56. Почему операторы квантовой механики должны быть эрмитовыми?
57. Коммутирует ли гамильтониан частицы с оператором импульса, оператором потенциальной энергии?
58. Каков физический смысл понятий: коммутатор операторов равен нулю; не равен нулю?
59. Если две физические величины имеют коммутирующие операторы, то что можно сказать об их собственных функциях?
60. Может ли быть оператор эрмитовым, но не быть при этом линейным?

ГЛАВА III. МОДЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Простейшим способом применения квантовомеханической теории к химическим задачам является поиск такой модели, которая была бы похожа на реально существующий объект, и применение найденных решений к описанию свойств объекта.

3.1. Одномерная потенциальная яма (ящик) со стенками бесконечной высоты (рис. 6)

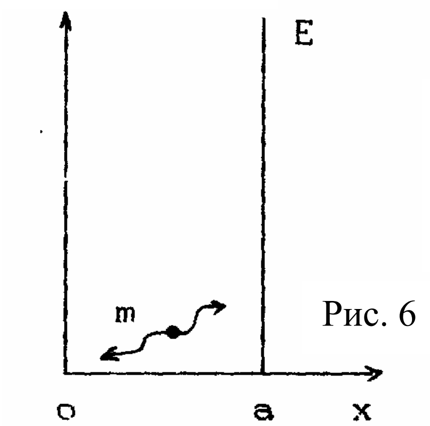

Рис. 6

Уравнение Шредингера для системы имеет вид (V(x)=0, 0<x<a)

$$-\hbar^2 / 2m \cdot d^2\psi / dx^2 = E\psi .$$

Граничные условия:

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

Собственные значения и собственные функции:

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2ma^2},$$

$$\psi_n = (2/a)^{1/2} \cdot \sin(\pi n x / a),\ n \in Z. \qquad (1)$$

На рис. 7 показано схематичное расположение энергетических уровней и соответствующие плотности вероятности ψ_n^2 обнаружить частицу в заданной точке.

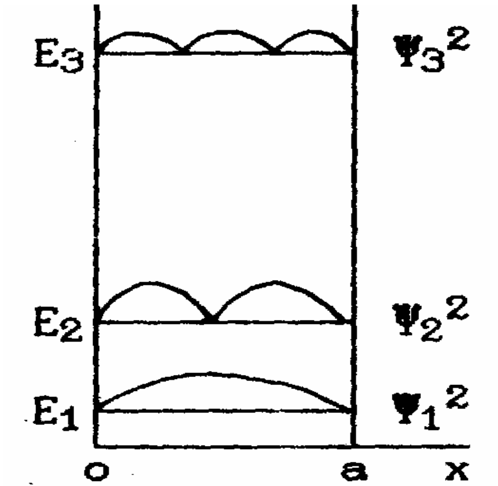

Рис. 7

3.2 Двумерная потенциальная яма со стенками бесконечной высоты (рис.8)

Уравнение Шредингера для системы (V(x,y)=0, 0<x<a, 0<y<b):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}\right)\psi(x,y) = E \cdot \psi(x,y).$$

Подставляя ψ(x,y)=X(x)Y(y) и поделив левую и правую части уравнения Шредингера на ψ(x,y), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{X(x)}\cdot\frac{d^2X(x)}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{Y(y)}\cdot\frac{d^2Y(y)}{dy^2} = E.$$

Очевидно, что переменные разделяются. Каждое из получающихся уравнений идентично рассмотренному для одномерного потенциального ящика, откуда получаем

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2}\right), \quad \text{где } n_1, n_2 \in Z. \qquad (2^а)$$

