

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 15.05.2017 10:09:08
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e945df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
Оксана Геннадьевна Локтионова
« 15 » _____ 2017 г.



КОМПЬЮТЕРНАЯ 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

Рецензент

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

Компьютерная 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. 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, π -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 3398.
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.

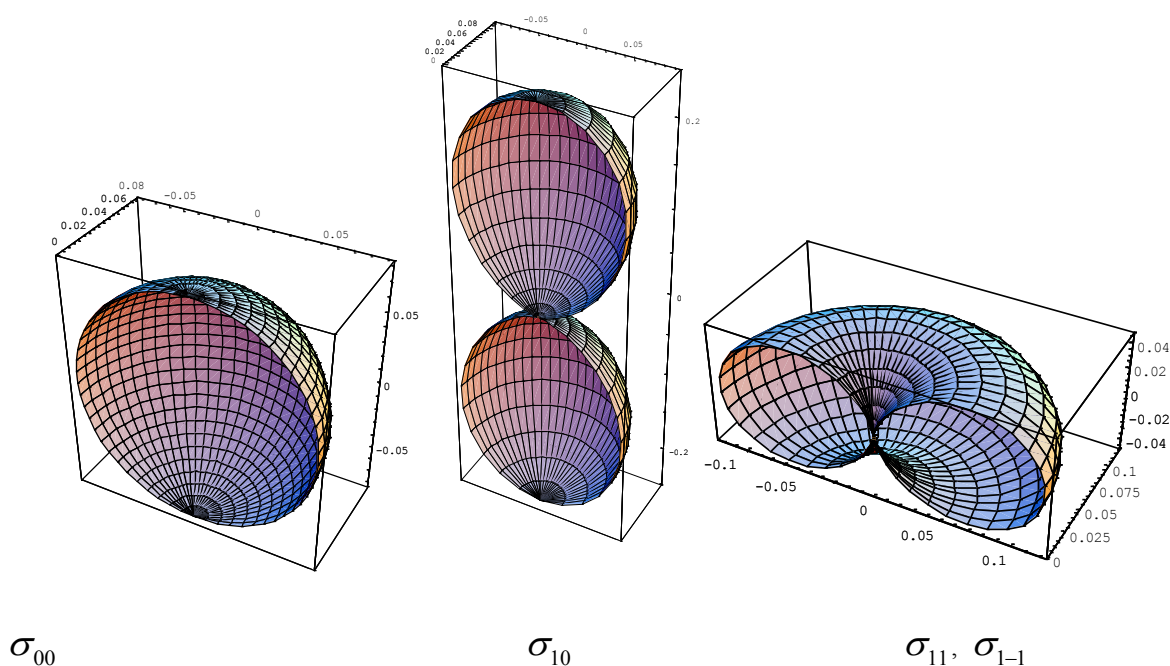
По определению ВФ, вероятность нахождения электрона в элементе объема dV :

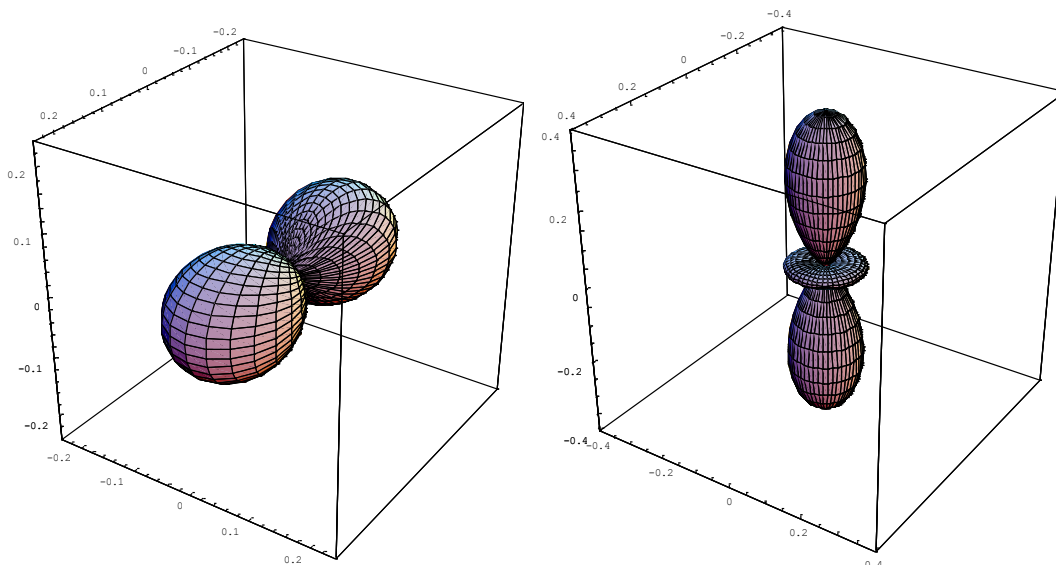
$$dP_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^*(\theta, \varphi)Y_{lm}(\theta, \varphi)dV$$

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 (θ, φ) .





