной, характеризующей силу электромагнитного взаимодействия), c – скорость света, ε_0 – диэлектрическая константа, $\hbar$ приведенная Планковская константа (постоянная Дирака), e – заряд электрона, m_e – масса электрона, h – постоянная Планка. Поскольку электрон обладает ещё и собственным моментом, то r корректнее использовать при описании спинового момента электрона, тогда r обозначает расстояние, на котором частица с полуцелым спином вращается вокруг некоего центра. Атомный радиус в дальнейшем описать через R . Выразить размер атома – R можно и через главное квантовое число – n , поскольку:

$$4\pi\varepsilon_0 = n^2/k, \text{ то:}$$

$$R = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e e^2 k}.$$

В классическом научном представлении **скорость движения** электрона по объему атома (V – Рис. 28) рассчитывается через силу взаимодействия двух зарядов, расположенных на расстоянии 1м друг от друга – k ($k = 9 \cdot 10^9 \text{Н}$) и главное квантовое число – n :

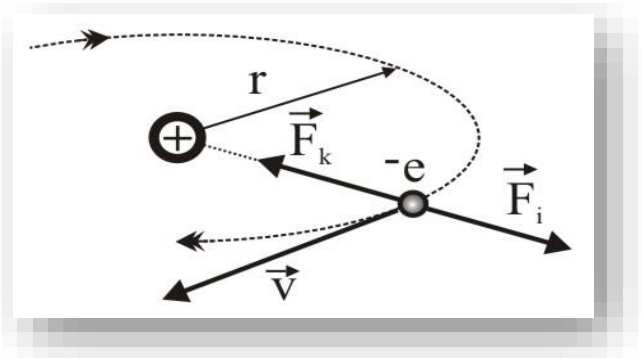


Рис. 28. Движение электрона в атоме водорода

$$V = e \sqrt{\frac{k}{m_e R}} = \frac{e^2 k}{n \hbar}.$$

Подставив в выражение значения известных констант (e, m_e, R и k) получим оценку скорости движения электрона по атомному объему:

$$V = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \sqrt{\frac{9 \cdot 10^9 \text{ Н}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}}} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ м/с}.$$

Таким образом, взаимосвязь размера водородного атома и скорости движения электрона в атоме (в классическом приближении) осуществляется через квантовое число n :

$$R = \frac{n\hbar}{m_e V}.$$

В классической механике чтобы получить величину момента импульса электрона необходимо рассматривать его угловой момент относительно координатной оси, например, оси z (Рис. 29). Проекция импульса частицы на ось z – L_z (и любое другое выбранное направление – L_x, L_y) не зависит от времени, и его формула через V и R позволяет выразить L_z через n :

$$L_z = pR = m_e V R = m_e \cdot \frac{e^2 k}{n\hbar} \cdot \frac{n^2 \hbar^2}{m_e e^2 k} = n\hbar,$$

$$L_z = n\hbar.$$

Выражение показывает, что любая проекция углового момента может принимать только значения, пропорциональные целому числу $\hbar$ ($\hbar = h/2\pi$). Таким образом, можно говорить о квантовании проекций момента импульса.

В квантовой механике понятие момента импульса является важнейшим при определении состояний атомных систем и молекул. Именно угловые моменты показывают физический смысл орбитального и магнитного квантовых чисел (l и m). Переход классической записи углового момента в матричную форму можно представить следующим образом:

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix},$$

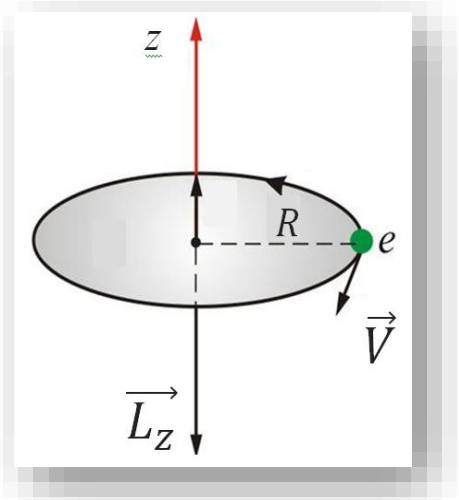


Рис. 29. Проекция момента импульса на ось z

где $\vec{r}$ – радиус-вектор частицы, p_x, p_y, p_z – проекции импульса частицы на координатные оси. Преобразовав это выражение в вид квантово-механических операторов, получаем **операторы проекций** момента импульса на соответствующие оси: $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ и $\hat{L}_z$. Квадрат углового момента является суммой квадратов компонент:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

Операторы проекций импульса между собой не коммутируют, но коммутируют с квадратом углового момента:

$$[\hat{L}_x; \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z; \quad [\hat{L}_y; \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x; \quad [\hat{L}_x; \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_y;$$

$$[\hat{L}_x; \hat{L}^2] = [\hat{L}_y; \hat{L}^2] = [\hat{L}_z; \hat{L}^2] = 0$$

Одновременное значение могут иметь два оператора: квадрат углового момента и одна из проекций. Две остальные остаются неопределёнными. Следовательно, вектор момента импульса не имеет определённого направления и не может быть изображён (как в классической механике).

Собственные значения оператора $\hat{L}^2$ получаем решением операторного уравнения:

$$\hat{L}^2\psi = L^2\psi.$$

Волновая функция (её угловая часть) только в том случае будет являться точной волновой функцией (решением уравнения), при:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad \rightarrow \quad L = \hbar\sqrt{l(l+1)},$$

$L = 0, 1, \dots, n-1, l$ – орбитальное (азимутальное) квантовое число.

Оно определяет значение углового момента (Рис. 30). Поскольку орбитальное квантовое число принимает только целочисленные значения, то и величина момента импульса принимает только дискретные значения, т.е. *квантуется*.

Собственные значения проекции оператора углового момента на ось, н.п. на ось $z - \hat{L}_z$, получаем решением другого операторного уравнения:

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi,$$

$$L_z = m \hbar,$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, m - магнитное квантовое число. Оно определяет значение проекции углового момента на выбранную ось (рис. 30). Величина L_z так же квантуется, т.е. принимает только дискретные значения (Рис. 30, 31).

