

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

С.К. Игнатов

ЗАДАЧИ ПО КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией химического факультета для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Нижний Новгород

2024

УДК 544.18

ББК 24.511.2

И 26

И 26 Игнатов С.К. ЗАДАЧИ ПО КВАНТОВОЙ ХИМИИ. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2023. – 34 с.

Рецензент: к.ф.-м.н., доцент **Разуваев А.Г.**

Изложены задачи для практических занятий по квантовой химии, проводимых на химическом факультете Нижегородского университета. Темы задач охватывают материал по темам «Квантовая механика», «Теория атома», «Теория молекулярных систем», «Теория симметрии».

Для студентов 2-го курса очной формы обучения химического факультета ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Ответственный за выпуск:

председатель методической комиссии химического факультета ННГУ
д.х.н., профессор **А.В. Маркин**

УДК 544.18

ББК 24.511.2

© С.К. Игнатов, 2015-2023

© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2015-2024

Содержание	стр.
1. Феноменологические основы квантовой механики.	
Корпускулярно-волновой дуализм	4
2. Теория атома по Резерфорду и Бору. Формула Ридберга.....	7
3. Квантовомеханическое описание простейших случаев движения микрочастиц.....	9
4. Прохождение частиц через потенциальный барьер.....	12
5. Квантовомеханическая теория водородоподобных атомов и ионов	14
6. Теория многоэлектронных атомов. Атомные термы.....	17
7. Теория многоэлектронных атомов. Вариационный принцип.....	19
8. Квантовохимические методы описания молекул.....	21
9. Использование симметрии в квантовой химии.....	26
10. Современные методы квантовохимического исследования	27
11. Задачи повышенной сложности.....	33
Список рекомендованной литературы.....	34

1. Феноменологические основы квантовой механики.

Корпускулярно-волновой дуализм

Фундаментальные константы и переводные множители:

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$1 \text{ эВ} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$q_e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$a_0 = 0.0529 \text{ нм} = 0.529 \text{ \AA}$$

Энергия кванта: $\varepsilon = h\nu$ или $\varepsilon = \hbar\omega$ или $\varepsilon = \frac{hc}{\lambda}$.

Импульс фотона: $p = \frac{h}{\lambda}$

(вытекает из релятивистской энергии частицы с нулевой массой покоя и энергии кванта: $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2, m_0 = 0, E = h\nu$).

Соотношения между частотой, периодом, скоростью и длиной волны:

$$\nu = \frac{1}{T} \quad \lambda = VT = \frac{V}{\nu}.$$

Изменение длины волны при комптоновском рассеянии:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta).$$

Комптоновская длина волны $\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$.

Длина волны де Бройля: $\lambda_D = \frac{h}{p}$

(получается по аналогии с импульсом фотона, если считать, что частице соответствует длина волны, как в случае кванта света).

Задачи:

- 1-1. Длины волн видимой части спектра находятся в пределах от $\lambda_1 = 0.4$ мкм до $\lambda_2 = 0.75$ мкм. В каких пределах заключена энергия квантов света и скорости электронов, энергия которых

равна энергии квантов?

$(3.10-1.66 \text{ эВ}, 1.04 \cdot 10^6 - 7.62 \cdot 10^5 \text{ м/с})$

- 1-2. Мощность P солнечного светового потока в полдень у поверхности Земли 1.3 кВт/м^2 . Считая поток монохроматическим с $\lambda=0.6 \text{ мкм}$ определить число фотонов, падающих на 1 см^2 поверхности в секунду и объемную концентрацию фотонов в приземном слое воздуха. Сравнить эту концентрацию с концентрацией молекул в приземном слое воздуха.

$(3.93 \cdot 10^{17}, 1.3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3})$

- 1-3. На столе лежит лист бумаги формата А4 ($210 \times 297 \text{ мм}$, $S=1/16 \text{ м}^2$). Вертикально над ним на высоте 2 м находится лампа, мощность излучения которой 100 Вт . Считая длину волны света лампы равной 580 нм , определить число фотонов, которые падают на лист бумаги за 1 с . Излучение лампы считать сферически симметричным.

