

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 15.05.2017 00:07:19  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf75e945df4a4851fda56d089

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

«



2017 г.

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Методические указания к выполнению практических работ для  
студентов направления подготовки

28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Курск - 2017

УДК 539.21

Составители: А.В. Кузько, А.Е. Кузько, О.Ю. Черных

Рецензент

Директор РИЦ, д.ф.-м.н., профессор А.П. Кузьменко

**Квантовая химия:** методические указания к выполнению практических работ для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Кузько А.В., Кузько А.Е., Черных О.Ю. Курск, 2017. 21 с.

Излагаются методические рекомендации по выполнению практических работ, в которых изучаются волновые функции водородоподобного атома, построение орбиталей ( $wxMaxima$ ), теория многоэлектронных атомов, теория возмущений, метод Хартри, метод Хартри-Фока, метод МО ЛКАО, метод Рутана, теория двухъядерных молекул,  $\pi$ -электронное приближение, гибридизация атомных орбиталей.

Методические указания соответствуют требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебному плану направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника, степень (квалификация) – бакалавр. Предназначены для студентов всех форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 15.12.17. Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. 1,22. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 50 экз. Заказ 3397.  
Бесплатно. Юго-Западный государственный университет.  
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

# 1. Атомные орбитали

$n = 1, 2, \dots$

Функции  $\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

называются водородоподобными **атомными орбиталями (АО)**.

АО состоят из двух частей – радиальной и сферической.

## Сферическая часть АО

Поскольку сферическая часть АО – комплексная функция (сферическая гармоника), изобразить их в атоме сложно.

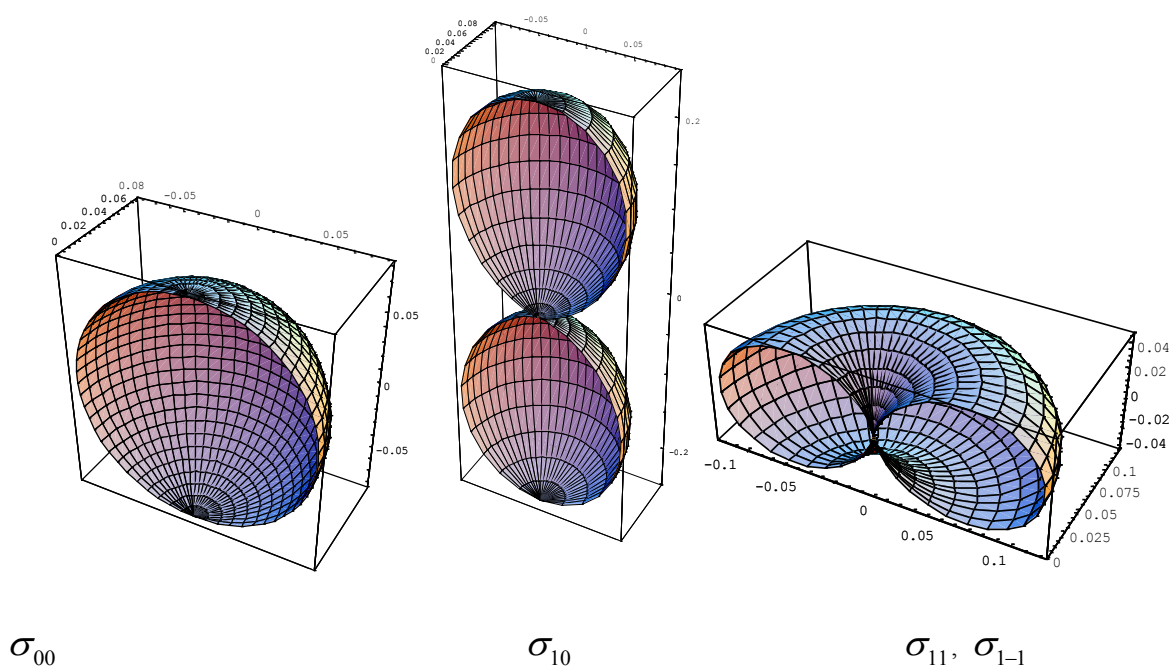
По определению ВФ, вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dV$ :

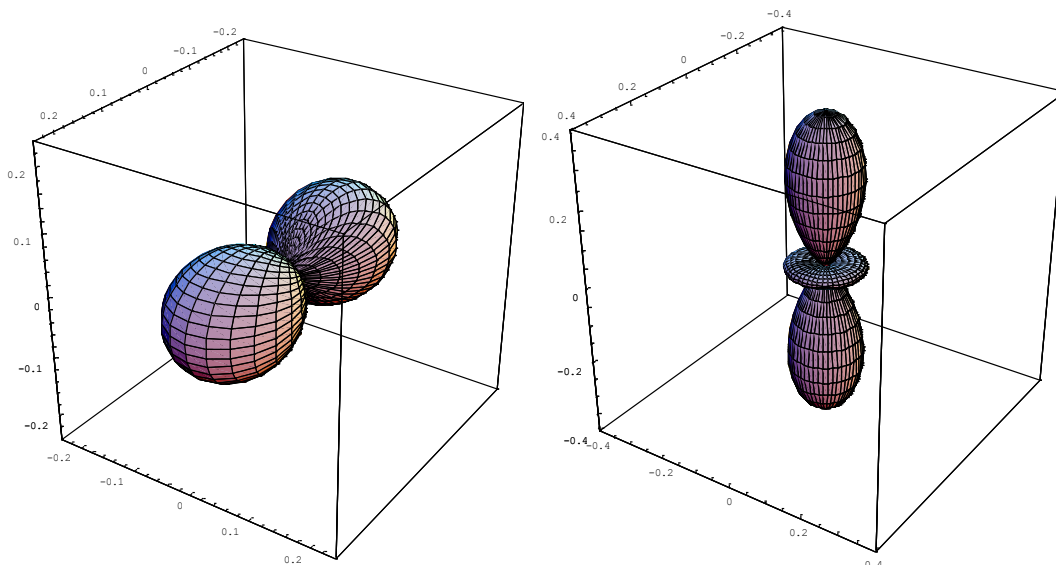
$$dP_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^*(\theta, \varphi)Y_{lm}(\theta, \varphi)dV$$

Значит, величина **плотности вероятности** углового распределения электрона в атоме:

$$\sigma_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{dP_{lm}}{dV} = Y_{lm}^*(\theta, \varphi)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Эта величина всегда действительна. Ее удобно изображать в виде полярной диаграммы, т.е. поверхности, которую описывает вектор, длина которого равна  $\sigma_{lm}(\theta, \varphi)$ , а направление определяется углами  $(\theta, \varphi)$ .