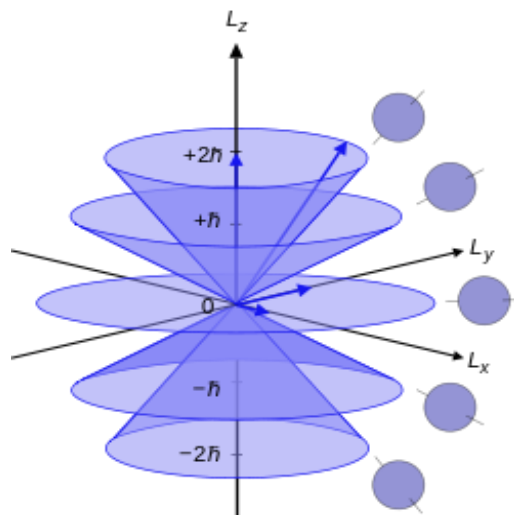


Рис. 30. Проекция углового момента электрона на ось z

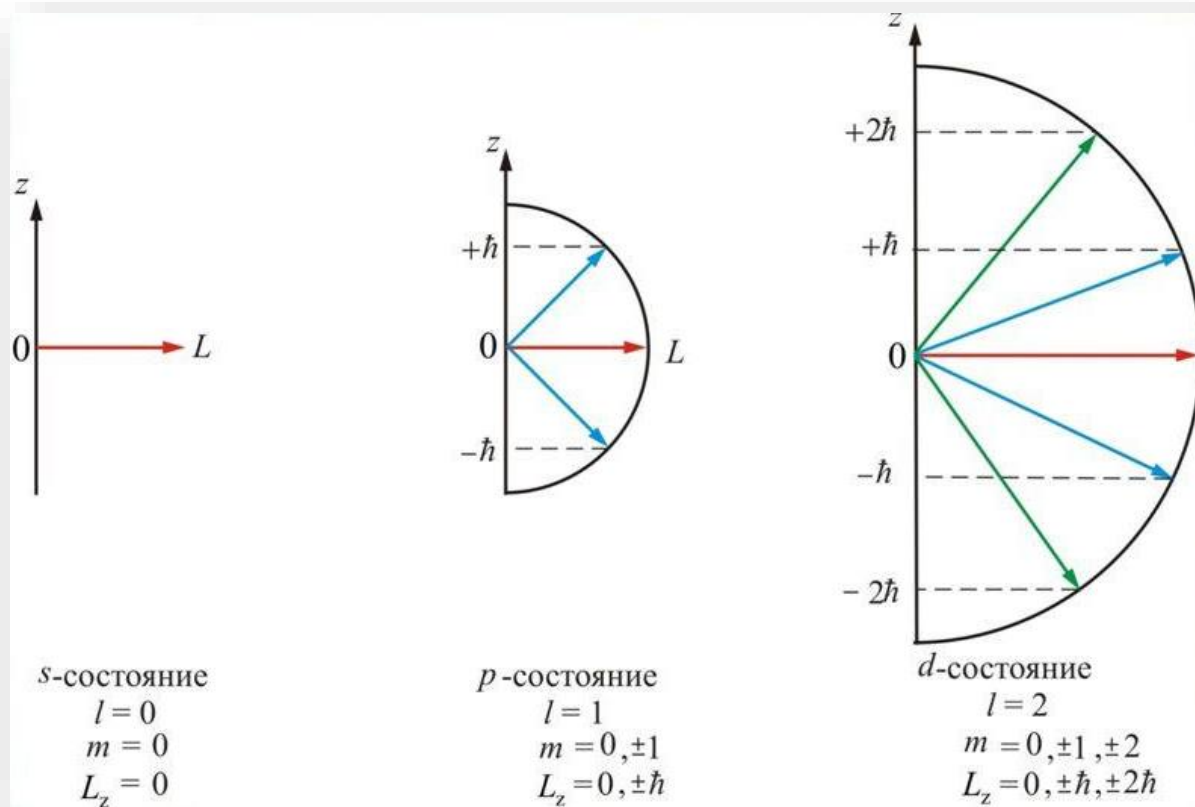


Рис. 31. Возможные ориентации вектора углового момента L и значение его проекций на ось $z - L_z$, для электронных квантовых состояний s, p, d .

Спиновый угловой момент

Движение электрона в объеме атома (Рис. 32) характеризуется *собственным угловым моментом электрона (спиновым угловым моментом)*, или **спином**. Наличие спина у электрона было определено в 1922 г. в опытах О. Штерна и В. Герлаха. Идея экспериментов заключалась в измерении силы, которая действует на атом в неоднородном магнитном поле. Неоднородность магнитного поля должна быть такова, чтобы она сказывалась на расстояниях порядка размера атома. Только при этом можно определить силу, действующую на каждый атом в отдельности. А в 1925 г. студенты Геттингенского университета Г. Гаудсмит и С. Уленбек предположили существование *собственного углового момента у электрона (спина)* – $L_2 = L_S = (S)$ и, соответственно, *собственного магнитного момента электрона* – P_S (Рис. 33). Введение понятия спина сразу объяснило ряд затруднений, имевшихся к тому времени в квантовой механике. Поль Дирак впоследствии показал, что существование спина вытекает из решения релятивистского волнового уравнения Шредингера. В современном представлении – спин, как заряд и масса, есть свойство электрона.

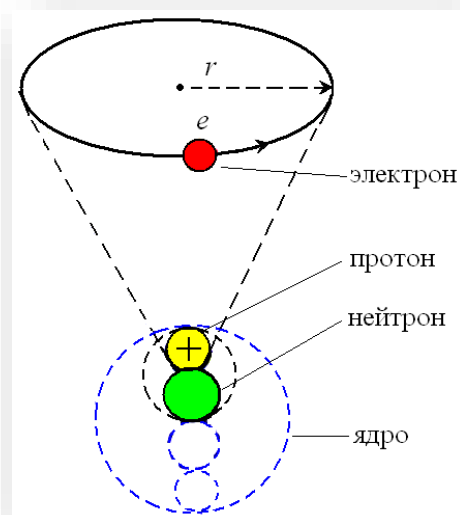


Рис. 32. Собственное движение электрона

Проекция спинового момента электрона на выделенное направление может принимать только два направления во внешнем магнитном поле и значение:

$$L_{Sz} = \pm \frac{\hbar}{2}.$$

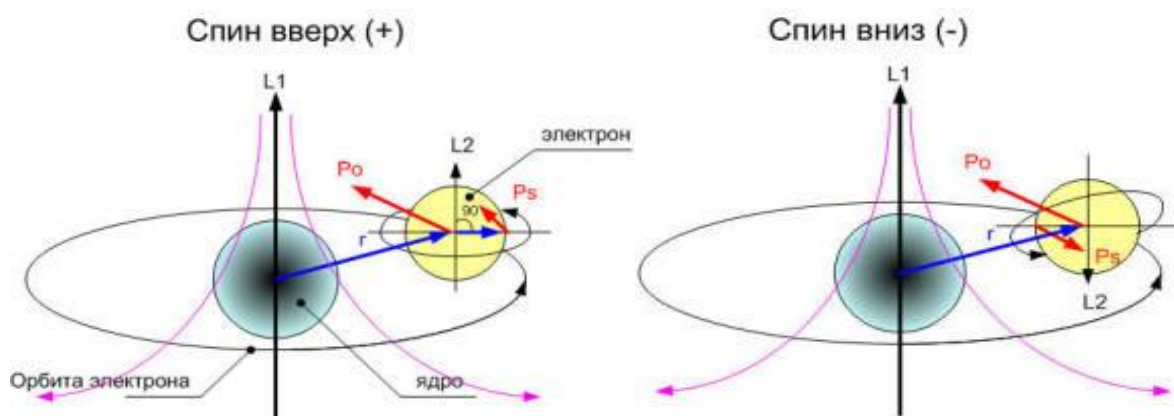


Рис. 33. Направление собственного углового момента $-L_2$ и собственного магнитный момент P_s электрона в атоме водорода

Как и в случае с угловым моментом электрона, проекция спина L_{SZ} квантуется и определяется как:

$$L_{SZ} = \hbar m_S,$$

где m_S – магнитное спиновое число. Оно может принимать только два значения $m_S = \pm 1/2$.

