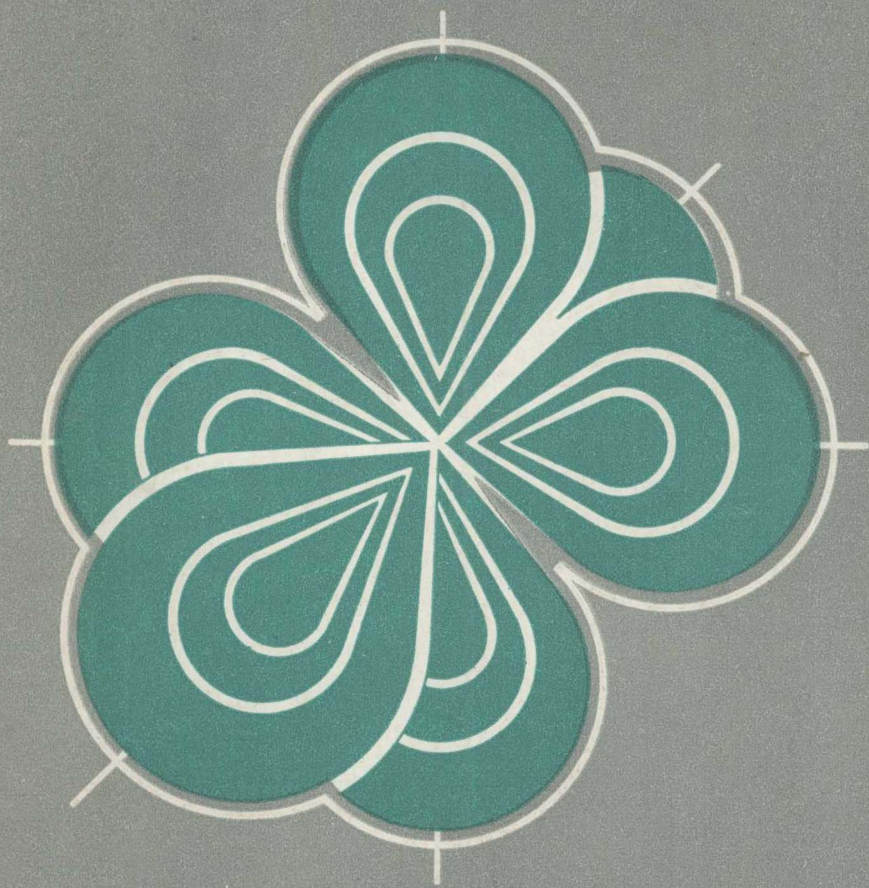


А.М. МЕЛЁШИНА

КУРС
КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ
ДЛЯ ХИМИКОВ



А. М. МЕЛЁШИНА

КУРС КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ для химиков

**Издание второе, переработанное
и дополненное**

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
химических специальностей
университетов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1980

ББК 22.314
М 47
УДК 530.145

Рецензент — проф. М. Г. Веселов

Мелёшина А. М.

М 47 Курс квантовой механики для химиков. Учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — М., Высш. школа, 1980. — 215 с., ил.

40 к.

Книга содержит те разделы квантовой механики, знание которых необходимо для понимания квантовохимических расчетов. Излагаются основы нерелятивистской квантовой механики, теории возмущений и квантовых переходов, приводятся примеры. Сообщаются сведения из теории операторов. Рассматриваются система многих частиц и метод самосогласованного поля. Описываются квантовые числа атомов в таблице Менделеева. В текст книги включены вопросы, ответы и указания к ним. В отличие от первого издания (1974 г., изд. ВГУ) опущены описания элементов теории групп и метода молекулярных орбиталей, но добавлена глава, посвященная магнетизму.

Предназначается для студентов химических специальностей университетов и вузов.

М $\frac{20402-248}{001(01)-80}$ 38—80 1704020000

530—1
ББК 22.314

Предисловие ко второму изданию

Предлагаемое второе издание книги «Курс квантовой механики для химиков» несколько отличается от первого, выпущенного в 1974 г. издательством Воронежского государственного университета. Наиболее существенные изменения — исключение описания метода молекулярных орбиталей (поскольку этот вопрос относится непосредственно к квантовой химии) и включение главы, посвященной магнетизму. Кроме того, ради уменьшения объема книги опущена содержащаяся в первом издании глава, посвященная элементам теории групп.