Комплексные ВФ неудобно использовать при расчетах на компьютере (производительность перемножения комплексных чисел очень низкая), их неудобно изображать графически. Более удобно использовать ВФ, у которых сферическая часть АО представлена в виде суперпозиции двух компонент с одним  $m$ , которая является действительной функцией:

$$\begin{aligned}
 {}_0(\theta, \varphi) &= Y_l^0 \\
 y_{lm}(\theta, \varphi) &= [Y_l^m + (-1)^m Y_l^{-m}] / \sqrt{2}, \quad m > 0 \\
 y_{lm}(\theta, \varphi) &= [Y_l^{-m} - (-1)^m Y_l^m] / \sqrt{2}i, \quad m < 0
 \end{aligned}$$

Явные выражения этих функций:

$$\begin{aligned}
 y_{l0} &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P^0(\cos \theta) \\
 y_{lm} &= \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} {}_l^{|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m| \varphi, & > 0 \\ \sin |m| \varphi, & < 0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

Функции  $y_{lm}(\theta, \varphi)$  называются **действительными сферическими гармониками**. Аналогично обычным атомным орбиталям, функции типа

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) y_{lm}(\theta, \varphi)$$

называются **действительными АО**. Действительные АО также являются решением УШ (по принципу суперпозиции), т.е. им соответствуют те же

энергии орбиталей, что и для комплексных АО. Однако, действительные СГ не являются СФ оператора проекции момента импульса. Например, при четном  $m > 0$ :

$$\hat{M}_z y_{lm} = \hat{M}_z Y_{lm} + i\hat{M}_z Y_{l-m} = \hbar m Y_{lm} - i\hbar m Y_{l-m} = \hbar m (Y_{lm} - iY_{l-m}) \neq \hbar m y_{lm}$$

Таким образом, они не точно описывают состояние электрона в атоме. Зато их удобно изображать графически и использовать при расчетах на компьютере.

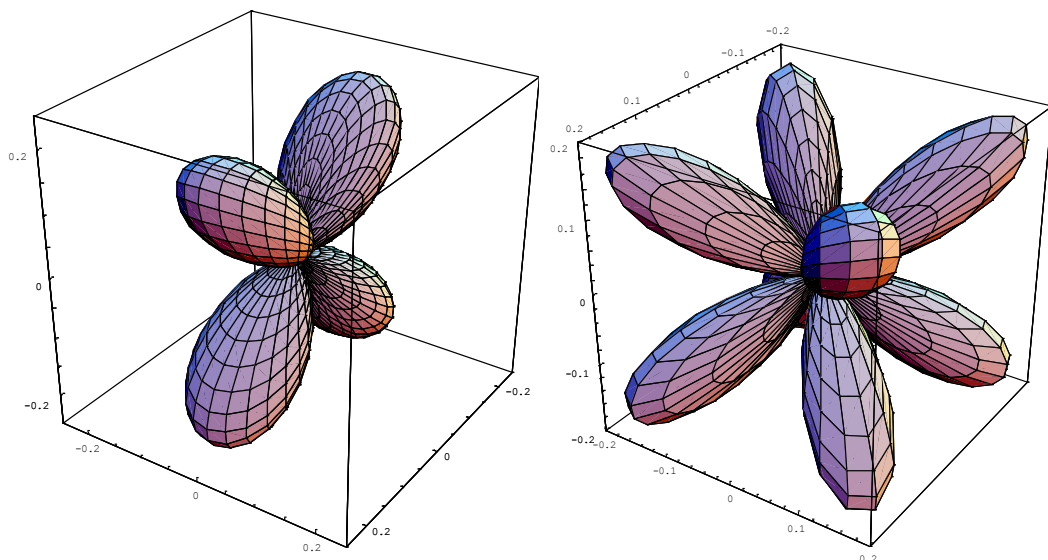
В действительных АО угловую часть, зависящую от сферических координат, можно представить в виде произведения (или полинома) декартовых координат, например для  $n, l, m = 3, 2, 1$  и  $3, 2, -1$ :

$$\Psi_{321} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} \cdot xz \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} = \Psi_{xz}$$

$$\Psi_{32-1} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} \cdot yz \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} = \Psi_{yz}$$

Это позволяет ввести удобное обозначение для действительных АО в виде:  $p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, \dots$ . Первая латинская буква обозначает величину  $l$  ( $l=0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow s, p, d, f$ ), а нижние индексы соответствуют полиному от  $x, y, z$  в выражении АО через декартовы координаты.