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.

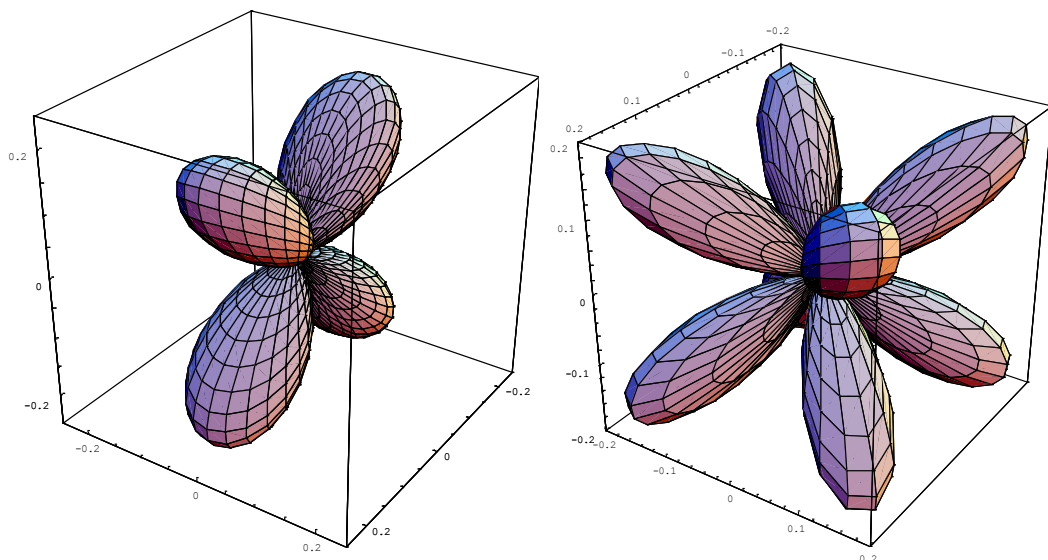
В действительных АО угловую часть, зависящую от сферических координат, можно представить в виде произведения (или полинома) декартовых координат, например для $n, l, m = 3, 2, 1$ и $3, 2, -1$:

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

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

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 $y_{11}=p_x, y_{20}=d_{z^2}, y_{21}=d_{xz}, y_{32}=f_{xyz}$:



Примечание: Аналогичные изображения для произвольных u_{lm} могут быть получены с помощью простой программы в системе x axi a

1) $l = 0, m = 0$; Зеленый шар.

```
(%i2) plot3d ((1/4-%pi), [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
[palette.[gradient,"#33a328", "#a7ea81"]], [legend, false])$
```

2) $l = 1, m = 0$;
а) Гамма-орбиталь.

```
→ plot3d ((3/4-%pi) cos(theta)^2, [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
[palette.[gradient,"#d639ce", "#d48cf8"]], [legend, false])$
```

б) График радиальной части. $R(r/a_0)$:

```
→ f(x) := 2 * (1/5.29)^(3/2) * exp(-x);
plot2d ([f], [x, -2, 25], [y, -0.2, 0.8]);
```

(%o1) $f(x) := 2 \left(\frac{1}{5.29} \right)^{3/2} \exp(-x)$

plot2d: some values were clipped.

```
(%o2) [C:/Users/Asus/AppData/Local/Temp/maxout14564.gnuplot]
```

3) $l = 1, m = \pm 1$; Красный пончик.

```
→ plot3d ((3/8-%pi) sin(theta)^2, [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
[palette.[gradient,"#dd2737", "#f90014"]], [legend, false])$
```

4) $l = 2, m = 0$; Черно-оранжевая лептоновая материя.

```
→ plot3d ((5/16-%pi) (9*cos(theta)^4 - 6*cos(theta)^2 + 1), [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
```

2) $l = 1, m = 0$;
а) Гамма-орбиталь.

```
(%i3) plot3d ((3/4-%pi) cos(theta)^2, [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
[palette.[gradient,"#d639ce", "#d48cf8"]], [legend, false])$
```

б) График радиальной части. $R(r/a_0)$:

```
→ f(x) := 2 * (1/5.29)^(3/2) * exp(-x);
plot2d ([f], [x, -2, 25], [y, -0.2, 0.8]);
```

(%o1) $f(x) := 2 \left(\frac{1}{5.29} \right)^{3/2} \exp(-x)$

plot2d: some values were clipped.

```
(%o2) [C:/Users/Asus/AppData/Local/Temp/maxout14564.gnuplot]
```

3) $l = 1, m = \pm 1$; Красный пончик.