Проекция полного углового момента электрона в атоме водорода (J_x) будет суммой орбитального и спинового моментов его электрона (Рис. 34).

Величина момента импульса в квантовой механике измеряется в единицах постоянной планка (безразмерное значение), с которой совпадает в размерности.

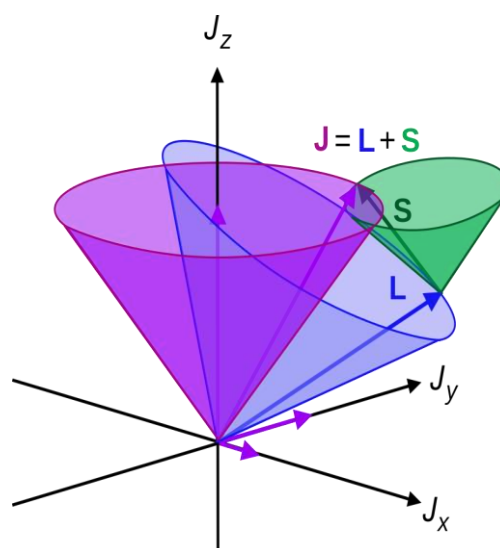


Рис. 34. Вычисление углового момента атома водорода

Магнитный момент атома

Угловые моменты частиц пропорционально взаимосвязаны с их магнитными моментами – M , которые характеризуют магнитное поле, создаваемое в атоме. Магнитные моменты присущи как нуклонам (протонам и нейтронам), так и электронам. При этом магнитные моменты так же, как и угловые могут быть спиновыми и орбитальными.

Магнитный момент электрона

Движение электрона вокруг ядра создает *элементарный магнитный момент* (магнетон Бора) (Рис. 35). Для атома водорода это можно показать с помощью аналогий классической физики: нужно рассчитать магнитный момент кольца площадью S , по которому течет ток I . Электрон движется по замкнутой орбите и создает магнитное поле, магнитный момент которого равен:

$$M = IS.$$

Электрон, обладающий зарядом e , скоростью V и движущийся на расстоянии от ядра R , и проходящий через определенную точку объема атома $V/2\pi R$ раз в секунду, создаёт в атоме круговой ток. И сила такого кругового тока равна:

$$I = \frac{e}{t} = \frac{e}{\frac{2\pi R}{V}} = \frac{eV}{2\pi R}.$$

Подставляем I и значение площади, описываемого электроном круга, $S = \pi R^2$ в выражение для M получаем элементарный магнитный момент атома водорода:

$$|M| = IS = \frac{eV \cdot \pi R^2}{2\pi R} = \frac{eVR}{2} = \mu_B.$$

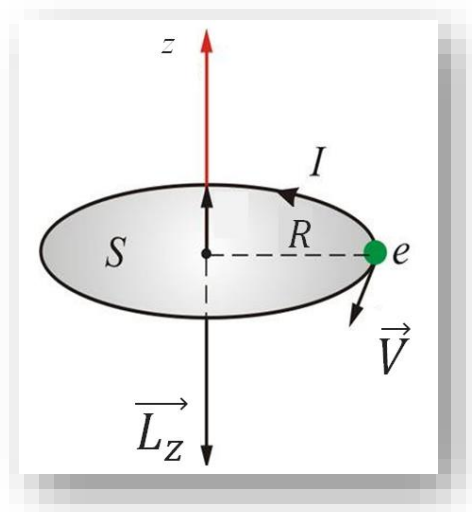


Рис. 35. Магнетон Бора

Исходя из последнего равенства магнетон Бора для атома водорода:

$$\mu_B = \frac{eVR}{2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ М/с} \cdot 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}}{2} \approx 9 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл.}$$

Подставляя в выражение для $|M|$ определение V и R через главное квантовое число n и постоянную Дирака $\hbar$ ($V = \frac{e^2 k}{n\hbar}$, $R = \frac{n\hbar}{m_e V}$) получаем **квантовую форму орбитального** элементарного магнитного момента:

$$|M| = \frac{eVR}{2} = \frac{e}{2} \cdot \frac{e^2 k}{n\hbar} \cdot \frac{n^2 \hbar^2}{e^2 k m_e} = \frac{n\hbar e}{2m_e}.$$

Используя классическое механическое гиромагнитное отношение находим *коэффициент пропорциональности* между угловой скоростью прецессии магнитного момента, помещенного во внешнее магнитное поле и вектором магнитной индукции:

$$\gamma = \frac{|M|}{L} = \frac{n\hbar e}{2m_e n\hbar} = \frac{e}{2m_e}.$$

Проекция *спинового* магнитного момента электрона на направление внешнего магнитного поля и спиновое гиромагнитное отношение составляют:

$$P_{SZ} = \mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e} = \frac{e}{m_e} L_{SZ}, \quad \rightarrow \quad \frac{P_{SZ}}{L_{SZ}} = -\frac{e}{m_e} = \gamma_S.$$

Магнитный и собственный угловой моменты ядра и атома

Нуклоны так же обладают собственными магнитными и механическими (в том числе – спиновыми) моментами. В ядрах атомов действует механизм спаривания нуклонов (протона и нейтрона), позволяющий минимизировать энергию системы. Поэтому протоны и нейтроны одного атомного ядра спарены в основном попарно, что сопровождается взаимной компенсацией их спинов. Поэтому, суммарный момент такой пары нуклонов всегда

равен нулю. Таким образом, ядра, состоящие из четного числа протонов и четного числа нейтронов, не имеют углового момента.

Полный механический момент ядер, в состав которых входят непарные нуклоны, суммируется из его орбитального момента и спина непарных нуклонов, и имеет полуцелое значение: $1/2, 3/2, 5/2$. Ядра, состоящие из нечетного числа протонов и нечетного числа нейтронов, имеют целочисленные спины: $1, 2, 3, \dots$

Таким образом, *полный угловой момент атома* обладает свойством аддитивности и суммируется из орбитального и спинового моментов нуклонов и электронов. *Полный магнитный момент атома* так же является суммой магнитных моментов, составляющих его частиц. Для ядра он определяется ядерным магнетоном (математическое выражение, как у магнетона Бора с заменой массы электрона на массу протона или нейтрона). Все магнитные моменты квантуются, в соответствии с величинами орбитального и магнитного квантовых чисел:

$$M_z = \frac{L_z e}{2m_e}, \quad L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Гиромагнитное отношение моментов для отдельных нуклонов дает коэффициент пропорциональности между их зарядом и массой.