Автор выражает благодарность М. Г. Веселову за критические замечания к книге, которые были учтены при подготовке второго издания. Автор благодарит также М. А. Ельяшевича, А. А. Левина, И. Н. Гриднева, И. Г. Минкина, приславших благожелательные отзывы на первое издание книги.

Автор

Из предисловия к первому изданию

Вторая половина XX в. характеризуется бурным развитием химии вообще и квантовой химии в частности. Возможность применения для квантовохимических расчетов быстродействующих электронно-вычислительных машин позволяет использовать их результаты даже в заводской практике. Поэтому знание квантовой химии необходимо не только химикам, занимающимся научными проблемами, но и химикам-практикам. Изучение квантовой химии позволяет получить представление о различных свойствах и явлениях, таких, как спектры (оптические, ЭПР, ЯМР), магнитная и электрическая характеристики веществ, реакционная способность молекул, течение химических реакций и катализ.

Изучать квантовую химию невозможно, не овладев аппаратом квантовой механики. Предлагаемое учебное пособие по квантовой механике рассчитано на студентов химических факультетов университетов и вузов химического профиля. Его задача — познакомить читателя с основами квантовой механики в том минимальном объеме, который совершенно необходим для понимания современной химии. Нельзя сказать, что тех сведений, которые почерпнет студент из этой книги, окажется вполне достаточно для решения любых химических проблем, ибо в ней отсутствует изложение некоторых, даже стандартных для квантовой механики вопросов (теория рассеяния, возмущение в непрерывном спектре, не говоря уже о вторичном квантовании, и пр.). Однако мы надеемся, что химик, понимающий основы квантовой механики, в случае необходимости сам сможет изучить разделы, не вошедшие в настоящее пособие.

Хотя учебное пособие написано на сравнительно высоком математическом уровне, изучение его не должно вызвать у студентов серьезных затруднений, так как необходимые разделы математики, не входящие в традиционные курсы, даны в гл. I книги.

Та часть материала, которая должна быть усвоена студентами прочно, изобилует вопросами с ответами (по методу разветвленного программирования). Каждая глава завершается вопросами для повторения.

С чувством глубокой признательности автор вспоминает ныне покойных М. Е. Дяткину и Я. К. Сыркина, одобивших первый вариант рукописи и сделавших к нему принципиальные замечания.

Автор благодарит Н. М. Клименко и М. А. Ковнера за рекомендации, которые были учтены в окончательном варианте рукописи, а также своих коллег И. К. Маршакова, Я. А. Угая, Е. И. Авербаха, давших много ценных советов. Автор выражает благодарность редактору издательства ВГУ Т. И. Баскаковой за большую помощь в подготовке рукописи к изданию.

Автор

Указания, которыми необходимо пользоваться при чтении учебного пособия

Как и всякую физико-математическую литературу, эту книгу вы должны читать с карандашом и бумагой в руках. Во время чтения следует воспроизводить на бумаге все математические вычисления: и те, которые имеются в тексте, и те, о которых только говорится, и те, что молчаливо подразумеваются. Математические выкладки, которые даются в тексте или которые нужно получить, не следует заучивать наизусть. Однако их надо уметь самостоятельно воспроизвести, пользуясь при этом соответствующими логическими рассуждениями. Нужно знать наизусть формулы, номера которых выделены жирным шрифтом.

По ходу изложения материала вам даются задания: вспомнить ту или иную формулу, принцип, раздел учебного пособия, решить задачи или ответить на вопросы. *Выполнять эти задания нужно совершенно обязательно*, даже если они и кажутся простыми. В ряде случаев в результате решения задачи или ответа на вопрос вы получаете новую информацию, без которой понимание последующего материала оказывается затруднительным или даже невозможным.

Большинство вопросов и задач занумеровано (номер ставится и а д вопросом), остальные отмечены знаком ●. После текста вопроса могут стоять варианты ответов на него, тогда в скобках указываются страницы, где комментируются ответы. П е р е д комментариями, так же как и перед ответами на задачи, повторяется номер соответствующего вопроса. Страницы, на которых даны ответы, отмечены сверху и снизу горизонтальной чертой.

Если ваш ответ неверен, вы найдете указание, что делать дальше. Если вы убедитесь, что оказались правы, не спешите возвращаться к основному тексту. Ведь ваш правильный ответ мог быть вами не вполне обоснован или просто выбран потому, что вы уже познакомились с анализом неправильного ответа и у вас не осталось другого выбора. Поэтому и при правильном ответе прочитывайте весь текст комментариев до конца (в большинстве ответов развернутый текст имеется). После того как вы разберете комментарии к правильному ответу, если нет других указаний, возвращайтесь к изучению текста, следующего за той задачей, которую вы только что решили.