Изобразим плотность вероятности  $\sigma_{lm}(\theta, \varphi) = y_{lm}^2$  найти частицу, описываемой действительной сферической гармоникой для  $y_{11}=p_x, y_{20}=d_{z^2}, y_{21}=d_{xz}, y_{32}=f_{xyz}$ :

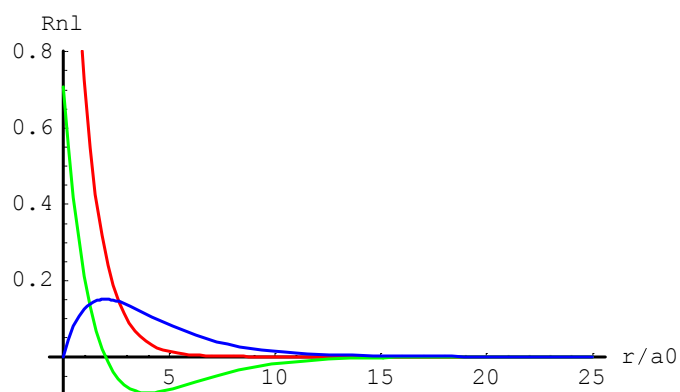




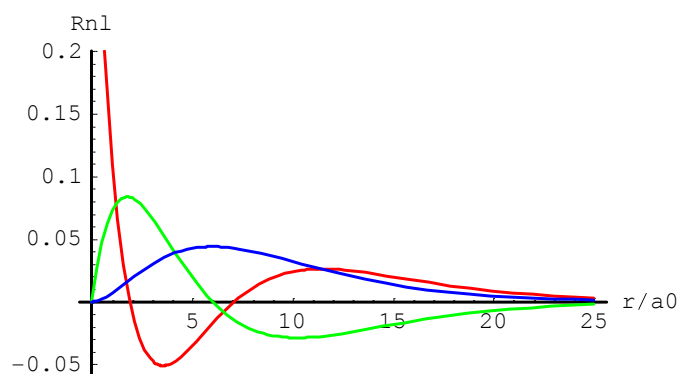


## Радиальная часть АО

Радиальная часть изображается в виде графика  $R_{nl}(r)$ :



$R_{nl}(r)$  орбиталей 1s (красный), 2s (зеленый), 2p (синий)



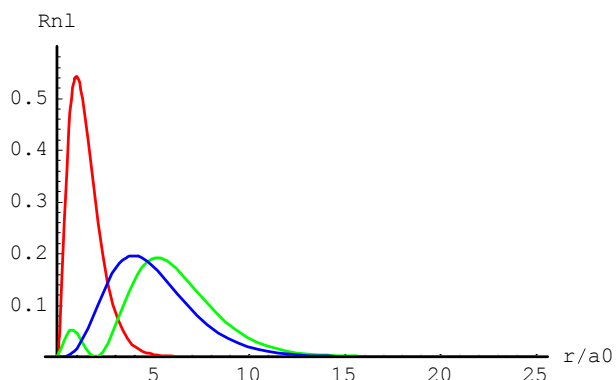
$R_{nl}(r)$  орбиталей 3s (красный), 3p (зеленый), 3d (синий)

Она имеет несколько важных особенностей:

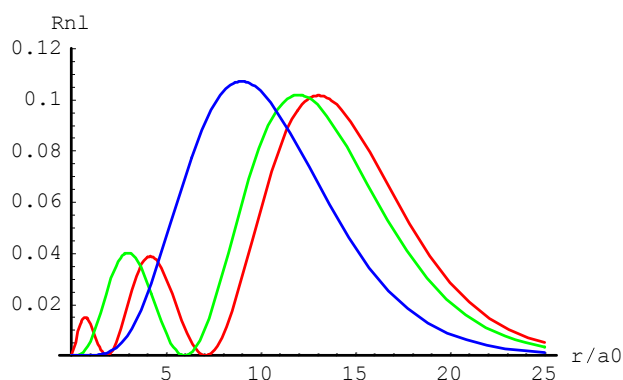
1. Число узлов  $n-l-1$
2. При любом  $n$  в центре атома (на ядре) только  $s$ -функции отличны от нуля, остальные – равны нулю.
3. Вероятность нахождения электрона в сферическом слое  $[r, r+dr]$  вокруг ядра (радиальная функция распределения):

$$p_{nl}(r) = \frac{dP}{dr} = R_{nl}^2(r)r^2$$

Графики функции распределения для различных орбиталей:



$p_{nl}(r)$  орбиталей 1s (красный), 2s (зеленый), 2p (синий)

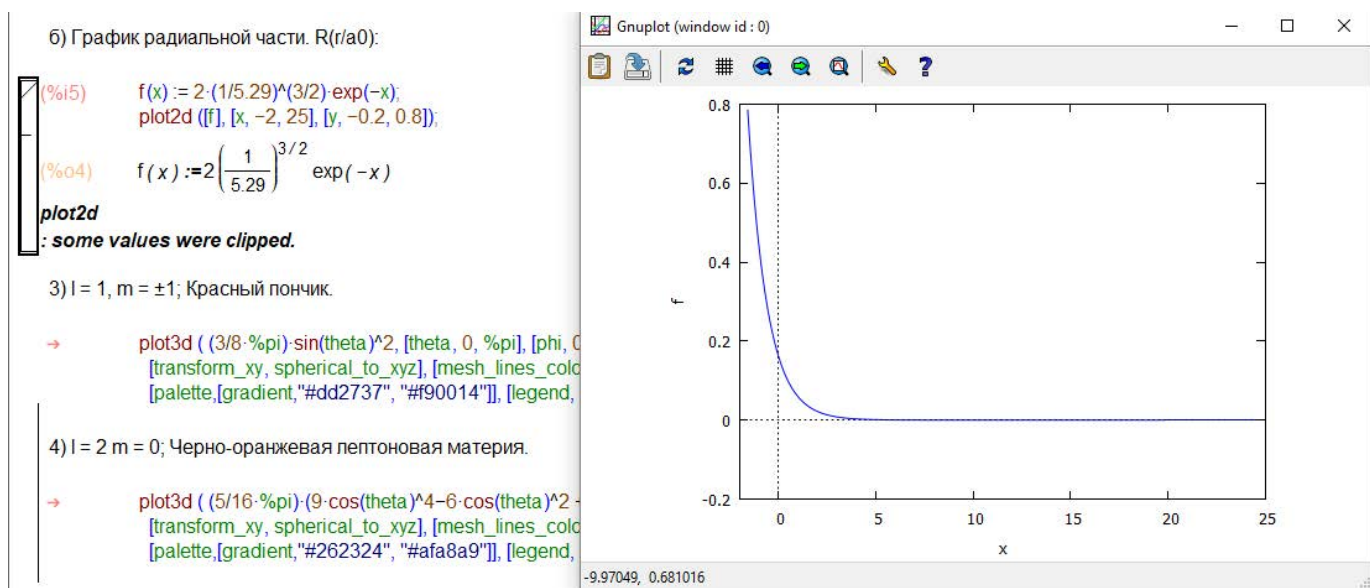


$p_{nl}(r)$  орбиталей 3s (красный), 3p (зеленый), 3d (синий)

Вероятность найти электрон на ядре равна 0, но вблизи ядра  $>0$ . Для  $s$  она выше, чем для других АО.