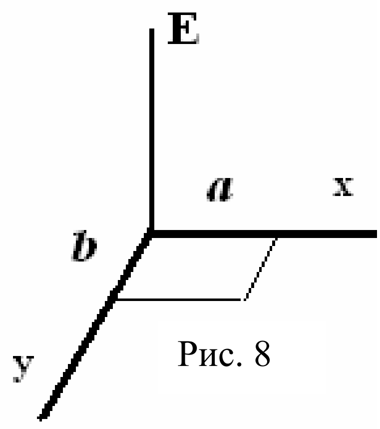

Рис. 8

Нормированные собственные функции имеют вид:

$$\psi(x,y) = \sin\frac{\pi n_1 x}{a}\sin\frac{\pi n_2 y}{b}. \qquad (2^б)$$

Пример.
Найти нормировочный множитель для функции ψ(x,y) двумерного потенциального ящика.
Решение:

Условие нормировки

$$A^2\int\psi^2(x,y)dq = A^2\int_0^a\int_0^b \sin^2\frac{\pi n_1 x}{a}\sin^2\frac{\pi n_2 y}{b}dxdy = 1,$$

откуда $A=2/(ab)^{1/2}$.

Рассмотренные модели могут применяться для описания свойств молекул с сопряженными двойными связями.

Пример.
Используя модель одномерной потенциальной ямы в рамках приближения не взаимодействующих электронов, оценить длину волны излучения, вызывающего переход π-электрона из основного состояния в первое возбужденное в молекулах бутадиена и гексатриена.
Решение:

Обозначим среднее значение длины связи d и, предполагая, что π-электрон может выходить за пределы молекулы не более чем на длину связи вправо и влево, запишем выражение для энергии с учетом (1):

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2m(N+1)^2 d^2},$$ где N-число атомов углерода.

Общее число π-электронов в полиене с N атомами углерода составляет N. Таким образом, энергия верхней занятой орбитали (ВЗО)

$$E_{взо} = \frac{\pi^2\hbar^2 (N/2)^2}{2md^2(N+1)^2},$$

а энергия нижней свободной орбитали (НСО)

$$E_{нсо} = \frac{\pi^2\hbar^2 (N/2+1)^2}{2md^2(N+1)^2}.$$

При переходе электрона с ВЗО на НСО поглощается квант электромагнитной энергии

$$h\nu = E_{нсо} - E_{взо} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2md^2}\frac{1}{N+1},$$

для d=1.4 A, $m_e=9.1\cdot10^{-31}$ кг, $\hbar = 1.05\cdot10^{-34}$ Дж · с:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{154789}{N+1} \text{ см}^{-1}.$$

Результаты расчета и экспериментальные данные в см$^{-1}$ представлены в таблице и схема энергетических уровней представлена на рис. 9.

N	4	6
1/λ, теория, см$^{-1}$ **1/λ, эксперимент, см$^{-1}$**	30948 46080	22106 39750