В конце каждой главы даются вопросы для повторения. Большинство из них элементарно. Однако, отвечая на эти вопросы, вы, с одной стороны, проверите, насколько вами усвоено содержание пройденного материала, а с другой — охватите целиком материал всей главы, что весьма важно для усвоения основных положений курса.

ВВЕДЕНИЕ

В начале XX столетия представления об атомистическом строении вещества прочно вошли в обиход физики и химии. Стало известно, что молекулы состоят из атомов, в некоторых случаях удалось установить конфигурацию молекул. Было найдено, что твердые тела имеют структуру кристаллической решетки, и понято принципиальное различие между металлами, в которых имеются свободные электроны, и диэлектриками, где их нет. Атомизм вещества видели в том, что электрические заряды частиц являются целыми кратными наименьшего заряда — заряда электрона $e = 1,6022$ Кл, а также в том, что частицы можно сортировать по их массе: например, все электроны имеют массу $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг, ядро атома водорода имеет массу $m_p \approx 1,6726 \times 10^{-27}$ кг и т. д.

Считалось, что движение микрочастиц можно описывать посредством законов классической механики, которые великолепно оправдали себя при исследовании движения макроскопических тел. Некоторым подтверждением такой возможности послужило создание молекулярно-кинетической теории теплоты. Согласно этой теории, частицы вещества (атомы, молекулы, узлы кристаллической решетки) совершают хаотические движения, подчиняясь законам классической механики (которые дополнялись, однако, теорией вероятности, учитывающей хаотичность). В отличие от вещества, состоящего из атомов, свет представляли в виде специфической материи, непрерывно распределенной в некоторой области пространства. Опыты по дифракции света выявили его волновые свойства, а электромагнитная теория Максвелла вскрыла единство природы света, радиоволн и рентгеновских лучей.

Но если микрочастицы вещества и электромагнитное поле казались принципиально различными по своей природе (дискретность первых и непрерывность второго), то изменения, происходящие в них, — постепенными, непрерывными. Например, считалось, что тело перемещается в пространстве по непрерывной траектории; скорость тела, энергия или любая другая характеристика классической физики изменяется не скачкообразно, а с прохождением всех промежуточных ее значений. На принципе непрерывности было построено и классическое представление о взаимодействии света с веществом. Поглощение света представлялось, образно выражаясь, «засасыванием» электромагнитного поля веществом, а испускание — его «истечением» из вещества. Из опытов с макроскопическими телами известно, что неравномерно движущееся заряженное тело (например, колеблющееся) создает вокруг себя электромагнитные волны, постепенно теряя при этом энергию. Естественно было предположить, что испускание света атомами или молекулами происходит потому, что они состоят из неравномерно движущихся за-

ряженных частиц. Действительно, некоторые виды взаимодействия света с веществом удалось объяснить с помощью таких представлений.

Однако даже в тех областях физики, которые, казалось бы, довольно хорошо описываются законами классической механики и теорией электромагнитного поля, обнаруживались непонятные факты. Так, оказалось неясным поведение теплоемкости кристаллов при низких температурах. Непонятно было, почему свободные электроны в металлах не вносят вклада в величину их теплоемкости. Наконец, было установлено резкое расхождение теоретической и экспериментальной картин спектра теплового излучения черного тела («ультрафиолетовая катастрофа»).

Для объяснения «ультрафиолетовой катастрофы» Планк в 1900 г. предложил смелую гипотезу о том, что электромагнитное излучение (свет) испускается и поглощается дискретными порциями — квантами. Энергия кванта E связана с частотой ω испускаемого или поглощаемого света ω соотношением

$$E = \hbar\omega, \quad (1)$$

где $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — *постоянная Планка*, ω — циклическая частота, равная $2\pi\nu$, $\nu = 1/T$ — частота (T — период колебаний). Кванту действия $\hbar$ было суждено сыграть решающую роль в дальнейшем развитии физики и химии.

Эйнштейн, опираясь на представления Планка, высказал предположение о том, что свет не только поглощается или испускается, но и распространяется порциями — квантами. Квант света был назван *фотоном*. Энергия фотона $E = \hbar\omega$, импульс его $p = \hbar\omega/c$.