Моменты и квантовые числа

Состояние электрона в атоме характеризуется набором из четырех квантовых чисел

- главного квантового числа n , $n = 1, 2, 3, \dots$;
- орбитального квантового числа l , $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$;
- магнитного квантового числа m , $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$;
- спинового квантового числа m_s , $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Квантовые числа определяют орбитальный, спиновый и магнитный моменты электронов, позволяют получить электронный терм атома. Зная

атомный терм и его расположение в периодической таблице химических элементов, можно рассчитать величину магнитного момента атома:

Эле- мент	№ в ПСХЭ	Атомный терм	Магнитный момент атома, μ_B
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	6
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	5
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	4
Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	4
Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	2,5

Использование угловых и магнитных моментов

Одним из проявлений наличия у *электрона углового момента и спина*, связанных с вращением квантовой частицы, является **эффект Зеемана**. Он заключен в том, что спектры поглощения и испускания элементов не является непрерывным. Он носит линейчатый (прерывный, дискретный) характер. Поскольку у электрона в атоме есть магнитный момент (а он связан с орбитальным и спиновым моментами), то во внешнем магнитном поле уровни энергии электрона будут расщепляться. Расщепление происходит согласно значению проекции полного момента импульса на направление поля, что приведет к расщеплению линий спектров испускания и поглощения. Этот эффект находит применение в астрономии при изучении спектров испускания различных астрономических объектов. С его помощью можно измерить магнитное поле на поверхности объекта, определив химический элемент и откалибровав связь его спектральных линий с магнитным полем в условиях научной лаборатории (наблюдение за пятнами на Солнце).

Магнитный момент протонов нашел использование в ЯМР-томографии (ядерно-магнитный резонанс). Величина магнитного момента ядра определяется ядерным магнетоном, который примерно в 2000 раз меньше магнетона Бора и в магнитном поле 1Тл расстояние между расщепляемыми

подуровнями будет соответствовать обычному радиочастотному диапазону. Задавая неоднородность или однородность магнитного поля в тканях пациента, получаем данные о времени релаксации клеток и о величине поглощения излучения. Взаимосвязь полученных характеристик позволяет составить полную картину структуры ткани в трехмерном диапазоне и проводить диагностику заболеваний.

В квантовой механике, как и в классической, угловой момент (момент импульса) связан с энергией квантовой частицы. Закон сохранения энергии, как и закон сохранения импульса, и момента импульса играют важнейшую роль. Они характеризуют стационарные состояния системы и используются в расчетных моделях квантовой химии. Так импульс определяет длину волну де'Бройля свободно движущейся частицы, и описывается квантовым числом.

Момент инерции в квантовых системах

Одно из важнейших понятий классической физики – *момент инерции* – нашло свое выражение и в задачах квантовой механики по расчету энергии квантовой системы. Являясь компонентой оператора кинетической энергии, момент инерции связан с импульсом через угловую скорость – ω . В квантовой механике так же соблюдается, наряду с законами сохранения энергии и импульса, закон сохранения инерции.

В этой части мы рассмотрим взаимосвязь момента импульса и момента инерции – $\hat{I}$ в квантовой механике, необходимость использования $\hat{I}$ и выражение $\hat{I}$ через главные оси эллипсоида энергии.

Необходимость введения момента инерции

Основной характеристикой любой квантовой системы, в том числе и молекулы, является её энергия. Величины энергии – это собственные значения оператора Гамильтона (гамильтониана), если собственная волновая функция оператора является точным решением уравнения Шредингера. Гамильтониан квантовой системы можно представить в виде суммы операторов кинетической и потенциальной энергий системы, соответственно собственное значение оператора (величина полной энергии) суммируется из собственных значений соответствующих операторов:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \equiv E, \quad E = T + U = T_t + T_r + T_v + U_{ee} + U_{nn} + U_{en},$$

где T_t , T_r и T_v – значения кинетической энергии (T_t кинетическая энергия перемещения, T_r кинетическая энергия вращения и T_v кинетическая энергия колебаний) квантовой системы. Эти вклады в энергию обусловлены воздействием на молекулу внешних сил. Величинами потенциальной энергии являются U_{ee} – электрон – электронные взаимодействия в соединении, U_{nn}

– ядер – ядерные и U_{en} – электрон – ядерные взаимодействия, которые возникают за счет действия внутренних сил в квантовой системе. Каждое слагаемое, как и общий вид кинетической энергии в классической физике для любой молекулярной системы, состоящей из системы материальных точек – i (Рис. 36), выражается в виде:

$$T = T_t + T_r + T_v,$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_{0,i}^2.$$

Правая часть равенства – это классическое выражение кинетической энергии через импульс (импульс – мера механического движения тела, определяемая через скорость и массу тела: $\vec{p} = m\vec{v}$). Для системы материальных точек – i (с помощью которой в классической механике можно подойти к описанию молекулы – Рис. 36), полный импульс будет выглядеть:

$$\vec{p} = \sum_i m_i \vec{v}_i$$

В классической механике полный импульс молекулы – это векторная величина. Переход к квантовому описанию не позволяет нам найти направление момента импульса и изобразить его, поскольку одновременное значение может иметь только $\hat{L}^2$ и одна из проекций оператора импульса на оси. Однако, можно обойти это неудобство, используя момент инерции $\hat{I}$.

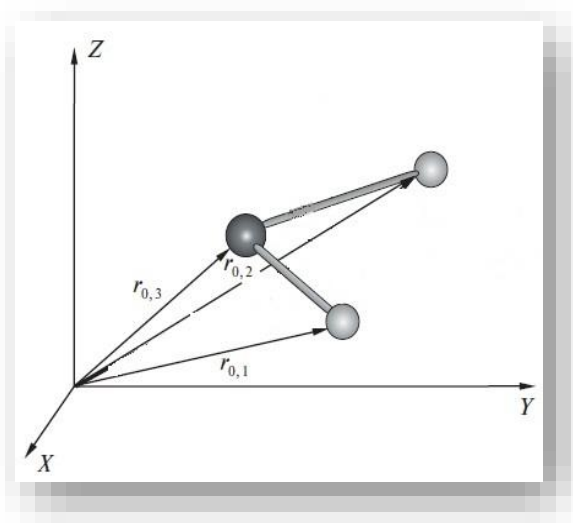


Рис. 36. Молекула воды, как система материальных точек, расположенных на расстояниях от системы отсчета – $r_{0,i}$

Классическое и квантовое представления момента инерции

Классическая механика определяет **инерцию** – как явление сохранения покоя или сохранения скорости прямолинейного равномерного движения при компенсации (или отсутствии) внешних воздействий. Описывается инерция с помощью выражения $I = mr^2$. Для получения значений I – вводят инерциальную систему отсчёта, как на Рис. 36. Момент инерции молекулы:

$$I = \sum_i m_i r_{0,i}^2.$$

Для того, чтобы показать связь момента инерции с моментом импульса в молекуле используют понятие угловой скорости ω :

$$v_{0,i} = \omega \cdot r_{0,i}.$$

Подставив выражение угловой скорости в уравнение кинетической энергии получим ее определение через полный момент инерции материальных точек:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot v_{0,i}^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i (\omega \cdot r)_{0,i}^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot r_{0,i}^2 \cdot \omega_{0,i}^2 = \frac{1}{2} I \cdot \omega_{0,i}^2.$$

В квантовой механике оператор кинетической энергии представлен в матричной форме:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \hat{\omega} \hat{I} \hat{\omega},$$

где $\hat{\omega}$ – угловая скорость квантовой частицы, $\hat{I}$ – момент ее инерции. Для молекулы инерциальная система отсчета может быть лабораторной системой координат, а может располагаться в системе центра масс (Рис. 37).