$(3.63 \cdot 10^{17})$

- 1-4. Сколько фотонов излучает красная лазерная указка ($\lambda=650 \text{ нм}$) мощностью 50 мВт за 1 с ? Какова объемная концентрация фотонов в луче диаметром $d=2 \text{ мм}$ и каков поток фотонов (число фотонов на единицу площади в единицу времени)?

$(1.74 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}, 5.22 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1})$

- 1-5. Какую энергию (в эВ) и скорость приобретает электрон отдачи при комптоновском рассеянии света с длиной волны $\lambda=0.1 \text{ нм}$ на угол $\theta=90^\circ$?

$(300 \text{ эВ}, 1.03 \cdot 10^7 \text{ м/с})$

- 1-6. Работа выхода лития равна 2.46 эВ , а красная граница фотоэффекта цезия 639 нм . Какова красная граница у лития и работа выхода цезия?

$(505 \text{ нм}, 1.94 \text{ эВ})$

- 1-7. Какова длина волны де Бройля электрона и протона, энергия которых равна средней кинетической энергии поступательного теплового движения молекул при комнатной температуре?

$(6.2 \text{ нм}, 0.15 \text{ нм})$

- 1-8. Какой скоростью должен обладать нерелятивистский электрон для того, чтобы иметь такой же импульс, что и фотон с длиной волны $\lambda=0.1 \text{ нм}$?

(7270 км/с)

- 1-9. Определить в ангстремах длину волны де Бройля электрона, энергия которого $1.6 \cdot 10^{-17}$ Дж.

(1.23 Å)

- 1-10. Электроны в кинескопе телевизора ускоряются, пройдя разность потенциалов 10 кВ. Чему равны длина волны де Бройля и волновое число $k=2\pi/\lambda$ электрона при попадании на экран?

(0.0123 нм, $5.12 \cdot 10^{11}$)

2. Теория атома по Резерфорду и Бору. Формула Ридберга

Формула Ридберга для спектральных серий водородоподобных атомов:

$$\Delta E = RZ^2 \left(\frac{1}{n_{\text{кон}}^2} - \frac{1}{n_{\text{нач}}^2} \right), \quad \Delta E = h\nu$$
$$R = 13.6 \text{ эВ}$$

Условие квантования орбитального момента электрона в атоме Н по теории Бора:

$$M_z = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Радиус первой (низшей) орбиты в атоме водорода (радиус Бора, атомная единица длины):

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{km_e e^2}.$$

Магнитная и электрическая постоянные, постоянная Кулона:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн} / \text{м} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Н} / \text{А}^2$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$$

$$k_{\text{Кулон}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8.99 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{Кл}^2$$

Величины, характеризующие магнитное поле:

$B = \mu_0 \mu \frac{I}{2R}$	– магнитная индукция в центре кругового проводника радиусом R с током I .
$\mu = IS\mathbf{n}$	– магнитный момент рамки площадью S с током I . $\mathbf{n}$ – вектор нормали к рамке.
$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m}$	– магнетон Бора, единица магнитного момента в атомной физике.

Задачи:

- 2-1. Вывести условие квантования орбитального момента атома в теории Бора, исходя из идеи, что электрон движется по орбите как

волна де Бройля, причем на орбите укладывается целое число длин волн.

- 2-2. Выразить радиус первой боровской орбиты в атоме водорода через фундаментальные константы, исходя из идеи, что на ней центробежная сила уравнивается силой притяжения к ядру, а момент импульса квантован. Вычислить этот радиус в нанометрах и ангстремах.

(0.053 нм, 0.53 Å)

- 2-3. Длина волны резонансной линии серии Лаймана ($n_2=1$) $\lambda_{Ly-\alpha}=121.5$ нм, а длина волны границы серии Бальмера ($n_2=2$) $\lambda_{H\infty}=365$ нм. Найти из этих данных потенциал ионизации атома Н.

