



КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

В. И. Барановский



В. И. БАРАНОВСКИЙ

КВАНТОВАЯ
МЕХАНИКА
И КВАНТОВАЯ
ХИМИЯ

Учебное пособие

Издание третье, стереотипное



•САНКТ-ПЕТЕРБУРГ•
•МОСКВА•КРАСНОДАР•
•2023•

ББК 24.5я73

Б 24

Барановский В. И.

Б 24 Квантовая механика и квантовая химия: Учебное пособие. — 3-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2023. — 428 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3961-4

Изложены современные методы расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем, их электронных и колебательных спектров, механизмов реакций. Рассмотрены элементы теории процессов, сопровождающих электронное возбуждение молекул (фотохимические процессы, электронные и эмиссионные спектры, безызлучательные переходы), с учетом сложившихся тенденций в экспериментальных исследованиях.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС «Химия», «Химические технологии». Может быть полезно аспирантам и научным работникам.

ББК 24.5я73

Рецензенты:

Н. Ф. СТЕПАНОВ — доктор физико-математических наук, профессор химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

А. И. ПАНИН — ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2023

© В. И. Барановский, 2023

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	7
ГЛАВА 1. К ИСТОРИИ СТАНОВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	9
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	17
2.1. Постулаты квантовой механики	17
2.2. Волновая функция	17
2.3. Операторы	20
2.4. Собственные функции и собственные значения операторов	25
2.5. Теоремы о собственных значениях и собственных функциях эрмитовых операторов ...	28
ГЛАВА 3. ОПЕРАТОРЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ	36
3.1. Операторы физических величин.....	36
3.2. Дифференцирование операторов по времени ...	39
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	41
4.1. Уравнение Шредингера	41
4.2. Неравенство Гейзенберга	43
ГЛАВА 5. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ	46
ГЛАВА 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И ОПЕРАТОРОВ В МАТРИЧНОЙ ФОРМЕ	61
ГЛАВА 7. МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ	71
7.1. Оператор момента количества движения	71
7.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента импульса	73
7.3. Спин электрона.....	75
7.4. Общая теория момента количества движения	76

7.5. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ	79
7.6. ПОСТРОЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ОПЕРАТОРА \hat{J}^2	82
7.7. СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ. ДИАГРАММА ВЕТВЛЕНИЯ	83
7.8. СЛОЖЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНА. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	88
ГЛАВА 8. ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ. АТОМ ВОДОРОДА.....	91
ГЛАВА 9. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	98
ГЛАВА 10. НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ.....	120
ГЛАВА 11. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	130
11.1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ	130
11.2. ТЕОРИЯ ГРУПП.....	131
11.3. НАБОР ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ	134
11.4. ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА МОЛЕКУЛЫ АММИАКА. ПРИВОДИМЫЕ И НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ.....	138
11.5. ТЕОРЕМА ВИГНЕРА — ЭККАРТА.....	147
11.6. ГРУППА ПЕРЕСТАНОВОК И СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ	148
РАЗДЕЛ II. МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.....	153
ГЛАВА 12. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ.....	155
12.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ	155
12.2. СИММЕТРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ.....	164
ГЛАВА 13. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МЕЖДУ ДЕТЕРМИНАНТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ.....	168

ГЛАВА 14. МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА	176
14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	176
14.2. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ	177
14.3. КАНОНИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА (КАНОНИЧЕСКИЕ ОРБИТАЛИ)	179
14.4. ТЕОРЕМА БРИЛЛЮЕНА.....	184
14.5. УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОРБИТАЛЕЙ	187
14.6. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК	188
14.7. НЕОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА	189
14.8. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ ОТКРЫТЫХ ОБОЛОЧЕК	190
14.9. МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА И ОПЕРАТОР \hat{S}^2	194
14.10. ТЕОРЕМА КУПМЕНСА	200
ГЛАВА 15. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ — ФОКА.....	204
15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	204
15.2. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ.....	204
15.3. МЕТОД РУТАНА.....	207
15.4. БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ	210
15.5. ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОСТОВА	219
ГЛАВА 16. МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТИ	226
16.1. РЕДУЦИРОВАННЫЕ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ	226
16.2. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ, СТРУКТУРЫ И КРАТНОСТЕЙ СВЯЗЕЙ	232
ГЛАВА 17. ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ.....	245
17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	245
17.2. МЕТОД КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.....	251
17.3. МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ (МКССП, MCSCF).....	259
17.4. МЕТОД СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ	264
17.5. МЕТОД МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ.....	269

17.6. МЕТОДЫ РАСЧЕТА С ЯВНЫМ УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ	271
17.7. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ, УЧИТЫВАЮЩИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ.....	273
ГЛАВА 18. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ...	275
18.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	275
18.2. ХИМИЧЕСКИЕ КОНЦЕПЦИИ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	283
ГЛАВА 19. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	288
19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	288
19.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ	290
19.3. МЕТОД CNDO	291
19.4. МЕТОД INDO	294
19.5. МЕТОД MINDO/3	294
19.6. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ МЕТОДА MNDO	295
19.7. ВАРИАНТЫ МЕТОДА INDO ДЛЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	300
19.8. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ	301
ГЛАВА 20. РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА	302
20.1. МЕТОД ГАЙТЛЕРА — ЛОНДОНА	302
20.2. МЕТОД ДЖЕЙМСА — КУЛИДЖА	309
20.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ	312
ГЛАВА 21. ТЕОРЕМА ГЕЛЬМАНА — ФЕЙНМАНА И ТЕОРЕМА ВИРИАЛА	316
РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	325
ГЛАВА 22. ГАМИЛЬТониАН МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ	327
ГЛАВА 23. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ	332
23.1. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ОСОБЫЕ ТОЧКИ	332
23.2. ПЕРЕСЕЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	336

23.3. МЕТОДЫ НАХОЖДЕНИЯ ОСОБЫХ ТОЧЕК И КОНИЧЕСКИХ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ	342
ГЛАВА 24. РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛ..	347
24.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ	347
24.2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛ.....	359
ГЛАВА 25. ДВИЖЕНИЕ ЯДЕРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ...	362
25.1. АДИАБАТИЧЕСКИЕ И ДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ	362
ГЛАВА 26. ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ	372
ГЛАВА 27. ПУТИ РЕАКЦИЙ.....	381
ГЛАВА 28. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ...	391
ГЛАВА 29. ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В СПЕКТРОСКОПИИ	398
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	407
Приложение 1	407
Приложение 2.....	415
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	421