Чем больше  $n$ , тем больше среднее расстояние электрона от ядра.

Наличие узлов и максимумов радиальной функции создает «концентрические слои» электронной плотности в заполненных оболочках (т.е. в совокупности заполненных  $s$ -АО,  $p$ -АО,  $d$ -АО...).



## ЗАДАЧИ

### 2. МАТРИЧНАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЙ

1. Как записывается оператор в матричной форме? Что понимают под матричным элементом оператора?
2. Что представляет собой матрица оператора в собственном базисе?
3. Дайте определение эрмитовой матрицы: симметричной, положительно определенной. Почему матрица гамильтониана должна быть эрмитовой?
4. Что понимают под диагонализацией матрицы и зачем необходимо диагонализировать матрицы операторов физических величин?



132. Как можно привести матрицу оператора к диагональному виду?

133. Найдите собственные значения матрицы  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ .

134. Что такое собственный вектор матрицы? Найдите собственные вектора (задача 133).

### 3. АТОМ ВОДОРОДА

135. Почему задачу о движении электрона в атоме  $H$  удается решить точно, а для атома гелия это не возможно?

136. Запишите наиболее общий вид волновой функции, описывающий электрон в поле протона. Почему угловая часть этой функции зависит от квантовых чисел  $l$  и  $m$ ? Почему радиальная часть данной функции зависит от  $n$  и  $l$ ?

137. Найдите наиболее вероятное расстояние электрона 1S от ядра в атоме  $H$ . То же для электрона в состоянии 2S.

138. Найдите среднее расстояние 1S-электрона в атоме водорода от ядра.

139. Постройте угловую зависимость орбитали  $\Psi_{2p_x}$ .

140. Координатная часть волновой функции электрона в 2S-состоянии атома водорода имеет вид:

$$\Psi_{2s} = \Psi_{2,0,0} = b \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}};$$

где  $b$  - постоянная,  $a_0$  - радиус первой боровской орбиты. Построить:

а) график этой функции;

б) график зависимости вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра. Установить положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса боровской орбиты ( $r/a_0$ ).

141. Координатная часть волновой функции электрона в 3S-состоянии атома водорода имеет вид:

$$\Psi_{3s} = \Psi_{3,0,0} = b \left( 27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}};$$

где  $b$ -постоянная,  $a_0$  -радиус первой боровской орбиты. Построить:

а) график этой функции;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра. Установить положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса борховской орбиты ( $r/a_0$ ).

**142.** Радиальная часть волновой функции электрона атома водорода в состоянии  $2p_z$  имеет вид:

$$\Psi_{2p_z} = \Psi_{2,0,0} = b \left( \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}};$$

где  $b$  - постоянная,  $a_0$  - радиус первой борховской орбиты. Построить:

а) график этой функции;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра. Установить положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса борховской орбиты ( $r/a_0$ ).

**143.** Радиальная часть волновой функции электрона в состоянии  $3p_z$  атома водорода имеет вид:

$$\Psi_{3p_z} = \Psi_{3,1,0} = b \left( \frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}};$$

где  $b$  - постоянная,  $a_0$  - радиус первой борховской орбиты. Построить:

а) график этой функции;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра. Установить положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса борховской орбиты ( $r/a_0$ ).

**144.** Постройте зависимость вероятности нахождения электрона в состоянии  $1S$  от его расстояния  $r$  до ядра.

**145.** Постройте зависимость орбиталей  $1S$ ,  $2S$ ,  $2P_z$  от углов  $\theta$  и  $\phi$ . Что означает изображение  $1S$ -АО в виде сферы? Почему сфера для  $2S$ -АО имеет большие размеры, чем сфера, изображающая  $1S$ -АО?

**146.** Постройте угловые зависимости  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xz}$ -АО на плоскостях.

**147.** Почему полная энергия электрона в атоме водорода отрицательна? Что означала бы положительность этой энергии?

**148.** В атоме водорода уровни энергии электрона при  $n > 1$  вырождены по орбитальному квантовому числу  $l$ , а в многоэлектронных атомах это вырождение снимается. Почему?

**149.** Один из эффективных методов преобразования матриц к диагональному виду - метод вращений. Показать, что матрицу  $H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \alpha \end{bmatrix}$  можно

привести к диагональному виду поворотом плоскости системы координат на  $45^\circ$ .

**150.** Найти частоту перехода электрона в атоме водорода между уровнями  $1S \rightarrow 2P$ .

#### 4. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

**151.** Что понимают под оператором возмущений?

**152.** В каком смысле говорят о необходимости малости возмущения?

**153.** Чему равна поправка к энергии системы в первом и во втором приближениях теории возмущений?

**154.** Состояние некоторой системы описывается волновыми функциями  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ , и соответствующими собственными значениями  $E_1=1, E_2=2, E_3=3, E_4=4$ . Матричные элементы оператора возмущения равны:  $V_{11}=0,4; V_{22}=0,3; V_{33}=0,2; V_{44}=0,1; V_{12}=V_{13}=0,1; V_{23}=0,2; V_{14}=V_{24}=0$ .