Фотонная структура излучения была обнаружена в тонких опытах С. И. Вавилова. Теория фотона объяснила найденные ранее закономерности фотоэффекта. Позднее был обнаружен эффект Комптона, заключающийся в том, что при некоторых условиях электрон, взаимодействуя со светом, ведет себя так, как если бы он столкнулся с частицей, имеющей некоторую энергию и импульс.

Итак, целый ряд фактов указывал на двойственный характер электромагнитного излучения: иногда оно ведет себя как система волн, иногда — как поток фотонов, т. е. подобно системе частиц.

Было замечено, что в атомных и молекулярных системах многие экспериментально измеряемые параметры принимают лишь дискретные значения. Характерным в этом отношении явился опыт Франка и Герца (рис. 1). Схема опыта такова. Через пары ртути пропускается поток электронов, скорость которых, а следовательно, и энергия под действием приложенного электрического поля постепенно увеличиваются. До некоторого уровня энергии электроны, сталкиваясь с ато-

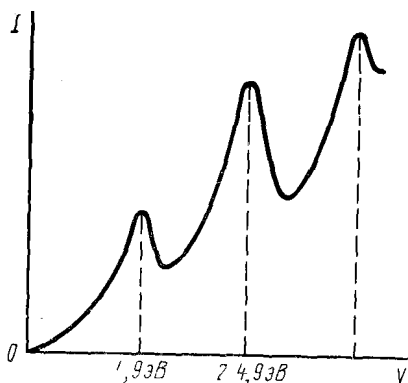


Рис. 1. Результаты опыта Франка и Герца

мами ртути, почти не теряют своей первоначальной скорости (удары упругие), так что электрический ток, который создает этот поток электронов в соответствии с законом Ома, приблизительно пропорционален приложенной разности потенциалов V . Когда энергия электронов достигает величины 4,9 эВ (1 эВ — энергия, которую приобретает электрон, пройдя разность потенциалов в 1 В), ток резко падает. Это происходит потому, что, сталкиваясь с атомом ртути, электрон теряет энергию, отдавая ее атому ртути, который переходит в возбужденное состояние. Таким образом, возбудить атом ртути, передавая ему энергию меньше 4,9 эВ, нельзя.

При дальнейшем увеличении энергии электронов удары снова оказываются упругими. Поэтому с ростом величины V ток опять возрастает. Когда энергия электрона достигает величины 2·4,9 эВ, ток снова резко падает, так как в этом случае электрон может отдать свою энергию при столкновении с двумя атомами ртути. Таким образом, *опыт Франка и Герца доказывает наличие дискретности значений внутренней энергии атома ртути.*

На дискретность возможных состояний атомов указывает и опыт Штерна и Герлаха. В этом опыте пучок атомов, обладающих магнитным моментом, направляют в неоднородное магнитное поле, которое отклоняет их от прямолинейного пути, причем угол отклонения зависит от ориентации магнитного момента атома по отношению к полю. С точки зрения классической физики, возможны любые ориентации магнитного момента атома в поле, поэтому при попадании атомов на экран после прохождения их сквозь магнитное поле должно было бы получиться размытое изображение щели, ограничивающей пучок в начале его пути. В действительности же обнаруживается два резких изображения щели, т. е. пучок разделяется на два пучка. Это можно объяснить только тем, что момент атома в магнитном поле ориентируется лишь в двух (или нескольких — в зависимости от элемента) направлениях, т. е. *магнитные состояния атома дискретны.*

Наиболее ярким фактом, противоречащим законам классической физики, оказался факт самого существования атома.

В опытах Резерфорда впервые была установлена ядерная модель атома: в центре находится очень маленькое (радиуса $\sim 10^{-13}$ см) ядро, несущее положительный заряд Ze , а вокруг ядра располагаются Z отрицательно заряженных электронов (с зарядом e каждый), заполняющих пространство атома.

Первое противоречие, которое возникает при такой картине строения атома, связано с тем, что, согласно теории электричества, рассматриваемая система зарядов, если представлять ее статической (неподвижной), не может быть устойчивой. Если же предположить, что электроны вращаются вокруг ядра, то, двигаясь с ускорением (при вращении электрона изменяется направление вектора его скорости), они должны все время испускать электромагнитные волны и, следовательно, терять энергию. Такая потеря энергии приводила бы к уменьшению скорости их вращения и падению на ядро. Ничего подобного в действительности не происходит. Атомы устойчивы, их размеры порядка 10^{-8} см, и они излучают свет только при возбуждении. В то же время,

как показывает опыт Франка и Герца, энергия возбуждения атомов дискретна.