Операторы $\hat{I}$ и $\hat{\omega}$ записываются в виде матриц, - $\hat{\omega}$ задается ко- и контравариантным способом, $\hat{I}$ – тензором второго ранга (переход от одной системы координат к другой требует использование тензора, т.к. только в этом случае можно получить собственный вектор):

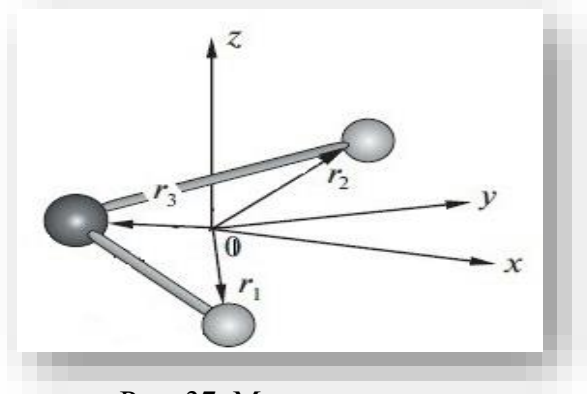


Рис. 37. Молекула воды в произвольной системе центра масс

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \hat{\omega} \hat{I} \hat{\omega} = \frac{1}{2} (\omega_x \quad \omega_y \quad \omega_z) \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}.$$

Компонентами матрицы тензора момента инерции являются центробежные инерционные моменты: $I_{xx}, I_{xy}, I_{xz}, I_{yx}, I_{yy}, I_{yz}, I_{zx}, I_{zy}, I_{zz}$, каждый из которых имеет интегральный вид:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \int (y^2 + z^2) dm, & I_{xy} &= I_{yx} = - \int (xy) dm, \\ I_{yy} &= \int (x^2 + z^2) dm, & I_{yz} &= I_{zy} = - \int (yz) dm, \\ I_{zz} &= \int (y^2 + x^2) dm, & I_{xz} &= I_{zx} = - \int (xz) dm. \end{aligned}$$

Таким образом, тензор момента инерции является матрицей интегралов по элементу массы. И в соответствии с видом слагаемого кинетической энергии, который требуется найти, тензор момента инерции можно преобразовать. Кинетическую энергию поступательного движения системы находим в лабораторной системе координат, кинетическую энергию вращения – в системе центра масс, а энергию колебаний будем искать с использованием вращающейся системы центра масс.

Преобразование тензора момента инерции. Эллипсоид энергии

Все эрмитовы операторы диагонализуются путем выбора системы координат. Математическим приемом, упрощающим *матрицу тензора момента инерции*, так же является ее диагонализация, для которой проводится построение *эллипсоида энергии*, начинающееся с выбора системы отсчета. Для построения эллипсоида энергии осуществляют ряд действий:

1. через начало координат проводится бесконечное количество прямых во всевозможных направлениях (Рис. 38);
2. на прямых откладывают отрезки, длина которых обратно пропорциональна квадратному корню момента инерции на выбранное направление:

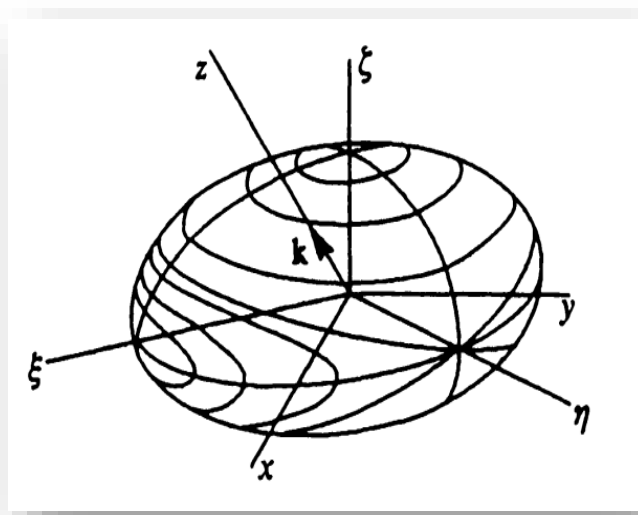


Рис. 38. Построение эллипсоида энергии

$$r = \frac{1}{\sqrt{I}};$$

3. из них получается сферическая поверхность, общее уравнение которой имеет вид:

$$\sum \sum I_{ij} x_i x_j = 1.$$

Эллипсоид энергии – это уравнение поверхности, с двумя уровнями суммирования инерций всех точек поверхности по их координатам. Если эллипсоид энергии расположен в центре масс молекулы – он называется ***центральный эллипсоид энергии***. В центральном эллипсоиде энергии выбирают три взаимно перпендикулярные оси таким образом, чтобы недиагональные элементы матрицы тензора момента инерции – выражения, содержащие произведение координат, – обращались в нуль:

$$I_{xy} = I_{yx} = I_{yz} = I_{zy} = I_{xz} = I_{zx} = 0.$$

Наилучший вариант – это такое расположение осей, когда оси проходят через атомные ядра молекулы (переход к системе центра масс вращающейся). В этих осях центрального эллипсоида энергии мы получаем единичную диагональную матрицу для тензора момента инерции:

$$\hat{I} = \begin{bmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{bmatrix} = 1.$$

В этом случае оси координат системы центра масс вращающейся будут называться *главными осями эллипсоида энергии*: a , b , c . И запись для тензора момента инерции в главных осях несколько видоизменится:

$$\hat{I} = \begin{bmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{bmatrix} = 1,$$

где диагональные компоненты матрицы I_{aa} , I_{bb} , I_{cc} будут называться *главные моменты инерции молекулы*. Уравнение кинетической энергии в главных осях центрального эллипсоида энергии преобразуется в уравнение:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \hat{\omega} \hat{I} \hat{\omega} = \frac{1}{2} \hat{\omega}^2 \hat{I} = \frac{1}{2} \hat{\omega}^2 \begin{bmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} (\hat{\omega}^2 I_{aa} + \hat{\omega}^2 I_{bb} + \hat{\omega}^2 I_{cc}).$$

