



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 |