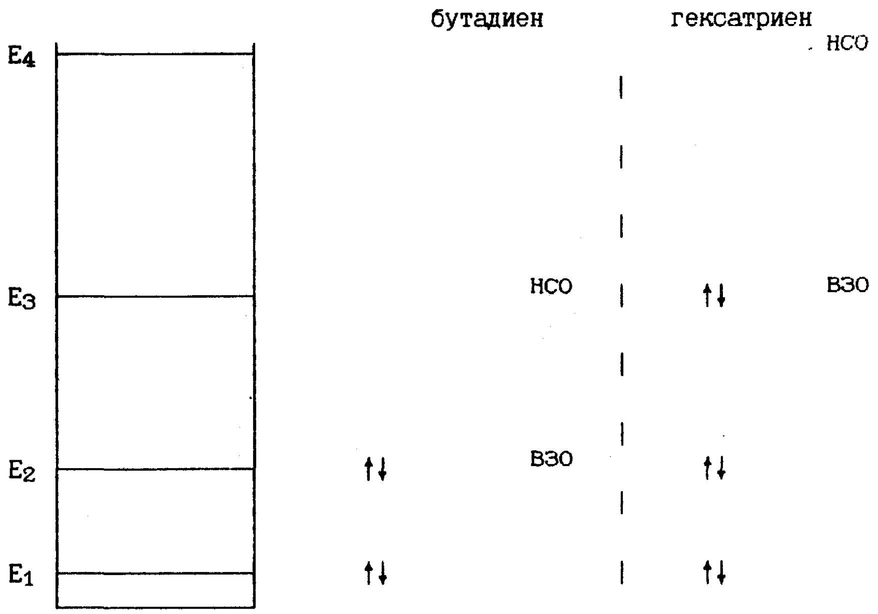

Рис. 9

3.3 Гармонический осциллятор

Рассмотрим частицу массой *m*, совершающую одномерные малые колебания - т.н. *линейный гармонический осциллятор*.

Уравнение Шредингера для системы имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2x^2}{2}\psi = E\psi.$$

Собственные значения и собственные функции:

$$E_n = \hbar\omega\cdot(n+1/2),\ \psi_n = A_n(u)\exp(-u^2/2), \quad (3)$$

где $u = (m\omega/\hbar)^{1/2}\cdot x$,

$$A_n = (-1)^n \exp(u^2)\frac{d^n}{du^n}[\exp(-u^2)]$$ - полиномы Эрмита, n=0,1,2,3… (3[a])

На рис. 10 показано расположение энергетических уровней и соответствующие плотности вероятности ψ_n^2 обнаружить частицу в заданной точке.

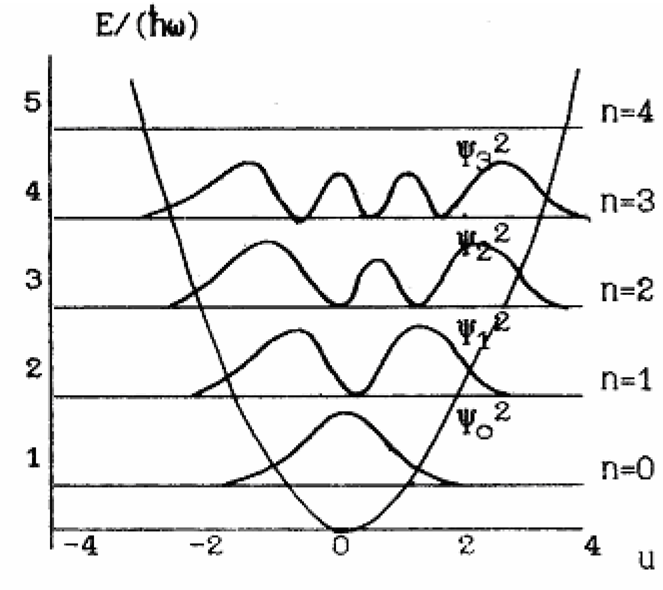

Рис. 10

Пример.
Найти нормированную волновую функцию гармонического осциллятора ψ_1.
Решение:
Собственная функция оператора Гамильтона для гармонического осциллятора в состоянии n=1 имеет вид:

$$\psi_1 = A_1(u)\exp(-u^2/2) =$$
$$= (-1)^1 \exp(u^2)\frac{d}{du}[\exp(-u^2)][\exp(-u^2/2)] =$$
$$= 2u\exp(-u^2/2).$$

Нормировочный множитель: вычисляем из равенства:

$$B^2\int \psi_1{}^2 dq = B^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}[2u\cdot\exp(-u^2/2)]du = 1,$$

откуда

$$B = \left(\frac{\alpha}{2(\pi)^{1/2}}\right)^{1/2}, \text{ где } \alpha = (m\omega/\hbar)^{1/2}.$$

Модель гармонического осциллятора может использоваться для описания колебаний молекул в состояниях, близких к основным.