Непонятными с точки зрения классических представлений являются и *спектры испускания* и *поглощения* атомов. Атомные спектры состоят из отдельных спектральных линий, соответствующих определенным частотам. Спектры ионизированных атомов похожи на спектры изоэлектронных с ними атомов.

Наиболее просты спектры атома водорода и водородоподобных ионов (He^+ , Li^{++} и т. д.), частоты которых описываются формулой

$$\omega = \text{const } z^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_m^2} \right),$$

где n_k и n_m — целые числа. При заданных значениях n_k и $n_m = n_k + 1, n_k + 2, \dots$ атом водорода ($z = 1$) имеет следующие спектральные серии: $n_k = 1$ — *серия Лаймана* (далекая ультрафиолетовая область спектра), $n_k = 2$ — *серия Бальмера* (видимая область спектра), $n_k = 3$ — *серия Пашена* и $n_k = 4$ — *серия Брекета* (инфракрасная область спектра). Спектры атомов щелочных металлов, обладающих одним внешним (оптическим) электроном сверх заполненных оболочек похожи на спектр атома водорода, но смещены в область меньших частот. Кроме того, величины n_k и n_m в этом случае отличаются от целых чисел, хотя для каждого атома продолжают иметь вполне определенные дискретные значения. У атомов с двумя внешними электронами число спектральных серий увеличивается и структура их делается более сложной. Особенно показательны в этом отношении спектры атомов с достраивающимися *f*- и *d*-оболочками, состоящие из сотен и тысяч линий.

Никакой классической моделью атома нельзя объяснить наблюдаемые спектры. Поэтому в 1913 г. Бор ввел два совершенно чуждых духу классической физики постулата для характеристики движения электрона в атоме. Согласно *постулатам Бора*, *электроны в атомах двигаются по эллиптическим орбитам*, подобно планетам вокруг Солнца, *однако эти орбиты не могут быть произвольными, а определяются постулированными правилами квантования*. Форма и положение орбиты характеризуются тремя целыми числами (*квантовыми числами*). От них же зависит и энергия электрона в атоме, которая поэтому может принимать лишь дискретный ряд значений $E_1, E_2, \dots$. Когда энергия электрона равна E_i , говорят, что он находится на энергетическом уровне E_i , и хотя, согласно Бору, он при этом движется, его энергия не меняется, а следовательно, *атом не испускает и не поглощает света*. Если электрон переходит с одного энергетического уровня E_m на другой уровень E_k , атом теряет или приобретает энергию $E_m - E_k$; при этом испускается или поглощается свет частоты ω_{mk} , которую можно вычислить по формуле, аналогичной формуле Планка:

$$\hbar \omega_{mk} = E_m - E_k.$$

Посредством модели Бора можно было объяснить наличие магнитного момента атома. Однако значение момента одновалентного атома,

определенное согласно правилам квантования Бора, не соответствовало экспериментальной картине.

Ю л е н б е к и Г а у д с м и т предположили, что в создании магнитного момента атома существенную роль играет *собственный магнитный момент* электрона, который возникает оттого, что электрон, являясь заряженным телом шарообразной формы, вращается вокруг своей оси, в результате чего у него возникают механический и магнитный моменты. Эта модель дает количественное согласие с различными экспериментальными фактами, если предположить, что проекция собственного механического момента электрона s_z на любое направление принимает два значения:

$$s_z = h/2; s_z = -h/2. \quad (2)$$

Соответствующий магнитный момент μ_z связан с механическим моментом s_z соотношением

$$\mu_z = (-e/m_e c) s_z, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, m_e — его масса, c — скорость света.

Эти механический и магнитный моменты были названы *спиновыми* в отличие от *орбитальных* механического и магнитного моментов, создаваемых движением центра тяжести электрона. Свойство электрона, проявляющееся экспериментально в наличии s_z - и μ_z -моментов, называется *спином* электрона. Модель электрона-шарика не соответствует действительности, однако свойство спина, описываемое формулами (2) и (3), сохраняется и в квантовой механике.

С помощью постулатов Бора удалось объяснить спектр атома водорода и водородоподобных ионов, однако ни спектров более сложных атомов, ни других свойств атомов и молекул боровская теория объяснить не могла. Это и понятно, так как постулаты Бора являлись как бы дополнением к законам классической механики, оставляя нетронутым представление об электроны как о классической частице. Полное описание законов микромира, описание, основанное на решительном отступлении от канонов классической физики, смогла дать только квантовая механика.

