

Задачи для студентов по курсу «Квантовая механика молекул»

1. Рассчитать, используя метод МО Хюккеля энергии и молекулярные орбитали молекулы бутадиена в цис-конформации.
2. Для основного состояния молекулы водорода H_2 записать вековое уравнение, записать выражения для всех матричных элементов и решить все необходимые интегралы.
3. Для молекулы NH_3 записать вид молекулярных орбиталей, используя теорию групп
(Сначала получить групповые орбитали для атомов водорода, а затем образовать линейные комбинации с атомными орбиталями «центрального» атома - азота). Нарисовать качественную картину молекулярных орбиталей.
4. Для молекулы PH_3 записать вид молекулярных орбиталей, используя теорию групп. (Сначала получить групповые орбитали для атомов водорода, а затем образовать линейные комбинации с атомными орбиталями «центрального» атома - фосфора). Нарисовать качественную картину молекулярных орбиталей.
5. Для молекулы аллила ($CH_2-CH-CH_2$), используя метод МО Хюккеля, рассчитать энергии и молекулярные орбитали и определить, какая структура наиболее энергетически выгодна – радикал, анион или катион. Рассчитать π -электронные плотности на атомах углерода и порядки связей между всеми атомами углерода.
6. Для молекулы формальдегида $H_2C=O$, используя теоретико-групповой анализ (группа симметрии C_{2v}), классифицировать молекулярные орбитали по симметрии (рассматривая отдельно сигма- и пи-связи). Упростить вековое уравнение. Построить качественную картину молекулярных орбиталей. (Вспомнить молекулу воды). Рассмотреть правила отбора для электрических дипольных переходов из основного состояния симметрии A_1 в возбужденные состояния.

7. Для плоскоквадратного комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (точечная группа симметрии D_{4h}) определить, к каким неприводимым представлениям относятся атомные орбитали центрального атома платины. Построить молекулярные орбитали для комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, комбинируя атомные орбитали центрального атома платины с групповыми орбиталями, построенными из p_v -орбиталей атомов хлора. (орбитали p_v расположены параллельно оси z , перпендикулярно плоскости комплекса).

8. Для плоскоквадратного комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (точечная группа симметрии D_{4h}) определить, к каким неприводимым представлениям относятся атомные орбитали центрального атома платины. Построить молекулярные орбитали для комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, комбинируя атомные орбитали центрального атома платины с групповыми орбиталями, построенными из p_h -орбиталей атомов хлора. (орбитали p_h расположены в плоскости комплекса перпендикулярно направлению связи атомов хлора с атомом платины).

9. Для плоскоквадратного комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (точечная группа симметрии D_{4h}) определить, к каким неприводимым представлениям относятся атомные орбитали центрального атома платины. Построить молекулярные орбитали для комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, комбинируя атомные орбитали центрального атома платины с групповыми орбиталями, построенными из p_σ -орбиталей атомов хлора. (орбитали p_σ атомов хлора расположены в плоскости комплекса и направлены к атому платины).

10. Определить, являются ли оптически активными следующие молекулы:
1) *транс*- 1,2-дихлорциклопропан; 2) 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраен.

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

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

13. 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., $S_{ab}=0.586$.

14. 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.

15. Чему равно расстояние от неподеленной электронной пары до ядра атома азота в молекуле аммиака NH_3 , если гибридная орбиталь неподеленной пары записана в виде $\Psi_{\text{hybr}} = \frac{1}{2}[(2s) + \sqrt{3}(2p_z)]$, где $2s$ и $2p_z$ - слэтеровские орбитали атома азота.

16. Чему равно расстояние от неподеленной электронной пары до ядра атома фосфора в молекуле фосфина PH_3 , если гибридная орбиталь неподеленной пары записана в виде $\Psi_{\text{hybr}} = \frac{1}{2}[(2s) + \sqrt{3}(2p_z)]$, где $2s$ и $2p_z$ - слэтеровские орбитали атома фосфора.

17. Известно, что катион H_3^+ , зафиксированный экспериментально, имеет геометрию правильного треугольника с длиной стороны 0.09 нм. Полагая, что интеграл перекрывания между $1s$ - атомными орбиталями атомов водорода равен 0.7, рассчитайте вид и энергии молекулярных орбиталей катиона H_3^+ .

18. Определите, какие из следующих электронных переходов разрешены в двухатомных молекулах: а) ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$; б) ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$; в) $\Sigma \rightarrow \Delta$; г) ${}^3\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$; д) ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$, е) ${}^3\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$; ж) ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_u$.

19. Почему анион SH_3^- симметрии D_{3h} испытывает ян-теллеровское искажение в сторону структуры симметрии C_{2v} ?

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

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

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

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

$$R = r/a_0$$

22) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp\left\{-a(r-A)^2\right\} \right\rangle \right) \text{ интеграл вида } \langle aA | -ih[rx\nabla]_x | bB \rangle$$

23) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp\left\{-a(r-A)^2\right\} \right\rangle \right) \text{ интеграл вида } \langle aA | -ih[rx\nabla]_y | bB \rangle$$

24) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp\left\{-a(r-A)^2\right\} \right\rangle \right) \text{ интеграл вида } \left\langle aA \left| \frac{-ih[rx\nabla]_x}{r^3} \right| bB \right\rangle$$

25) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp\left\{-a(r-A)^2\right\} \right\rangle \right) \text{ интеграл вида } \left\langle aA \left| \frac{-ih[rx\nabla]_z}{r^3} \right| bB \right\rangle$$

26) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp\left\{-a(r-A)^2\right\} \right\rangle \right) \text{ интеграл вида } \left\langle aA \left| \frac{-ih[rx\nabla]_y}{r^3} \right| bB \right\rangle$$

27) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp \left\{ -a(r-A)^2 \right\} \right| \right) \text{ интеграл вида } \langle aA | -ih[rx\nabla]_z | bB \rangle$$

28) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp \left\{ -a(r-A)^2 \right\} \right| \right) \text{ интеграл вида } \left\langle aA | \frac{x}{r^3} | bB \right\rangle$$

29) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp \left\{ -a(r-A)^2 \right\} \right| \right) \text{ интеграл вида } \langle aA | x^2 | bB \rangle$$

30) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp \left\{ -a(r-A)^2 \right\} \right| \right) \text{ интеграл вида } \left\langle aA | \frac{y}{r^3} | bB \right\rangle$$

31) Вычислить на лепестковых гауссовых функциях

$$\left(\langle aA | \equiv \left\langle \exp \left\{ -a(r-A)^2 \right\} \right| \right) \text{ интеграл вида } \left\langle aA | \frac{z}{r^3} | bB \right\rangle$$