Пример.
Предсказать длины волн излучений, вызывающих переход молекул HD и D_2 из основного колебательного состояния в первое возбужденное, используя модель гармонического осциллятора и экспериментальные данные для аналогичного перехода для H_2 ($1/\lambda_0$=4401 см$^{-1}$).
Решение:
Для разности энергий между уровнями с колебательными квантовыми числами n_1 и n_2

$$\Delta E = \hbar\omega(n_2 - n_1).$$

При переходе системы с одного энергетического уровня на другой, поглощается квант электромагнитной энергии:

$$h\nu = \Delta E = \hbar\omega(n_2 - n_1).$$

Откуда

$$\nu = 1/(2\pi)\cdot(k/m)^{1/2}\cdot\Delta n,$$

где $k=m\omega^2$ – силовая постоянная химической связи, m – приведенная масса системы.
Рассчитаем k для H_2 из экспериментальных данных:
При $\Delta n = 1$

$$k = 4\pi^2 mc^2 \tilde{\nu}_0{}^2 = 4\pi^2 \cdot 0.5 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{16} \cdot 4.4^2 \cdot 10^{10} = 575.1\ (\text{Н/м}).$$

Предполагая, что молекулы HD и D_2 имеют ту же силовую постоянную, определим $\tilde{\nu}_0(HD)$ и $\tilde{\nu}_0(D_2)$:

$$\tilde{\nu}_0(\text{HD}) = [k/(4\pi^2 c^2)]^{1/2} \cdot 1/m_1 = 3807\ \text{см}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_0(\text{D}_2) = [k/(4\pi^2 c^2)]^{1/2} \cdot 1/m_2 = 3122\ \text{см}^{-1}.$$

Эксперимент дает значения $\tilde{\nu}_0(\text{HD}) = 3813\ \text{см}^{-1}; \tilde{\nu}_0(\text{D}_2) = 3115\,\text{см}^{-1}$.

3.4 Жесткий ротатор

Рассмотрим систему, состоящую из частицы массой *m* и жесткого стержня “без массы” длиной r, на конце которого закреплена частица (рис.11). Начало координат находится в точке, совпадающей со свободным концом стержня. Такая частица, совершающая свободное вращение, называется жестким ротатором.

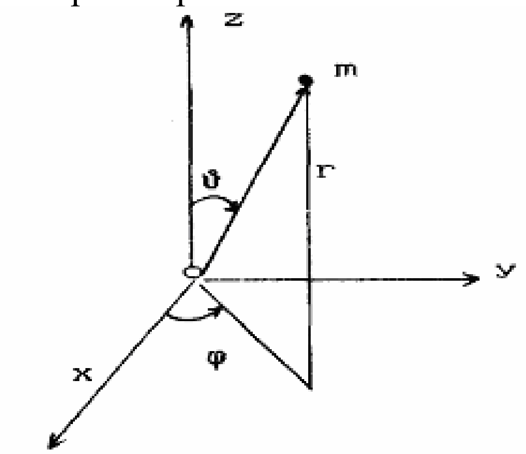

Рис. 11

Уравнение Шредингера в сферической системе координат для жесткого ротатора:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d}{d\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right)\psi = E\psi .$$

Представляя ψ=Y(θ)·Φ(φ) и вводя классический момент инерции $I=mr^2$:

$$\frac{sin\theta}{Y(\theta(}\frac{d}{d\theta}(sin\theta\frac{dY}{d\theta}) + \frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{2IEsin^2\theta}{\hbar^2} = 0 .$$

Очевидно, что переменные разделяются и получаются дифференциальные уравнения:

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2, \frac{\sin\theta}{Y}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{dY}{d\theta}) - \frac{2IE\sin^2\theta}{\hbar^2} = m^2 .$$

Решением первого является функция:

$$\Phi = N\cdot\exp(\pm im\varphi), \quad m = 0,\pm1,\pm2,.. \qquad (4^а)$$

Решением второго – функция:

$$Y(y) = N\cdot P_l^m(y), \qquad (4^б)$$

где N-нормировочный множитель, P_1^m-присоединенные полиномы Лежандра

$$P_l^m = (1-y^2)^{m/2}\cdot d^m/dy^m P_l, \qquad (5^а)$$

где

$$P_1 = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dy^l}(y^2-1)^l \qquad (5^б)$$

– полином Лежандра, y=cosθ.