Найти:

а) поправки к уровням энергии в первом и во втором приближениях теории возмущений;

б) поправки первого приближения к волновым функциям;

в) точные собственные значения возмущенной задачи;

г) нормированные волновые функции в первом приближении теории возмущений.

#### 5. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

**155.** Что понимают под химической частицей? Молекулой? Атомом? Веществом?

**156.** Чем отличается молекула от атома? Какие не известные для атома типы движений характерны для молекулы?

**157.** Что понимают в теории молекул под движением? Вращением молекулы как целого? Колебанием ядер? Движением электронов?

**158.** Запишите уравнение Шредингера для молекул и ионов:

а)  $H_2^+$ ; б)  $H_2$ ; в)  $Li_2^+$ ; д)  $Li_2$ ; е)  $B_2$ ; ф)  $N_2$ ; г)  $O_2$ ; х)  $C_6H_6$ .

**159.** Почему уравнение Шредингера для молекулы не решается точно?

**160.** Как разделить приближенно вращательное движение молекулы как целого, ее поступательное движение и остальные типы движений?

**161.** В чем физический и математический смысл адиабатического приближения?

**162.** Что понимают под адиабатическим потенциалом? Почему его называют потенциалом? Почему адиабатическим?

**163.** Оцените относительные значения электронной, колебательной и вращательной энергий молекулы.

**164.** Чем отличаются квантовые представления о молекуле от классических?

**165.** Назовите ученых, внесших существенный вклад в развитие молекулярно-кинетической теории.

**166.** Получите оператор неадиабатичности.

**167.** Пользуясь теорией возмущений, покажите малость среднего значения оператора неадиабатичности.

**168.** Уравнение Шредингера для двухъядерной молекулы с потенциалом Морзе имеет вид  $\left[ T + D_e \left( 1 + e^{-\beta x} \right)^2 \right] \Psi_v(x) = E_v \Psi_v(x)$ ;

а) начертите график потенциала Морзе;

б) выясните физический смысл постоянных  $D_e$  и  $\beta$ .

**169.** Сформулируйте теорему Яна-Теллера. Каков ее физический смысл?

**170.** На каком принципе основано действие лазера на аммиаке ( $\text{NH}_3$ )?

**171.** Сформулируйте принцип Паули. Какое специфическое свойство фермионов отражает этот принцип?

**172.** Какие микрочастицы называют фермионами?

**173.** Что такое одноэлектронное приближение?

**174.** Что называют орбиталью, спин-орбиталью, атомной орбиталью, молекулярной орбиталью?

**175.** Дайте определение спиновой функции. Перечислите свойства этой функции.

**176.** Запишите антисимметризованную волновую функцию системы трех электронов и четырех электронов.

**177.** Запишите детерминант Слэтера для системы четырех электронов.

**178.** Запишите спиновую функцию пары электронов: с антипараллельными спинами (рис. 7, а и б) и параллельными спинами (рис. 7, в).

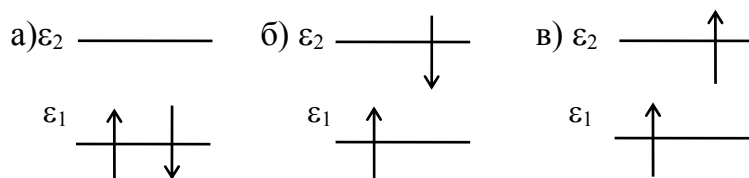


Рис. 7.

**179.** Что такое электронная конфигурация? Однократно- или двукратно-возбужденная электронная конфигурация?

**180.** Что понимают в квантовой химии под наложением конфигураций? Для чего учитывают наложение конфигураций?

**181.** Напишите волновую функцию молекулы  $H_2$  в базисе четырех однократно возбужденных конфигураций. То же для молекул  $Li$ ,  $B_2$ ,  $Li_2^+$ .

**182.** Сформулируйте теорему Бриллюэна. Напишите гамильтониан молекулы в базисе четырех однократно- и четырех двукратно- возбужденных конфигураций.

**183.** Что понимают под электронной корреляцией? Оператором электронной корреляции?

**184.** Каковы принципы нахождения многоконфигурационной волновой функции?

## 6. МЕТОД ХАРТРИ

**185.** В чем сущность метода Хартри? Запишите оператор потенциальной энергии  $i$ -го электрона в методе Хартри. Запишите его на примере первого электрона атома  $Be$ .

**186.** Запишите уравнение Шредингера для молекулы  $Li_2$  в приближении Хартри (а также  $Be_2$ ,  $Be_2^+$ ,  $B_2^+$ ,  $Be_2$ ).

**187.** Почему уравнение Хартри является нелинейным? Проверьте, является ли оператор Гамильтона, записанный в приближении Хартри, линейным?

**188.** В чем смысл метода самосогласованного поля? Что понимается под самосогласованным полем? Самосогласованной орбиталью?

**189.** Являются ли самосогласованные поля одинаковыми для каждого из электронов электронной оболочки химической частицы? Объясните, почему.

**190.** Будет ли полная электронная энергия в методе Хартри равна сумме энергий, занятых орбиталей? Почему?

**191.** Покажите, что при суммировании энергии одноэлектронных орбиталей отталкивание электронов учитывается дважды и для определения полной энергии электронов необходимо из  $2\sum E_i$  вычесть энергию отталкивания.

**192.** В чем достоинства и недостатки метода Хартри?



## 7. МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА

**193.** Какое основное отличие заложено в метод Хартри-Фока по сравнению с методом Хартри?

**194.** Запишите выражение для среднего значения энергии молекулы по методу Хартри-Фока и сравните его с аналогичным выражением в методе Хартри. Чем отличаются эти выражения и почему?

**195.** Что такое энергия остова молекулы в методе Хартри-Фока?

**196.** Запишите выражение энергии остова для молекулы  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2^+$ ,  $\text{B}_2$  в методе Хартри-Фока.

