

Задачи по курсу квантовая химия и строение молекул

1) Определите величину дипольного момента перехода электрона между слэтеровскими орбиталями $2p_z$ и $2s$ атома кислорода.

Указание: Оператор дипольного момента перехода $\mu_z = -e r \cos \theta$

2) Для молекулы аллила ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$), используя метод МО Хюккеля, рассчитать энергии и молекулярные орбитали и определить, какая структура энергетически наиболее выгодна – радикал, анион или катион. Рассчитать π -электронные плотности на атомах углерода и порядки связей между всеми атомами углерода.

3) Чему равно расстояние от неподеленной электронной пары до ядра атома азота в молекуле аммиака NH_3 , если гибридная орбиталь неподеленной пары записана в виде

$$\Psi_{hybr} = \frac{1}{2} [(2s) + \sqrt{3}(2p_z)], \text{ где } 2s \text{ и } 2p_z \text{ - слэтеровские орбитали атома азота.}$$

4) Ортогонализируйте (по Шмидту) слэтеровские орбитали $1s$ и $2s$ в атоме лития.

5) Для расчета одноэлектронного двухатомного иона из одинаковых атомов методом МО ЛКАО в качестве пробной функции взята $\Psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$.

Найдено, что $H_{aa} = H_{bb} = -2$ а.е., $H_{ab} = -1$ а.е., $S_{ab} = 1/4$. Вычислите с этой функцией электронную энергию основного состояния данного иона и определите вид приближенной ЛКАО функции.

6) Определите величину дипольного момента перехода электрона между слэтеровскими орбиталями $2p_z$ и $2s$ атома углерода. (Оператор дипольного момента перехода $\mu_z = -e z = -e r \cos \theta$)

7) Чему равно расстояние от неподеленной электронной пары до ядра атома фосфора в молекуле фосфина PH_3 , если гибридная орбиталь неподеленной пары записана в виде

$$\Psi_{hybr} = \frac{1}{2} [(2s) + \sqrt{3}(2p_z)], \text{ где } 3s \text{ и } 3p_z \text{ - слэтеровские орбитали атома фосфора.}$$

8) Используя вариационный метод и взяв пробную функцию в виде

$\Psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$, где $\varphi_a = \pi^{-1/2} e^{-ra}$ и $\varphi_b = \pi^{-1/2} e^{-rb}$, найдите выражения для приближенных волновых функций и энергии основного ($E_{\text{осн}}$) и первого возбужденного ($E_{\text{возб}}$) состояний иона H_2^+ . Вычислите $E_{\text{осн}}$ и $E_{\text{возб}}$, а также энергию диссоциации D_e при условии $R = 2$ а.е., $H_{aa} = -0.472$ а.е., $H_{ab} = -0.406$ а.е., $S_{ab} = 0.586$.

9) Ортогонализируйте (по Шмидту) слэтеровские орбитали $1s$ и $2s$ в атоме углерода.

10) Проверьте ортогональность слэтеровских орбиталей $1s$ и $2s$ в атоме лития

$$\Psi_{1s} = 2.5e^{-2.7R}$$

$$\Psi_{2s} = 0.111Re^{-0.65R}$$

$$R = r / a_0$$

11) Для молекулы PH_3 записать вид молекулярных орбиталей, используя теорию групп. Нарисовать качественную картину молекулярных орбиталей.

Указание: Сначала получить групповые орбитали для атомов водорода, а затем образовать линейные комбинации с атомными орбиталями «центрального» атома - фосфора.

12) Определите величину дипольного момента перехода электрона между слэтеровскими орбиталями $2p_z$ и $2s$ атома углерода.

Указание: Оператор дипольного момента перехода $\mu_{z} = -e r \cos \theta$

13) Определите величину дипольного момента перехода электрона между слэтеровскими орбиталями $2p_z$ и $2s$ атома азота.

Указание: Оператор дипольного момента перехода $\mu_{z} = -e r \cos \theta$

14) Чему равно расстояние от неподеленной электронной пары до ядра атома азота в молекуле NH_3 , если гибридная орбиталь неподеленной пары атома азота записана в виде

$\Psi_{hybr} = \frac{1}{2} [(2s) + \sqrt{3}(2p_z)]$, где $2s$ и $2p_z$ - слэтеровские орбитали атома азота.

15) Для циклопропенильной системы, используя метод МО Хюккеля, рассчитать энергии и молекулярные орбитали. Рассчитать π -электронные плотности на атомах углерода и порядки связей между всеми атомами углерода.

16) Ортогонализируйте (по Шмидту) слэтеровские орбитали $1s$ и $2s$ в атоме углерода.

17) Ортогонализируйте (по Шмидту) слэтеровские орбитали $3s$ и $3p$ в атоме фосфора.

18) Определите величину дипольного момента перехода электрона между слэтеровскими орбиталями $2p_z$ и $2s$ атома азота.

Указание: Оператор дипольного момента перехода $\mu_{z} = -e r \cos \theta$

19) Рассчитать интеграл перекрывания между $2s$ атомными орбиталями двух атомов углерода в связи C-C. Длина связи C-C равна 1.54 Å.

20) Рассчитать интеграл перекрывания между $2s$ атомной орбиталью атома C и $2s$ атомной орбиталью атома кислорода в связи C - O. Длина связи равна 1.40 Å.

21) Рассчитать интеграл перекрывания между $3s$ атомной орбиталью атома фосфора и $1s$ - орбиталью атома водорода в связи P-H. Длина связи P-H равна 1.40 Å.

22) Для молекулы NH_3 записать вид молекулярных орбиталей, используя теорию групп. Нарисовать качественную картину молекулярных орбиталей.

Указание: Сначала получить групповые орбитали для атомов водорода, а затем образовать линейные комбинации с атомными орбиталями «центрального» атома - азота.

23) Используя метод Хюккеля, рассчитать волновые функции и энергии аниона, катиона и радикала для аллильной системы $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$.

24) Используя метод Хюккеля, определить, какая конфигурация из трех атомов водорода – линейная ($\text{H}_1 - \text{H}_2 - \text{H}_3$) или треугольная будет наиболее стабильной для молекул H_3 , H_3^- или H_3^+ .

25) Волновые функции для π -электронной системы этиленамина $\text{CH}_2=\text{CH-NH}_2$ имеют вид

$$\psi_1 = 0.2737 \pi_1 + 0.6151 \pi_2 + 0.7394 \pi_3$$

$$\psi_2 = 0.8285 \pi_1 + 0.2398 \pi_2 - 0.5061 \pi_3$$

$$\psi_3 = 0.4886 \pi_1 - 0.7511 \pi_2 + 0.444 \pi_3$$

Вычислите π -электронную плотность и порядки связей для основного и возбужденного состояний молекулы.

Указание: Обратите внимание на то, что атом азота вносит в π -систему два электрона.

26. Используя метод МО Хюккеля, рассчитать энергии, молекулярные орбитали и заряды на атомах молекулы бутадиена в цис-конформации.