Собственные значения

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1),\ l=0,1,2,3\ldots \qquad (6)$$

Схематическое расположение энергетических уровней показано на рис.12.

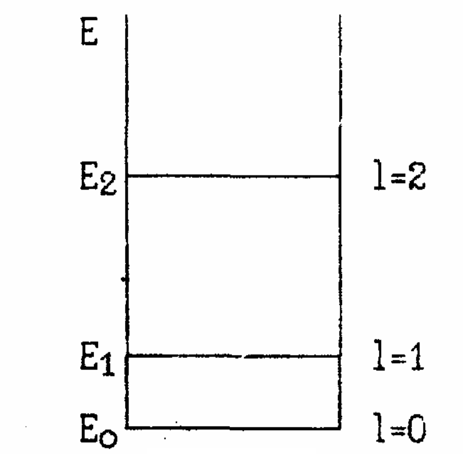

Рис. 12

Пример.
Найти нормировочный множитель для функции (4).

Решение:

Запишем условие нормировки:

$$N^2\int|\phi|^2 dq = N^2\int_0^{2\pi}\phi\phi^* dq = N^2\int_0^{2\pi} d\varphi = 1,$$

откуда $N=1/(2\pi)^{1/2}$.

Пример.
Указать в явном виде полиномы Лежандра P_0^0, P_1^0, указать нормировочные множители.

Решение:

$$P_0^0 = (1-y^2)^0 \frac{d^0}{dy^0}\left[\frac{1}{2^0\cdot 0!}\frac{d^0}{dy^0}(y^2-1)^0\right] = 1.$$

Нормировочный множитель найдем из условия:

$$N^2\int (P_0^0)^2 dq = N^2\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta = 1,$$

откуда $N=1/2^{1/2}$.

$$P_1^0 = (1-y^2)^0 \frac{d^0}{dy^0}\left[\frac{1}{2\cdot 1!}\frac{d}{dy}(y^2-1)\right] = y = \cos\theta.$$

Нормировочный множитель найдем из условия:

$$N^2\int (P_1^0)^2 dq = N^2\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta = 1,$$

откуда $N=(3/2)^{1/2}$.

Модель жесткого ротатора может использоваться для описания вращательных спектров двухатомных молекул, а также для нахождения длин связей.

Пример.
Оценить длину связи в молекуле HF, используя модель жесткого ротатора и экспериментально определенный набор волновых чисел в $см^{-1}$:

$1/\lambda$, $см^{-1}$	47.1	82.2	123.1	164	204.6	244.9
$1/\lambda$:47.1	1	1.75	2.61	3.48	4.34	5.2
Δ	–	0.75	0.86	0.87	0.86	0.86

Решение:

Найдем разность энергий между вращательными состояниями *l+1* и *l* с учетом (6):

$$\Delta E = \frac{h^2}{2I}[(l+1)(l+1+1) - l(l+1)] = \frac{\hbar^2}{I}(l+1).$$

При переходе системы с одного энергетического уровня на другой поглощается квант электромагнитной энергии:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} = \frac{\hbar^2}{I}(l+1)\,.$$

Откуда

$$\tilde{\nu} = \frac{\hbar}{2cI\pi}(l+1)\,.$$

Разница между волновыми числами, соответствующими переходу с $l+1$ уровня на более низкий l уровень:

$$\Delta\tilde{\nu}_{l+1,l} = \frac{\hbar}{2cI\pi}\,, \tag{7}$$

где $I=mr^2$, m-приведенная масса, r-межъядерное расстояние.