**197.** Пусть  $\Phi$  - детерминант Слэтера для молекулы. Воспользуйтесь теоремой о разложении детерминанта по столбцам и покажите, что энергия остова  $\langle E^c \rangle = 2 \sum_{k=1}^{\text{зан}} \int \psi_k^*(1) \hat{H}^c \psi_k(1) dV_1$ , где  $\psi_k(1)$  - орбитали химической частицы,  $k=1, 2, \dots$ , занятая последняя.

**198.** Пусть  $\Phi$  - детерминант Слэтера для замкнутой оболочки химической частицы. Пользуясь теоремой Лапласа о разложении детерминанта по определителям второго порядка, покажите, что энергия отталкивания электронов  $\langle U \rangle$  определяется выражением:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} e^2 \sum_{k,l} \left[ \int \varphi_k^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l^2(2) dV_1 dV_2 - \int \varphi_k(1) \varphi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(2) \varphi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \right],$$

где  $d\tau = dV d\sigma$ , а  $\varphi$  - спин-орбитали.

**199.** Перейдите в выражении  $\langle U \rangle$  из задачи 198 от спин-орбиталей к орбиталям для случая замкнутой электронной оболочки. Объясните, почему обменное кулоновское взаимодействие характерно только для электронов с параллельными спинами.

**200.** Покажите, что унитарные преобразования МО оставляют детерминант Слэтера неизменным.

**201.** Запишите уравнение Шредингера для молекулы  $\text{Li}_2(\text{Be}_2, \text{Li}_2^+, \text{B}_2^+, \text{B}_2)$  в приближении Хартри-Фока с одним детерминантом Слэтера.

**202.** Почему уравнение Хартри-Фока является нелинейным? Проверьте, являются ли линейными кулоновский и обменный операторы?

**203.** Что такое сомосогласованное поле в методе Хартри-Фока? А сомосогласованная орбиталь?

**204.** Что такое хартри-фоковский предел? От чего зависит энергия хартри-фоковского предела? Почему энергия хартри-фоковского предела отличается от точной энергии химической частицы?

**205.** В чем неудобства, недостатки и достоинства метода Хартри-Фока?

**206.** Являются ли согласованные поля одинаковыми для каждого электрона в методе Хартри-Фока? Докажите Ваше утверждение.

207. Что такое Ферми-дырка? Учитывает ли корреляцию метод Хартри-Фока? Какую?

208. Запишите уравнение Хартри-Фока для  $\text{Li}_2^+$ , молекулы, у которой открытая электронная оболочка. Будут ли одинаковыми эти уравнения в зависимости от распределения электронов по орбиталям и их спинового распределения и почему?

## 8. ПРИБЛИЖЕНИЕ ХЮККЕЛЯ

209. В чем основные идеи приближения Хюккеля? Как представляется в этом приближении волновая функция?

210. Является ли эффективный потенциал приближения Хюккеля одинаковым для каждого из электронов химической частицы?

211. Запишите выражение для энергии электронов молекулы в приближении Хюккеля. Чем отличается это выражение от аналогичного выражения в методе Хартри? А в методе Хартри-Фока?

212. В чем достоинства и недостатки в методе Хюккеля?

213. Зачем потребовалось ввести эффективный потенциал в приближении Хюккеля?

214. Запишите выражение для энергии молекулы  $\text{Li}_2(\text{B}_2^+, \text{B}_2, \text{Li}_2^+)$  в приближении Хюккеля.

215. Запишите уравнение Хюккеля для молекул  $\text{N}_2(\text{C}_2^+, \text{C}_2, \text{O}_2)$ .

216. Попробуйте выяснить и интерпретировать смысл эффективного потенциала в приближении Хюккеля и его отличие от потенциала сомосогласованного поля Хартри?

## 9. МЕТОД МО ЛКБФ. МЕТОД РУТАНА

217. В чем состоит основная идея метода Рутана?

218. Почему представление молекулярной орбитали в виде линейной комбинации базисных функций называют приближением МО ЛКБФ?

219. Какие требования метод Рутана предъявляет к функциям базиса? Приведите примеры возможных базисных наборов.

220. Представьте МО метода Хартри-Фока в матричной форме в некотором базисе и перейдите от уравнения Хартри-Фока к уравнению Рутана в матричной форме:  $\text{FC}=\text{SC}\epsilon$ .

221. При каком выборе базиса получается матричное уравнение Рутана (задание 220) с матрицей интегралов перекрывания? Что такое интеграл перекрывания базисных функций?

222. Запишите матричный элемент  $F_{\mu\nu}$  оператора энергии в базисе АО  $\{x\}$  в методе Рутана.

223. Почему уравнение Рутана является нелинейным?

224. Запишите общий вид элементов матриц оператора энергии, интегралов перекрывания, энергии в методе Рутана. Каков порядок этих матриц? От чего он зависит? Каковы условия, необходимые для вычисления указанных матриц?

225. Запишите уравнение Рутана в матричной форме для  $Li_2$ .

226. Какой минимальный порядок будут иметь матрицы уравнения Рутана для молекулы  $O_2$ ?  $C_2H_2$ ?  $C_6H_6$ ?

227. Каковы проблемы, возникающие при решении уравнения Рутана? Пусть число базисных орбиталей -  $n$ . Оцените число интегралов, которые нужно вычислить для задания матриц уравнения Рутана. Как изменится это число с ростом  $n$ ? Оцените число молекулярных интегралов в молекуле  $O_2$ .

228. Как в методе Рутана можно достигнуть хартри-фоковского предела? Реально ли это практически? Почему?

229. Покажите, какие преобразования надо совершить с матрицей  $F$ , чтобы получить матрицу  $\epsilon$ ?

230. Получите выражение для энергии молекулярной орбитали в методе Рутана. Запишите это выражение для МО  $\psi_1$  в молекуле  $Li_2$ .