Квантовая механика играет решающую роль в развитии современной химической науки. Она позволяет не только давать качественную оценку созданной А. М. Бутлеровым картины химических валентных связей, но и производить количественный расчет прочности связей, их длин и направлений. С помощью законов квантовой механики объясняется строение таблицы элементов Менделеева, предсказываются физические и химические свойства как природных, так и искусственно создаваемых элементов.

Квантовая механика дала возможность химии выйти далеко за рамки элементарных представлений о валентности. Описание внутри- и межмолекулярных связей (водородная связь, комплексы, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, координационные связи и т. п.), во многих случаях определяющих свойства вещества, было бы совершенно невозможно без законов квантовой механики. Только квантовомеханический расчет молекул позволяет понять и предсказать различия в физи-

ческих и химических свойствах изомеров и других близких им по структуре молекул. Многие макроскопические явления (магнетизм вещества, электрическая проводимость и др.) могут быть поняты лишь на базе квантовомеханических представлений.

С помощью квантовой химии оказалось возможным решать такие задачи, которые до ее появления было невозможно даже сформулировать. Применение квантовой химии в биологии позволило установить, что биологическая активность вещества (в частности, его фармакологические свойства) во многих случаях связана с распределением электронного заряда в молекуле, величина которого определяется на основании квантовомеханических расчетов. Выяснилось, что процессы, протекающие в живых организмах, в большинстве случаев характеризуются чрезвычайно слабыми внутримолекулярными взаимодействиями, описание которых также требует тонких квантовомеханических расчетов. Только на базе квантовой механики можно было поставить вопрос о молекулярном генетическом коде. Мы не говорим уже о том, что использование результатов оптических экспериментов, экспериментов по парамагнитному и ядерному магнитному резонансу и других совершенно невозможно без их теоретического, т. е. квантовомеханического, описания.

Таким образом, теоретической основой современной химии является квантовая механика, к изучению которой мы переходим.

Глава I

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Вводные замечания

Не сразу удалось понять и сформулировать законы квантовой механики. Нужна была огромная смелость, чтобы отказаться от старых, хорошо проверенных традиций классической физики. Поэтому путь, которым шла наука к созданию квантовой теории, интересен и поучителен. Однако мы не будем его касаться. Начнем изложение квантовой механики с обсуждения ее основных принципов.

Всякая физическая теория строится на ряде основных законов, некоторые из которых формулируются в виде постулатов (принципов). В классической механике такими постулатами являются уравнения Ньютона.

Для описания законов механики Ньютону понадобился новый математический аппарат — дифференциальное исчисление. Законы квантовой механики могут быть охарактеризованы с помощью других математических средств — *операторов*.

§ 2. Понятие оператора. Свойства оператора

Оператором $\hat{A}$ называется правило или закон, согласно которому каждой функции f из некоторого класса функций ставится в соответствие другая функция $\varphi = \hat{A}f$.

В физике операторы обозначают обычно символом $\hat{}$, расположенном над буквой (например, $\hat{A}$, $\hat{a}$ и т. д.). Говорят, что оператор $\hat{A}$ действует на функцию f (или оператор $\hat{A}$ переводит f в φ), и записывают это действие оператора] следующим образом: $Af = \tilde{\varphi}$. Пусть, например, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ и $f(x) = \sin x$. Тогда

$$\hat{A}f(x) = \frac{d}{dx} \sin x = \cos x,$$

т. е. оператор $\frac{d}{dx}$ переводит функцию $\sin x$ в функцию $\cos x$.

Не на всякую функцию можно действовать любым оператором. Например, если функция недифференцируема, на нее нельзя действовать оператором $\frac{d}{dx}$. Поэтому, когда задают оператор, указывают функции, на которые он действует. Говорят, что *оператор определен на некото-*

ром классе функций, своем для каждого оператора. Так, оператор $\frac{d}{dx}$ определен на классе дифференцируемых функций.

Оператор считается заданным, если указано не только правило или формула, с помощью которой он преобразует одну функцию в другую, но и то множество функций, на которое действует оператор. Это множество функций называется областью определения оператора.

В настоящем учебном пособии рассматриваются функции, на которых все используемые в квантовой механике операторы определены.

Приведем еще несколько примеров операторов.