Найдем I из (7)

$$I = (\Delta\tilde{\nu}_{l+1,l}\cdot 2\pi c)^{-1}\cdot\hbar = (2\pi\cdot 3\cdot 10^{10}\cdot 0.86\cdot 47.1)^{-1}\cdot 1.05\cdot 10^{-34}\cdot 10^{4} = 1.38\cdot 10^{-43}\ (\text{см}^2\cdot\text{кг}).$$

Оценим длину связи

$$\mathrm{r} = (\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{m}})^{1/2} = (\frac{1.38\cdot 10^{-43}}{0.16\cdot 10^{-26}})^{1/2} = 0.929\ \mathrm{A}\,.$$

Эксперимент дает длину связи 0.92 A.

3.5. Атом водорода

Хотя из всех атомов периодической системы только водород и его изотопы относятся к одноэлектронным атомам, квантовомеханическое рассмотрение систем этого типа имеет фундаментальное значение, так как полученные решения уравнения Шредингера являются основой для изучения более сложных систем.

Рассмотрим атом водорода, то есть движение электрона вокруг неподвижного ядра с зарядом Z.

Уравнение Шредингера в сферической системе координат имеет вид:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d\psi}{dr}) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}(\sin\vartheta\frac{d\psi}{d\vartheta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E + \frac{Ze^2}{r})\psi = 0\,.$$

Дифференциальное уравнение можно решить, представляя

$$\psi(\mathrm{r},\vartheta,\varphi) = \mathrm{R}(\mathrm{r})\cdot\theta(\vartheta)\cdot\phi(\varphi).$$

Подставляя последнее выражение в уравнение Шредингера, получим:

$$\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}(\mathrm{r}^2\frac{\mathrm{dR}}{\mathrm{dr}}) + \frac{2\mathrm{mr}^2}{\hbar^2}(\mathrm{E} + \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}}) = -\frac{1}{\theta\cdot\sin\vartheta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}(\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\vartheta}) - \frac{1}{\phi\cdot\sin^2\vartheta}\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varphi^2}\,.$$

Очевидно, что переменные разделяются и получающиеся при этом дифференциальные уравнения имеют вид:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}(\mathrm{r}^2\frac{\mathrm{dR}}{\mathrm{dr}}) + \frac{2\mathrm{mr}^2}{\hbar^2}(\mathrm{E} + \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}})\cdot\mathrm{R} - \mathrm{CR} = 0, \tag{8}$$

$$-\frac{1}{\phi}\frac{d^2\phi}{d\varphi^2} = m^2, \tag{9}$$

$$\frac{\sin\vartheta}{\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}(\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\vartheta}) + \mathrm{C}\cdot\sin^2\vartheta = \mathrm{m}^2\,, \tag{10}$$

где C, m^2 –постоянные разделения.

Решением (9) является функция:

$$\phi = \mathrm{N} \cdot \exp(\pm \mathrm{i} m \varphi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2...$$

Решением (10) является функция:

$\theta_{lm} = A \cdot P_l^m(\cos\vartheta),$ где l=0,1,2…, причем $-l \le m \le l$, и

P_l^m - присоединенный полином Лежандра.

Произведение $\phi(\varphi)$ и $\theta(\vartheta)$ представляют собой угловую часть волновой функции - *шаровые функции*, или *сферические гармоники*:

$$f_{lm} = A \cdot P_l^m(\cos\vartheta) \exp(im\varphi),$$

где нормировочный множитель

$$A = a \cdot [\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \text{ и } a = \begin{cases} 1, & m < 0 \\ (-1)^m, & m > 0 \end{cases}.$$

Решением (8) является функция – *радиальная часть волновой функции*

$$R_{nl} = -A \cdot (2\alpha)^{l+3/2} \cdot r^l \cdot \exp(-\alpha r) \cdot L_{n+l}^{2l+1}(2r\alpha), \quad \alpha = Z/(na_0)$$

и $L_k^i(x) = \dfrac{d^i}{dx^i}(\exp(x)\dfrac{d^k}{dx^k}(x^k \cdot \exp(-x)))$ - полином Ляггера,

n=1, 2, 3… и l=0, 1,…n-1, a_0 – боровский радиус.

Пример.

Записать в явном виде радиальную функцию R_{10} и найти нормировочный множитель.