231. Почему теорема Купмана приближена? Почему можно утверждать, что теорема Купмана справедлива в первом приближении теории возмущений?

232. Какие экспериментальные возможности существуют для проверки теоремы Купмана?

233. Каковы основные особенности орбитали Слэтера? Чем слэтеровская орбиталь отличается от водородоподобных орбиталей?

234. Начертите график зависимости  $2S$ -АО слэтеровского типа от  $r$ , а также  $dW(r)$  - вероятности найти электрон в слое толщиной  $r, r+dr$  от  $r$ .

235. Как определяются константы экранирования ядра для АО- Слэтера?

236. Каковы достоинства и недостатки АО-Слэтера?

237. Каковы преимущества и недостатки орбиталей гаусового типа перед слэтеровскими АО?

## 10. ТЕОРИЯ ДВУХЪЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

**238.** Используя минимальный базис 1S-АО, покажите на основе вариационной теоремы, что в ионе  $H_2^+$  возникает вместо  $E_{1s}$  атома водорода два уровня ( $E_g, E_u$ ), из которых  $E_g < E_{1s}$ , а  $E_u > E_{1s}$ .

**239.** Найдите МО  $\Psi_g, \Psi_u$  иона  $H_2^+$  и нормируйте их.

**240.** Пользуясь тем, что  $\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} e^{-r_a}; \chi_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} e^{-r_b}$ , постройте

зависимость  $\Psi_g(R), \Psi_u(R)$ . Покажите, что в точке  $R/2$   $\Psi_u(R)$  имеет узел, а  $\Psi_g(R)$  узлов не имеет.

**241.** Найдите связь между координатами  $X, Y, Z$  декартовой системы, начало которой расположено на середине межъядерного расстояния двухъядерной молекулы, а ось  $OZ$  направлена вдоль линии ядер, и координатами  $\mu, \nu, \varphi$  эллиптической системы, в фокусах которой расположены эти ядра, если  $\mu = (r_a + r_b) / R; \nu = (r_a - r_b) / R; \operatorname{tg} \varphi = y / x$ . Найдите области изменения координат  $\mu, \nu, \varphi$ .

**242.** Найдите коэффициенты  $h_\mu, h_\nu, h_\varphi$  для эллиптической системы координат, если

$$X = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \varphi; Y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \varphi; Z = \frac{R\mu\nu}{2}.$$

**243.** Найдите коэффициенты Ламэ ( $h_{q_i}$ ) в цилиндрической системе координат, ось  $OZ$  которой направлена вдоль линии, соединяющей ядра в двухъядерной молекуле, а начало координат находится на ядре  $a$ :

$$x = r \cos \varphi; y = r \sin \varphi; z' = z.$$

**244.** Найдите элемент объема в эллиптической системе координат:

$$dV = h_\mu h_\nu h_\varphi d\mu d\nu d\varphi.$$

**245.** Найдите элемент объема в цилиндрической системе координат:

$$dV = h_r h_z h_\varphi dr dz d\varphi.$$

**246.** Найдите элемент объема в сферической системе координат:

$$dV = h_r h_\theta h_\varphi dr d\theta d\varphi.$$

**247.** Получите выражение для оператора Лапласа в сферической системе координат.

**248.** Получите выражение для оператора Лапласа в цилиндрической системе координат.

**249.** Получите выражение для оператора  $\hat{M}_z$  в сферической системе координат.

**250.** Получите выражение для оператора  $\hat{M}_z$  в цилиндрической системе координат.

**251.** Получите выражение для гамильтониана иона  $H_2^+$  в цилиндрической системе координат, начало которой помещено в одно из ядер.

**252.** Покажите, что в двухъядерной молекуле  $[\hat{H}, \hat{M}_z] = 0$ , т.е. гамильтониан коммутирует с оператором проекции углового момента на ось OZ.

**253.** Найдите собственные значения оператора  $\hat{M}_z$  в ионе  $H_2^+$ . Покажите, что состояние электрона в ионе  $H_2^+$  можно классифицировать по осевому квантовому числу, определяющему проекцию углового момента электрона  $M_z = \hbar\lambda$ ,  $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

**254.** Покажите, что в кулоновском приближении МО могут быть всегда выбраны в действительной форме.

**255.** Покажите, что МО гомоядерных двухатомных молекул можно классифицировать на четные ( $\Psi_g$ ) и нечетные ( $\Psi_u$ ).

**256.** Покажите, что в двухъядерной молекуле состояние электрона с осевым квантовым числом  $\lambda \neq 0$  двукратно вырождено.

**257.** Покажите, что если гамильтониан молекулы действителен, волновые функции (и в частности  $\pi$ -МО) можно выбрать действительными.

**258.** Покажите, что если молекула обладает симметрией, то состояния ее в общем случае вырождены.

**259.** Построить угловую зависимость  $\sigma, \pi$ -орбиталей в плоскости  $Z = \text{const}$ .

**260.** Построить угловую зависимость  $\delta$ -орбиталей в плоскости  $Z=0$ , преобразовав их предварительно к действительной форме.

**261.** Покажите, что “разрыхляющая” МО “разрыхляет” электронное состояние сильнее, чем “связывающая” МО “связывает”.

**262.** Проанализируйте, какие из МО  $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g, \delta_u$  относятся к связывающим, а какие к антисвязывающим. Обобщите полученный результат.

**263.** Пользуясь угловыми зависимостями АО, построить качественно вид  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО вдоль OZ.

**264.** Покажите на примере двухъядерной молекулы, что можно выбрать приближенную модель состояний электронов, из которой следует, что внутренние электроны существенно не влияют на энергию связи в молекуле, а связь эта обусловлена валентными электронами атомов.

**265.** Найти электронные конфигурации двухъядерных молекул  $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2$ , а также ионов  $O_2^+, N_2^+, N_2^-, O_2^-$ .