Пусть f — функция одной переменной x и $\hat{A} = x$. Тогда

$$\hat{A}f(x) = x f(x),$$

т. е. действие оператора сводится к умножению функции на аргумент.

Обозначение $\hat{A} = \int () dx$ показывает, что $\hat{A}f(x) = \int f(x) dx$.

Действие оператора может заключаться в нескольких математических преобразованиях. Например, $x \frac{d}{dx}$ означает, что $\hat{A}f = x \frac{df}{dx}$. В связи с этим вводится понятие произведения операторов.

Если имеются операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$, то их произведение $\hat{A}\hat{B}$ означает, что оператор $\hat{A}\hat{B}$ действует на функцию f так, что сначала на функцию f действует оператор $\hat{B}$, образуя новую функцию φ ($\hat{B}f = \varphi$), на которую затем действует оператор $\hat{A}$ ($\hat{A}\varphi = \hat{A}\hat{B}f$). Например:

$$\hat{A} = \frac{d}{dx}, \quad \hat{B} = x, \quad \hat{A}\hat{B} = \frac{d}{dx}(xf) = f + x \frac{df}{dx}.$$

В общем случае действие оператора $\hat{A}\hat{B}$ не совпадает с действием оператора $\hat{B}\hat{A}$. Это видно уже на нашем примере. В самом деле, если $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = x$, то

$$\hat{B}\hat{A} = x \frac{d}{dx} \text{ и } \hat{B}\hat{A}f = x \frac{df}{dx} \neq f + x \frac{df}{dx}.$$

Произведение двух одинаковых операторов $\hat{A}\hat{A}$ есть $\hat{A}^2$, $\underbrace{\hat{A}\hat{A} \dots \hat{A}}_{n \text{ раз}} = \hat{A}^n$.

Сумма или разность операторов $\hat{A} + \hat{B}$ означает, что

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

(Оператор $\hat{C} = 0$ означает, что $\hat{C}f(x) = 0$, т. е. переводит функцию в тождественный нуль.)

Если два оператора $\hat{A}$ и $\hat{B}$ имеют одну и ту же область определения и одинаковым образом действуют на функцию, т. е. переводят ее в одну и ту же функцию, то это выражают равенством

$$\hat{A} = \hat{B}, \text{ или } \hat{A} - \hat{B} = 0.$$

Если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ (или $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$), говорят, что операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют; если $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ — что операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ не коммутируют между собой. Так, например, операторы $\frac{d}{dx}$ и x не коммутируют.

Разность $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \equiv \{\hat{A}, \hat{B}\}$ называется коммутатором операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$.

1

Дан оператор $\hat{A} = \frac{d}{dx}$. Найдите функцию, в которую переводит оператор

$\hat{A}^2$ функцию $\sin x$.

Если вы не знаете, как приступить к решению этой задачи, прочитайте указание на с. 189. Если вы получили ответ, проверьте его на с. 109.

2

Найдите результат действия оператора $\hat{A}\hat{B}$ на функцию $f(x) = e^x$, если $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = x$.

Если вы затрудняетесь с ответом, обратитесь к указанию на с. 25. Если вы получили ответ, проверьте его на с. 151.

3

Найдите результат действия оператора $\hat{A}\hat{B}$ на функцию e^x , если $\hat{A} = x$ и $\hat{B} = \frac{d}{dx}$.

Ответ содержится на с. 97.

4

На функцию двух переменных $f(x, y)$ действуют операторы $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, x , y . Ответьте на три следующих вопроса:

А. Коммутируют ли между собой операторы $\frac{\partial}{\partial x}$ и y ?

Да (с. 91). Нет (с. 109).

Б. Коммутируют ли между собой операторы $\frac{\partial}{\partial x}$ и $\frac{\partial}{\partial y}$, если область определения их состоит из непрерывных функций, имеющих непрерывные частные производные первого и второго порядков?

Да (с. 123). Нет (с. 43).

В. Коммутируют ли между собой операторы $\hat{A} = x$ и $\hat{B} = y$?

Да (с. 61). Нет (с. 151).