Решение:

n=1, l=0. $R_{10}(r) = -A \cdot (2\alpha)^{3/2} \cdot \exp(-\alpha r) \cdot L_1^1(2\alpha r)$,

$$L_1^1(x) = d/dx\{\exp(x) d/dx[x\exp(-x)]\} = -1,$$

$$\mathrm{R}_{10} = \mathrm{A} \cdot (2\alpha)^{3/2} \cdot \exp(-\alpha \mathrm{r}).$$

Нормировочный множитель найдем из условия:

$\int_0^\infty \mathrm{R}_{10}^2 \cdot \mathrm{r}^2 \mathrm{dr} = \mathrm{A}^2 \cdot (2\alpha)^3 \int_0^\infty \exp(-2\alpha) \cdot \mathrm{r}^2 \mathrm{dr} = 1,$ откуда A=2 и окончательно

$\mathrm{R}_{10} = 2\alpha^{3/2} \cdot \exp(-\alpha \mathrm{r})$ - нормированная радиальная функция 1s-состояния.

Пример.

Записать в явном виде волновую функцию 1s-состояния.

Решение:

Волновая функция имеет вид (n=1, l=0, m=0):

$$\psi_{1s}(r,\vartheta,\varphi) = R_{10}(r) \cdot f_{00}(\vartheta,\varphi).$$

Для сферической гармоники имеем

$$f_{00} = A \cdot P_0^0(\cos\vartheta), P_0^0 = P_0, P_0 = 1.$$

Найдем нормировочный множитель для функции f_∞ из условия:

$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathrm{A}^2 \cdot \sin\vartheta \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = 1,$ откуда $A = 1/(2\sqrt{\pi})$.

Окончательно имеем:

$$\psi_{1s}(r, \vartheta, \varphi) = \alpha^{3/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \exp(-\alpha r).$$

Пример.

Определить среднее расстояние от электрона в 1s-состоянии до ядра в атоме водорода.

Решение:

Среднее расстояние может быть определено по формуле среднего значения физической величины:

$$r = \int_0^\infty R_{1s}{}^2 \cdot r^3 dr = \int_0^\infty (2\alpha^{3/2})^2 \cdot \exp(-2r\alpha) \cdot r^3 dr = 3/(2\alpha).$$

Таким образом, простые *модельные задачи квантовой механики позволяют описывать реальные химические объекты, производить оценку многих параметров атомов, молекул и ионов.*

Вопросы и задачи

1. Пусть частицей является электрон, помещенный в ящик длиной L=2A. Определить:

а) наименьше возможное значение энергии, которую может иметь частица (в эВ);

б) разность энергий основного и первого возбужденного состояния;

в) длину волны фотона, соответствующую этому переходу.

2. Песчинка массой 10^{-7} кг помещена в потенциальную яму длиной L=1 мм. Определить:

а) энергию основного состояния (эВ);

б) разность энергий основного и первого возбужденного состояния.

Сравнить результаты с результатами задачи №1.

3. Найдите приближенное значение квантового числа n

а) для электрона, находящегося в ящике длиной L=5 A и движущегося со скоростью $7.3 \cdot 10^6$ м/с;

б) молекулы кислорода, помещенной в ящике длиной 10000 A и движущейся со скоростью 460 м/с;

в) для частицы массой 10^{-6} кг, находящейся в ящике длиной L=1 мм и движущейся со скоростью 0.0010 м/с.

4. Для потенциальной ямы бесконечной глубины определить вероятность обнаружения электрона при условии:

Квантовое число	1	1	2	2
Интервал	(0, L/2)	(L/4, 3L/4)	(0, L/2)	(L/4, 3L/4)

Найдите плотность вероятности, соответствующую точкам, лежащим в середине интервалов при заданных квантовых числах.

5. Электрон находится в молекуле длиной 1.0 нм. Каков минимум его энергии? Какова минимальная энергия возбуждения от этого состояния? Какова вероят-