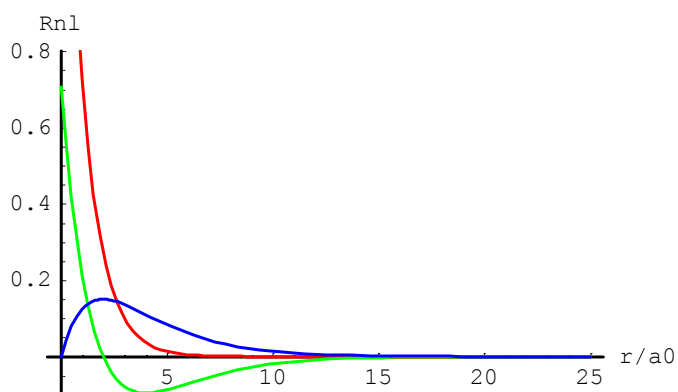
```
→ plot3d ((3/8-%pi) sin(theta)^2, [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
[palette.[gradient,"#dd2737", "#f90014"]], [legend, false])$
```

4) $l = 2, m = 0$; Черно-оранжевая лептоновая материя.

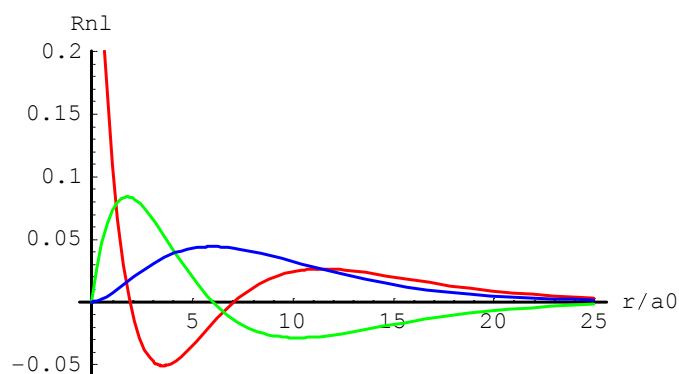
```
(%i7) plot3d ((5/16-%pi) (9*cos(theta)^4 - 6*cos(theta)^2 + 1), [theta, 0, %pi], [phi, 0, 2-%pi], same_xyz,
[transform_xy, spherical_to_xyz], [mesh_lines_color,blue],
[palette.[gradient,"#262324", "#afa8a9"]], [legend, false])$
```

Радиальная часть АО

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



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



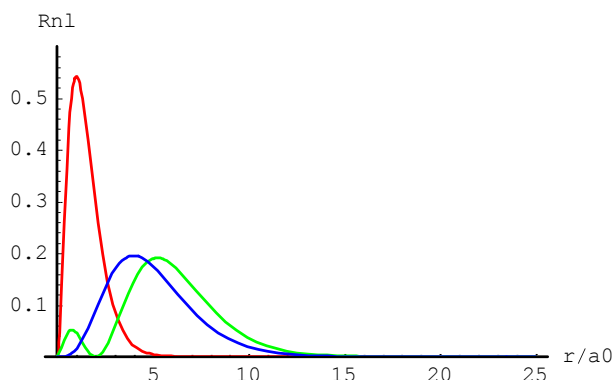
$R_{nl}(r)$ орбиталей 3s (красный), 3p (зеленый), 3d (синий)

Она имеет несколько важных особенностей:

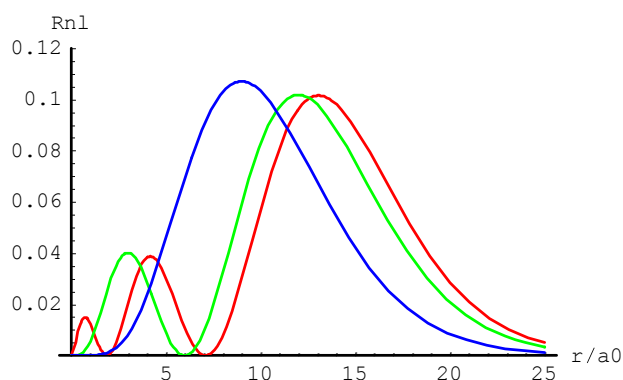
1. Число узлов $n-l-1$
2. При любом n в центре атома (на ядре) только s -функции отличны от нуля, остальные – равны нулю.
3. Вероятность нахождения электрона в сферическом слое $[r, r+dr]$ вокруг ядра (радиальная функция распределения):