Потенциальная энергия многоэлектронных атомов

Потенциальная энергия

Полный гамильтониан системы квантовых частиц состоит из суммы операторов кинетической и потенциальной энергий. Как связан оператор $\hat{T}$ с моментами движения и квантовыми числами рассмотрено выше. Рассмотрим оператор $\hat{U}$, который состоит из потенциалов всех межчастичных вкладов – энергии электрон-электронных взаимодействий – $\hat{U}_{ee}$, ядер-ядерных – $\hat{U}_{nn}$, и электрон-ядерных – $\hat{U}_{en}$:

$$\hat{U} = \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{en}.$$

В простейшем случае водородоподобного атома в уравнении присутствует только одно слагаемое, отвечающее за взаимодействие между ядром атома и единственным электроном квантовой системы:

$$\hat{U} = \hat{U}_{en} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}.$$

Многоэлектронные атомы содержат два слагаемых: $\hat{U}_{ee}$ и $\hat{U}_{en}$, то есть $\hat{U} = \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{en}$, где $-\hat{U}_{ee}$ в чистом виде вклад отталкивания от других электронов и его можно получить из выражения:

$$\hat{U}_{ee} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{i,j}}.$$

Неизвестным элементом является $r_{i,j}$ – расстояние между парой электронов. Сложность заключается в том, что для вычисления полного гамильтониана квантовой системы надо единомоментно знать положение всех электронов. И как только один из них поменял свое положение в пространстве, вся остальная электронная система тут же перестраивается так, что многоэлектронный атом или молекула не выходят из состояния равновесия (их энергия не меняется). Поэтому, для вычислений многоэлектронных квантовых объектов, используют приближение – метод самосогласованного

поля (ССП). Суть ССП состоит в тезисе, что электрон в многоэлектронном атоме движется под воздействием поля, создаваемого ядром и остальными электронами, за исключением рассматриваемого. Поле это называется согласованным. Таким образом, получаем водородоподобный атом, а значит и движение электрона в нем можно рассматривать, как движение в водородоподобном атоме и характеризуется оно так же главными квантовыми числами – n, l, m и s .

Особенности многоэлектронного атома

Многочастичную квантовую систему – многоэлектронный атом – характеризуют силы отталкивания между электронами. Эти взаимодействия приводят к появлению двух разных взаимосвязанных эффектов: *экранирования ядра* и *приближения электрона к ядру*, влияющих на распределение электронов в атоме.

Эффект экранирования ядра.

Электроны внутренних оболочек, распределяясь ближе к ядру, отталкивают валентные электроны (экранируют ядро). Что приводит к *ослаблению связи* между ядром и валентными электронами атома и, как следствие, *повышению их энергии*. В результате ядро действует на валентные электроны так, как будто его положительный заряд меньше действительного, равного порядковому номеру элемента – кажущийся заряд ядра или *эффективный заряд ядра* ($Z_{\text{эфф}}$):

$$Z_{\text{эфф}} = Z - S.$$

где Z – истинный заряд ядра, а S – константа экранирования, значение которой определяется характером внутренних подуровней, заполненных электронами. Однако на величину $Z_{\text{эфф}}$ оказывает сильное влияние второй эффект, который создается силами межэлектронного отталкивания.

Эффект приближения электрона к ядру.

Вероятностная модель атома предполагает, что электрон может находиться на любом расстоянии от ядра, но с разной вероятностью. Это приводит к тому, что любой электрон, в том числе и валентный, часть времени пребывает на меньших расстояниях от ядра, как бы погружаясь под внутренние слои электронов. При этом электронная энергия уменьшается и усиливается притяжение его ядром, как если бы произошло увеличение положительного заряда ядра.

Рассмотрим действие этих эффектов на примере атома натрия. Его ядро с зарядом + 11 экранируют 10 электронов, описываемых 1s-, 2s- и 2p-орбиталями. Если бы в атоме натрия имел место только эффект экранирования, ядро притягивало бы валентный 3s-электрон так, как если бы его заряд был равен + 1. Однако расчет методом ССП для натрия $Z_{\text{эфф}}$ показывает иное значение:

$$(Z_{\text{эфф}})_{\text{Na}} = 2,51 \text{ а. е.}$$

Приближение электронов к ядру зависит от энергии их атомной орбитали. Замкнутая оболочка 1s максимально (наиболее сильно) экранирует ядро атома. Поскольку приближение электрона к ядру понижает энергию орбитали, энергия подуровней многоэлектронного атома при одинаковом значении n будет возрастать в ряду $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} \dots$. Если сравниваемые подуровни принадлежат разным уровням, то для оценки их энергии необходимо одновременно учитывать главное квантовое число, увеличение которого повышает энергетический уровень электрона, и орбитальное число, увеличение которого ослабляет проникновение электрона к ядру, что также влечет за собой повышение энергии электрона. Оба эти фактора для большинства атомов позволяет учесть правило, сформулированное В.М. Клечковским: энергетические подуровни многоэлектронного атома заполняются

электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел; при равных значениях суммы $(n + l)$ сначала заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа.

Оба эффекта (*экранирования ядра и приближения электрона к ядру*) являются результатом одновременного действия центробежных сил (вклад отталкивания) и кулоновского притяжения электрона к ядру. Таким образом, описание одного валентного независимого электрона в водородоподобном атоме возможно через эффективный потенциал, который состоит из кулоновского и центробежного вкладов:

$$U_{\text{эфф}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2},$$

где $\hbar^2 l(l+1) = |\hat{L}|^2$ – квадрат орбитального момента электрона (элемент центробежного вклада). Полная потенциальная энергия такой системы:

$$U = U_{\text{эфф}} + U_{\text{вал}} = U_{\text{эфф}} + (U_{\text{ен}} + U_{\text{ее}})_{\text{вал}}.$$

Подход с использованием эффективного потенциала $U_{\text{эфф}}$, и потенциального взаимодействия $U_{\text{вал}}$ оставшегося валентного электрона значительно упрощает вычисление потенциальной энергии многоэлектронного атома.

В многоэлектронной и многоядерной квантовой системе – молекуле появляются вклады ядер-ядерных взаимодействий – $\hat{U}_{nn}$, усложняющие вид оператора потенциальной энергии. Их учет проводится в выражении для эффективного потенциала $U_{\text{эфф}}$, что позволяет и к молекуле применить одноэлектронное приближение.

Темы работ практикума

На практических занятиях производится детальный разбор пяти тем, сопровождающийся квантово-химическими вычислениями выбранных молекул и их анализом. Методическая литература по этим темам подбирается непосредственно преподавателем, отвечающим за реализацию данной части дисциплины, и который также регламентирует, подготавливает и обсуждает с обучающимися сами темы и тайминг их выполнения.

Список объектов для работы включает молекулы органических веществ, в которых общее количество атомов не должно быть меньше 8 и превышать 15, а сами атомы являются неметаллами, например: H, C, N, P, S, F, O, Cl, Br. Следует помнить, что чем больше тяжелых атомов, тем дольше проводится расчет, поэтому лучше ограничить их количество. Объектами для практикума могут быть молекулы на основе алканов, алкенов, алкинов, диенов, спиртов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов, тиолов, циклических предельных структур, ароматических и т.д. У каждого обучающегося свой объект на все темы практикума и общие темы практикума.