§ 3. Свойства операторов

В квантовой механике большую роль играют операторы определенного класса, так называемые *линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы*. Свойство линейности означает, что

$$\hat{L}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{L}f_1 + c_2 \hat{L}f_2, \quad (\text{I.1})$$

где c_1 и c_2 — постоянные, f_1 и f_2 — любые функции, на которых определен оператор $\hat{L}$. Например, оператор возведения в квадрат $\hat{A} = ()^2$ нелинеен:

$$(f_1 + f_2)^2 \neq f_1^2 + f_2^2 \text{ и } (cf_1)^2 \neq cf_1^2.$$

Оператор интегрирования $\hat{A} = \int () dx$ линеен, так как

$$\int (c_1 f_1 + c_2 f_2) dx = c_1 \int f_1 dx + c_2 \int f_2 dx.$$

5

Линеен ли оператор извлечения корня $\hat{A} = \sqrt{}$?
Да (с. 79). Нет (с. 157).

6

Линеен ли оператор $\hat{A} = x^2$?
Да (с. 49). Нет (с. 121).

7

Докажите линейность оператора $\frac{d}{dx}$.

Если вы затрудняетесь это сделать, загляните на с. 139.

8

Линеен ли оператор $\left(\frac{d}{dx}\right)^2$?
Да (с. 169). Нет (с. 193).

Операторы могут иметь векторный характер (так называемые *векторные операторы*). В квантовой механике часто встречается оператор набла, обозначаемый символом ∇ :

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

где i, j, k — единичные векторы, направленные вдоль осей координат. Действие ∇ на функцию $f(x, y, z)$ выражается формулой

$$\nabla f = i \frac{\partial f}{\partial x} + j \frac{\partial f}{\partial y} + k \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Произведение двух векторных операторов строится как скалярное произведение векторов.

9

Найдите оператор ∇^2 .
Ответ проверьте на с. 209.

Самосопряженным (или эрмитовым) называется оператор L , для которого выполняется равенство

$$\int f_1^*(x) (\hat{L} f_2(x)) dx = \int f_2(x) (\hat{L}^* f_1^*(x)) dx, \quad (1.2)$$

где от функций $f_1^*(x)$ и $f_2(x)$ требуется лишь, чтобы L был определен на них и интегралы, входящие в (1.2), существовали.

Интегрирование в (1.2) ведется по всей области изменения переменных x , знак $*$ символизирует комплексную сопряженность, так как и функции, и операторы могут быть комплексными. $\hat{L}^*$ означает, что если в операторе имеется мнимая единица i , перед ней меняется знак; вещественный оператор остается неизменным. В большинстве задач, рассматриваемых нами, используются функции многих переменных. Поэтому, если не изучается какой-нибудь конкретный пример, под x подразумевается совокупность переменных, от которых зависят рассматриваемые функции. Все интегралы, которые будут встречаться в общих формулах, определенные, и, если не делается соответствующих оговорок, они берутся по всем значениям переменных интегрирования.

Условие комплексности очень важно в определении (I.2). Так, например, оператор $\frac{d}{dx}$ не является самосопряженным. В самом деле, пусть $f_1(x)$ и $f_2(x)$ — две произвольные функции одной переменной x (напомним, что функции всегда предполагаются такими, что все действующие на них операторы имеют смысл). Потребуем, чтобы на концах интервала $[x_1, x_2]$ (этот интервал может быть и бесконечным) функции f_1 и f_2 обращались в нуль, т. е. чтобы

$$f_1(x_1) = f_2(x_1) = f_1(x_2) = f_2(x_2) = 0.$$

Интеграл

$$I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx$$

сравним с интегралом

$$I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \frac{d}{dx} f_1^* dx,$$

который можно преобразовать с помощью формулы интегрирования по частям. Полагая $f_2 = u$, $\frac{d}{dx} f_1^* dx = dv$, получим

$$I_2 = f_1^* f_2 \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx.$$

Первый член этого выражения равен нулю, а второй отличается знаком от I_1 , т. е. равенство (I.2) не имеет места. Пусть теперь $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$. Тогда

$$I_1^* = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* i \frac{d}{dx} f_2 dx \quad \text{и} \quad I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \left(i \frac{df_1}{dx} \right)^* dx.$$

Так как $i^* = -i$, то

$$I_2 = - \int_{x_1}^{x_2} f_2 i \frac{df_1^*}{dx} dx.$$

Проделав те же преобразования, что и в предыдущем случае, получим равенство $I_1 = I_2$, соответствующее условию (I.2).

Итак, оператор $i \frac{d}{dx}$ линеен и эрмитов.

10

Если оператор $\hat{A}$ линеен и эрмитов, будет ли таким же оператор $c\hat{A}$, где c — вещественная постоянная?

Да (с. 109). Нет (с. 25).