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

Графики функции распределения для различных орбиталей:



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

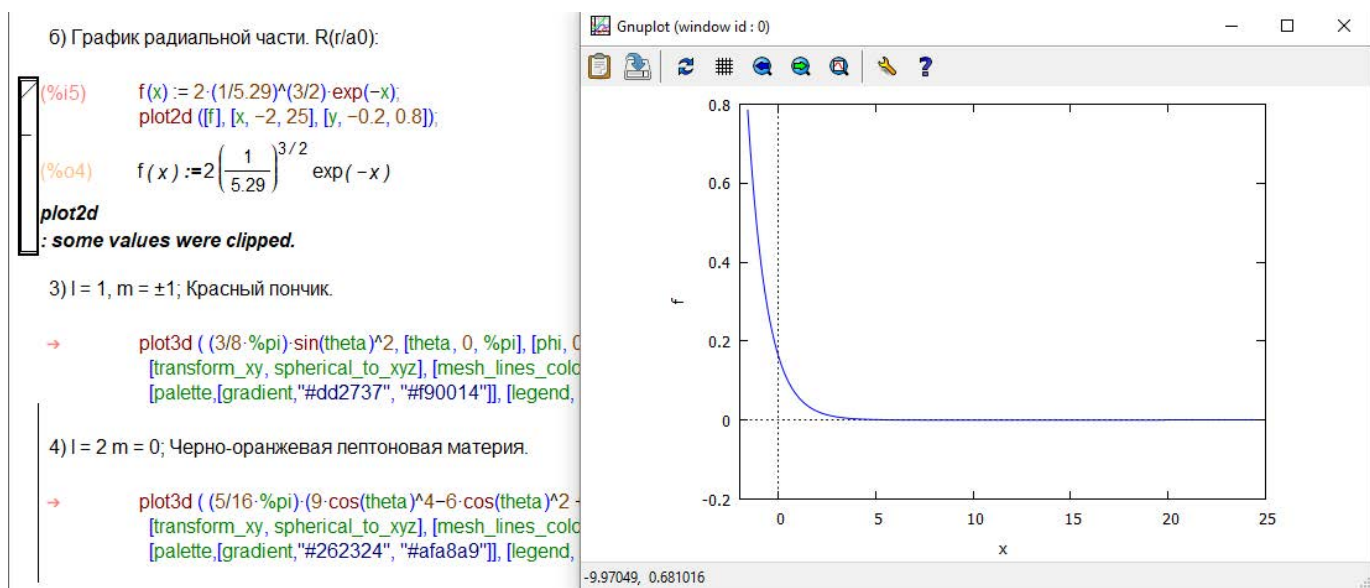


$p_{nl}(r)$ орбиталей 3s (красный), 3p (зеленый), 3d (синий)

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 Ψ_{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 θ и ϕ . 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° .

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 β .

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

170. На каком принципе основано действие лазера на аммиаке (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).

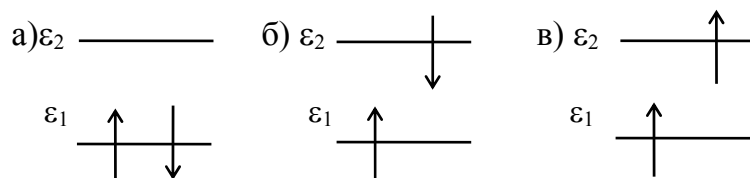


Рис. 7.

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 Li_2 , Be_2^+ , B_2 в методе Хартри-Фока.

197. Пусть Φ - 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 Φ - 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 φ - 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 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 ϵ ?

230. Получите выражение для энергии молекулярной орбитали в методе Рутана. Запишите это выражение для МО ψ_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 Ψ_g, Ψ_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 μ, ν, φ 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 μ, ν, φ .

242. Найдите коэффициенты h_μ, h_ν, h_φ 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 (Ψ_g) и нечетные (Ψ_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 π -МО) можно выбрать действительными.

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

259. Построить угловую зависимость σ, π -орбиталей в плоскости $Z = \text{const}$.

260. Построить угловую зависимость δ -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 σ - и π -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 перекрывания 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 перекрывания $S = \int \chi_{1s_a} \cdot \chi_{1s_b} dV$ 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 H_2^+ по сравнению с атомом H .

11. π -ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

279. Что понимают под π -МО многоядерных молекул? Для молекул какого строения имеет смысл введение π -МО?

280. Показать, что π -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 π -электронного приближения?

283. Почему π -МО многоядерных молекул, как правило, сильно делокализованы. Что означает делокализация π -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° 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?