Темы:

1. Системы координат в квантовой механике. Комплексное гильбертово сепарабельное пространство. Лабораторная система координат, система центра масс, система центра масс вращающаяся. Выражение координат ядер выбранной молекулы (объекта) через систему отсчета, построенную на любом атоме.
2. Задача о внутренних координатах молекулы и их выражении через длину связи, валентный и двугранный угол. Анализ выбранной молекулы через Z-матрицу.

3. Программы-визуализаторы: список программ, сходство, основные отличия, перспективы использования. Выбор программы для отображения Z-матрицы объекта, аргументация выбора.
4. Программы расчета молекулярных систем: список программ, сходство, основные отличия, перспективы использования. Выбор программы для расчета свойств объекта, аргументация выбора.
5. Задача выбора параметров для квантово-химических вычислений: ключи и их обозначение в программе. Подготовка файла к расчету, проведение вычислений с получением оптимизации состояния, полной энергии молекулы и частот нормальных колебаний ядер. Обработка выходных программных файлов.

Каждая тема сдается преподавателю в виде отдельной работы с результатами анализа своей молекулы. В оформлении работы указаны номер и название темы, цель, задачи, вопросы для самостоятельного изучения и ответы на них, ход работы с иллюстрациями проведения расчета, таблицами, анализом результатов и выводом. Все пять работ сдаются до внесения результатов модульной работы в ведомости.

Вопросы для самоподготовки к первой модульной работе:

1. Модель атома Резерфорда.
2. Модель атома Бора.
3. Модель атома Томсона.
4. Модель атома Шредингера.
5. Определение понятий: квантовая механика.
6. Определение понятий: квантовая химия.
7. Определение понятий: орбиталь по Шредингеру.
8. Определение понятий: орбиталь по Бору.
9. Определение понятий: изотопы.
10. Определение понятий: радиоактивность.
11. Определение понятий: квантовая теория атома.
12. Определение понятий: стационарное состояние электрона.
13. Определение понятий: оператор в квантовой механике.
14. Определение понятий: волновая функция в квантовой механике.
15. Определение понятий: уравнение Шредингера в квантовой химии.
16. Определение понятий: область определения оператора.
17. Определение понятий: наблюдаемая величина.
18. Определение понятий: квантовое состояние.
19. Определение понятий: комплексное сепарабельное гильбертово пространство.
20. Определение понятий: собственный вектор оператора квантовой механики.
21. Определение понятий: матрица.
22. Определение понятий: тензор.
23. Определение понятий: принцип неопределённостей Гейзенберга.
24. Определение понятий: постоянной Планка.
25. Определение понятий: постулат.
26. Определение понятий: момент импульса, момент инерции.
27. Определение понятий: боровский радиус атома.

28. Определение понятий: скорость движения электрона в атоме.
29. Определение понятий: главные оси тензора инерции молекулы, главные моменты инерции молекулы.
30. Свойства операторов: сумма.
31. Свойства операторов: произведение операторов, действие произведения операторов на волновую функцию.
32. Свойства операторов: коммутация операторов.
33. Свойства операторов квантовой механики: эрмитовость и линейность.
34. Операторы квантовой механики: векторные операторы: градиента и Лапласа.
35. Операторы квантовой механики: оператор кинетической энергии, оператор импульса, оператор координаты.
36. Условия, накладываемые на волновую функцию в квантовой механике.
37. Условия, накладываемые на собственные функции вырожденных операторов.
38. Коммутация двух операторов: импульса и координаты.
39. Коммутация двух операторов координат.
40. Коммутация двух операторов импульса.
41. Типы множеств собственных значений оператора.
42. Типы матриц. Элементы матриц.
43. Тензор момента инерции.
44. Системы координат: лабораторная, система центра масс, вращающаяся.
45. Способы задания любого вектора в двумерном пространстве. Типы координат для задания любого вектора в двумерном пространстве и их матричная форма.
46. Принцип неопределённостей Гейзенберга – физический смысл. Пример из квантовой механики.
47. Постоянная Планка – физический смысл, соотношение с приведённой постоянной Планка.
48. Постулат № 1.

- 49. Постулат № 2.
- 50. Постулат № 3.
- 51. Постулат № 4.
- 52. Постулат № 5.
- 53. Постулат № 6.
- 54. Постулат № 7.
- 55. Орбитальный момент атома. Квантование момента импульса.
- 56. Магнитный момент атома. Квантование магнитного момента.
- 57. Магнитный момент электрона. Квантование спинового момента.
- 58. Связь импульса и момента инерции в квантовой механике.
- 59. Матрица тензора момента инерции.
- 60. Кинетическая энергия вращения в квантовой механике.
- 61. Эллипсоид энергии.
- 62. Условие ортонормированности квантово-химических операторов.
- 63. Символ кронекера для волновых функций.

**Вопросы по квантовой механике в списке вопросов
для подготовки к экзамену:**

1. Адиабатический электронный потенциал, его физический смысл. ППЭ и её свойства, стационарные точки и конформации молекул.
2. Типы движения квантовой частицы: одномерный потенциальный ящик, волновая функция частицы, оператор Гамильтона.
3. Орбитальный момент атома, магнитный момент атома, магнитный момент электрона. Квантование всех моментов.
4. Постулаты квантовой механики № 4, № 5. Принцип Паули и правило Хунда для квантовой системы, показать на примере атома серы-S (3 период, VI группа) и молекулы азота – N_2 (2 период, V-группа).
5. Постулат квантовой механики № 6. Кинетическая энергия квантовой системы, векторные операторы и их физический смысл, кинетическая энергия атома водорода.
6. Кинетическая энергия вращения в квантовой механике, её связь с моментами инерции и импульса.
7. Постулат квантовой механики № 3. Тензор момента инерции в главных осях эллипсоида энергии, главные оси тензора инерции молекулы, главные моменты инерции квантовой системы.
8. Собственные функции операторов квантовой механики, их свойства. Планковская константа, физический смысл, соотношение с приведённой постоянной Планка, скорость движения электрона в атоме.
9. Операторы квантовой механики, их свойства и область определения. Коммутация операторов. Примеры и решения некоммутирующих и коммутирующих операторов квантовой механики.