**266.** Вычислить интеграл перекрытия между  $1S_a$ - и  $1S_b$ -АО в ионе  $H_2^+$  при  $R = \text{const}$ . Вычисления выполнить в эллиптической системе координат:

$$\chi_{1s_a} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_a / a_0); \quad \chi_{1s_b} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_b / a_0).$$

**267.** Вычислить в эллиптической системе координат интеграл притяжения электрона:

$$\int (\chi_a^2 / r_b) dV, \quad \text{где } \chi_a = \left( \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \right) \cdot \exp(-r / a_0).$$

Исследовать поведение полученного интеграла на малых и больших расстояниях  $R$  между ядрами.

**268.** Найти интеграл притяжения к ядрам  $\int [(\chi_a \chi_b) / r_b] dV$  и исследовать его как функцию от  $R$ , если  $\chi_{a(b)} = \left( \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \right) \exp(-r_{a(b)} / a_0)$ .

**269.** Как возвести матрицу  $S$  в степень  $1/2$ ? Найти симметрично ортогонализированные МО в ионе  $H_2^+$  с помощью матрицы  $S^{-1/2}$ .

**270.** Показать, что  $p$ -АО преобразуется как соответствующие компоненты радиус-вектора при преобразованиях координат.

**271.** Показать, что  $S$ -АО инвариантны относительно поворотов декартовой системы координат.

**272.** Показать, используя симметрию  $p\sigma$ ,  $p\pi$ , что интегралы типа  $\langle p\sigma p\pi | s p\pi \rangle \neq 0$ ,  $\langle p\sigma p\pi | p\sigma s \rangle = 0$ .

**273.** Найти среднее значение кинетической энергии электрона в базисе  $1S$ -АО в молекуле  $H_2^+$ .

**274.** Объясните, почему у молекулы  $Li_2$  длина связи примерно в 4 раза больше длины связи  $H_2$ , а соответствующая энергия связи в 4 раза меньше.

**275.** Функцией каких координат является интеграл  $\int (e^2 / r_{12}) |\psi_i(r_1)|^2 dV_1$ ?

**276.** Напишите Фортран-программу вычисления интеграла перекрытия  $S = \int \chi_{1s_a} \cdot \chi_{1s_b} dV$  как функции от  $R$ , вычислите его и постройте график  $S = S(R)$ .

**277.** Напишите Фортран-программу вычисления интеграла задачи 267 как функции от  $R$  и постройте график этой зависимости от  $R$ . Сравните этот график с графиком функции  $f(R) = e^2 / R$ .

**278.** Напишите Фортран-программу вычисления интеграла задачи 268 как функции от  $R$  и постройте график этой зависимости от  $R$ . Сравните

этот график с графиком из задачи 277. Сделайте вывод о причинах понижения энергии электрона в ионе  $\text{H}_2^+$  по сравнению с атомом  $\text{H}$ .

## 11. $\pi$ -ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

**279.** Что понимают под  $\pi$ -МО многоядерных молекул? Для молекул какого строения имеет смысл введение  $\pi$ -МО?

**280.** Показать, что  $\pi$ -МО планарных молекул антисимметричны относительно отражения в плоскости молекул.

**281.** Показать, что для планарных молекул матрица эффективного гамильтониана  $F$  может быть представлена в блочном виде:  $F = \begin{pmatrix} F_\sigma & 0 \\ 0 & F_\pi \end{pmatrix}$ ,

где элементы матриц нулевых блоков имеют вид:  $F_{\sigma\pi} = \int \psi_\sigma \hat{F} \psi_\pi dV = 0$ .

**282.** Для какого типа задач эффективно использование  $\pi$ -электронного приближения?

**283.** Почему  $\pi$ -МО многоядерных молекул, как правило, сильно делокализованы. Что означает делокализация  $\pi$ -МО?

## 12. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

**284.** Что понимают под гибридизацией АО?

**285.** Для чего введено представление о гибридизации АО?

**286.** Покажите, что коэффициенты  $a_i, b_i, c_i, d_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) перед АО в гибридных орбиталях удовлетворяют условиям нормировки (1) и ортогональности (2):

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1 \dots, \quad (1)$$

$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0 \dots \quad (2)$$

**287.** Что понимают под направлением гибридной орбитали?

**288.** Найдите коэффициенты  $a_1, b_1, c_1, d_1$  гибридной орбитали  $SP_3^{(1)}$ , направленной вдоль оси  $Ox$ .

**289.** Найдите коэффициенты  $a_2, b_2, c_2, d_2$  гибридной орбитали  $SP_3^{(2)}$ , направленной в плоскости  $XZ$ . Покажите, что угол между направлениями  $SP_3^{(1)}$  и  $SP_3^{(2)}$  орбиталей равен  $109^\circ 28'$ .

**290.** Пользуясь условиями нормировки и ортогональности гибридных  $SP_2$ -орбиталей, найдите коэффициенты  $a_i, b_i, c_i$  перед АО для случая, когда гибридная  $SP_2^{(1)}$ -орбиталь направлена вдоль оси ОХ.

**291.** Пользуясь условиями ортонормированности для гибридных  $SP$ -орбиталей, найдите коэффициенты  $a_i, b_i (i = 1, 2)$  перед АО для случая, когда гибридная  $SP^{(1)}$ -орбиталь направлена вдоль оси ОХ.

**292.** Покажите, что  $SP_2$ -гибридные орбитали образуют угол  $120^\circ$  между направлениями их максимумов.

**293.** Покажите, что  $SP_3$ -гибридная орбиталь вытянута вдоль направления связи сильнее чем  $S$ - и  $P$ -АО.

**294.** Чем базис гибридных орбиталей в методе МО ЛКАО Рутана привлекательнее, чем базис чистых АО, и чем он неудобен?

**295.** Почему в реальных молекулах направления связей не совпадают с направлениями гибридных  $SP_2$ -,  $SP_3$ -орбиталей?