10. Постулат квантовой механики № 7. Особенности различных систем координат в квантовой механике. Опишите систему координат, используемую для многоэлектронных атомов и систему координат, используемую для молекул.
11. Постулат квантовой механики № 1. Кинетическая энергия квантовой системы, векторные операторы и их физический смысл, кинетическая энергия атома водорода.
12. Эволюция представлений о строении атома в опытах от Бора до Шредингера. Основной постулат квантовой механики № 3
13. Постулат квантовой механики № 1. Волновая функция, квадрат волновой функции, её решения.
14. Постулат квантовой механики № 2. Общий вид основного уравнения квантовой механики, общий вид основного уравнения квантовой химии, основное уравнение для атома водорода.
15. Постулат квантовой механики № 7. Матрица, типы матриц, элементы матриц. Становление квантовой теории атома от неделимости к системе квантовых частиц.
16. Тензор в квантовой механике, типы координат для определения в двумерном пространстве любого вектора, собственный вектор оператора в квантовой механике. Тензор момента инерции, что представляют собой элементы его матрицы?
17. Принцип неопределённостей Гейзенберга, его физический смысл, математическое отображение. Планковская константа, её физический смысл, математическое отображение.
18. Основной постулат квантовой механики № 3. Условия, накладываемые на волновую функцию.
19. Что называется эллипсоидом энергии и он как вводится в квантовую систему. Тензор момента инерции в главных осях эллипсоида энергии,

главные оси тензора инерции молекулы, главные моменты инерции квантовой системы.

20. Типы координат для определения в двухмерном пространстве любого вектора, собственный вектор оператора в квантовой механике. Тензор момента инерции, что представляют собой элементы его матрицы.
21. Одноэлектронное приближение Хартри физический смысл, математическое отображение, недостатки.
22. Атом водорода в квантовой механике.
23. Приближение Борна-Оппенгеймера. Уравнение Шредингера и его вид для ядерной и электронной составляющей многоэлектронного атома.
24. Метод ССП.
25. Кулоновское взаимодействие в квантовых системах. Методы корреляции кулоновских сил квантовой системы.
26. Метод МО ЛКАО.
27. Краткая характеристика основных приближений квантовой химии.
28. Типы движения квантовой частицы: одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками. Волновые функции, энергетические уровни.
29. Типы движения квантовой частицы: квантовый гармонический осциллятор, волновая функция.
30. Типы движения квантовой частицы: трехмерный потенциальный ящик, волновая функция, энергия перехода.
31. Уравнение Хартри-Фока-Рутаана и его упрощение для метода МО ЛКАО.
32. Метод Хартри-Фока, физический смысл, математическое отображение, подразделение на виды в зависимости от объекта исследования.
33. Одноэлектронное приближение Хартри физический смысл, математическое отображение, недостатки.

34. Типы движения квантовой частицы: ротатор. Квантовые числа в описании данного типа движения.
35. Детерминант Слейтера. Объяснить учёт антисимметричности волновых функций в матричной форме оператора на примере атома углерода (2 период, IV группа).
36. Описание молекулы в приближениях квантовой химии.
37. Аналитические функции. Базис. Типы базисов. Базисный набор Поппла.
38. Квантовая теория атомов в молекулах. Основные элементы.
39. Информация, содержащаяся в выходном файле используемой квантово-химической программы (Gamess, Gaussian, Jaguar и т.д.).
40. Расшифровка входного файла используемой квантово-химической программы (Gamess, Gaussian, Jaguar и т.д.).
41. Z-матрица, запись. Соотношение с внутренними координатами молекул.
42. Электронная плотность. Первая и вторая производные функции электронной плотности по координатам.
43. Определение межатомной поверхности в квантовой теории атомов в молекулах.
44. Дайте характеристику методу B3LYP, с которым Вы проводили вычисления в лабораторных работах.
45. В лабораторных работах Вы проводили вычисления молекул. Каким методом Вы определяли молекулу в входном файле. Его обозначение в строке команд.
46. Методы молекулярной динамики: особенности и их использование.
47. Аналитические функции. ОСТ и ОГТ. Основная характеристика, особенности, применение.
48. Методы теории функционала плотности: особенности и их использование.
49. Пакет AIMALL. Программа AIMQB и AIMSTUDIO. Краткая характеристика и назначение.

50. Программы-визуализаторы: Avogadro, GaussView и др. Краткая характеристика и назначение.
51. Полуэмпирические методы квантово-химических вычислений: особенности и их использование.
52. Состав широкого Поппловского базиса и особенности его применения.
53. Равновесная геометрия молекулы. Характеристика. Свойства оптимизированной молекулы, получаемые в результате квантово-химических вычислений в используемой квантово-химической программы (Gamess, Gaussian, Jaguar и т.д.).

Список литературы

1. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебн. пособие для вузов, 6-е изд / В.Г. Цирельсон / М.: «Лаборатория знаний». 2026. – 496 с.
2. Блохинцев, Д.И. Основы квантовой механики: учеб. пособие, 5-е изд. / Д.И. Блохинцев / ЛЕНАНД. 2023. – 672 с.
3. Барановский, В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебн. пособие для студентов вузов / В.И. Барановский / Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 428 с.
4. Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия/ Н.Ф. Степанов; Москва: Издательство Юрайт, 2026. – 441 с.
5. Ермаков, А.И. Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 1. Квантовая механика: учебник и практикум для вузов / А.И. Ермаков / – Москва: Издательство Юрайт, 2025. – 183 с.
6. Ермаков, А.И. Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 2. Квантовая химия: учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. – 402 с.
7. Милантьев, В.П. История возникновения квантовой механики и развитие представлений об атоме/ В.П. Милантьев; -М.: URSS, 2023. – 246 с.
8. Зелевинский, В.Г. Квантовая физика: учеб. пособие/ В.Г. Зелевинский; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014: Т. 1. Основные понятия квантовой механики. Симметрии. – 502 с.
9. Зелевинский, В.Г. Квантовая физика: учеб. Пособие / В.Г. Зелевинский; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015: Т. 2. Центральное поле. Атом во внешних полях. – 434 с.
10. Сасскинд, Л. Квантовая механика. Теоретический минимум / Л. Сасскинд, А. Фридман / пер. с англ. А. Сергеев. – СПб.: Питер, 2015. – 400 с.

11. Карлов, Н.В. Начальные главы квантовой механики/ Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко; -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 360 с.

12. Байков, Ю.А. Квантовая механика [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.А. Байков, В.М. Кузнецов. – Эл. изд. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2024. – 294 с.

13. Шкловский, А.Г. Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул: монография/ А.Г. Шкловский, А.В. Береговой; - Белгород: ИД «Белгород» НИУ «БелГУ». 2014. – 188 с.

14. Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев / Ростов-на-Дону: «Феникс». 1997. – 560 с.

15. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер / М.: Мир, 2001. – 532 с.

Учебное издание

Русакова Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии. Читает базовые и профильные дисциплины на химико-технологическом факультете Тверского государственного университета на направлениях 04.03.01 Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 04.04.01 Химия. Осуществляет научное руководство выпускных работ бакалавров, специалистов и магистров. Область научных интересов – прогнозирование свойств и структуры органических соединений методами квантовой химии.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Квантовая механика

Учебное пособие для химиков

Подписано в печать 24.08.2026. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 5,12. Тираж 100. Заказ № 134.

Издательство Тверского государственного университета.

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел. (4822) 35-60-63.