(13.6 эВ)

- 2-4. Вывести и рассчитать значения следующих величин в планетарной модели атома Н для электрона на первой боровской орбите ($a_0=0.053$ нм): (1) импульс, линейная скорость, обычная и круговая частота вращения, кинетическая, потенциальная и полная энергия, (2) сила кругового тока, магнитная индукция, создаваемая током, магнитный момент орбитального движения.

($1.99 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с, $2.19 \cdot 10^6$ м/с, $6.57 \cdot 10^{15}$ Гц, $4.13 \cdot 10^{16}$ рад/с, 13.6 эВ, -27.2 эВ, -13.6 эВ, 0.001 А, 12.49 Тл, $9.27 \cdot 10^{-24}$ А·м²)

- 2-5. Вывести формулу Ридберга из теории Бора и вычислить постоянную Ридберга в эВ.

(13.6 эВ)

3. Квантовомеханическое описание простейших случаев движения микрочастиц

Стационарное уравнение Шредингера для одномерного движения частицы массой m :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x)) \Psi(x) = 0.$$

Временное уравнение Шредингера для одномерного движения частицы массой m :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x,t) \right) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}.$$

Стационарное уравнение Шредингера в операторной форме:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{где } \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) - \text{гамильтониан}$$

Для того, чтобы волновая функция имела смысл, она должна удовлетворять условию нормировки, которое при одномерном движении есть

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

(пределы интегрирования включают весь интервал возможного движения).

Вероятность обнаружить частицу в заданном интервале $x \in [a, b]$:

$$P_{ab} = \int_a^b |\Psi(x)|^2 dx.$$

Потенциальным ящиком шириной a и высотой U_0 называется потенциал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < x < a \\ U_0, & \text{если } x \leq 0 \text{ или } x \geq a \end{cases}$$

(если $U_0 \rightarrow \infty$ потенциал называется бесконечным потенциальным ящиком).

Стационарные уровни энергии и волновая функция частицы массой m , движущейся в бесконечном потенциальном ящике шириной a :

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi nx}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (n-1 \text{ узлов}).$$

Гармоническим осциллятором называется частица массой m , движущаяся в потенциале

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}.$$

Волновая функция и стационарные уровни энергии гармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\omega = \sqrt{k/m})$$

$$\Psi_n(x) = N_n H_n(\beta x) e^{-\beta^2 x^2 / 2}, \quad (\beta = \sqrt{m\omega/\hbar})$$

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2, \dots$$

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/4}$$

Задачи:

- 3-1. Записать одномерное уравнение Шредингера (1) для частицы массой m , свободно движущейся со скоростью V ; (2) той же частицы в бесконечном потенциальном ящике шириной a ; (3) той же частицы в гармоническом потенциале с коэффициентом жесткости k .
- 3-2. Записать одномерное уравнение Шредингера (1) для гармонического осциллятора с циклической частотой ω (2) для частицы массой m в конечном потенциальном ящике высотой U_0 ширина которой определяется неравенством $-a < x < a$.
- 3-3. Записать уравнение Шредингера для мячика, прыгающего на поверхности земли с постоянной энергией.
- 3-4. Частица в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике находится в основном состоянии. Какова вероятность найти частицу (1) в крайней трети ящика, (2) в средней трети?
(0.196, 0.608)
- 3-5. Частица находится в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике на 6 уровне. Какова вероятность найти частицу в средней трети и крайней трети?
(1/3)
- 3-6. Частица находится в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике шириной a . Какова вероятность найти частицу в интервале $[a/4, 3a/4]$, если частица находится (1) на втором энергетическом уровне;

(2) на третьем уровне?

(1/2, 0.394)

- 3-7. Для электрона в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике шириной $a=0.6$ нм найти минимальную энергию, разность энергий E_2-E_1 и длину волны фотона, излучаемого при переходе $2 \rightarrow 1$?

(1.04 эВ, 3.13 эВ, 397 нм)

- 3-8. Частица массы m находится в основном состоянии в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике шириной a . Найти (1) работу, которую надо совершить, чтобы сжать яму в k раз (2) силу давления, которую оказывает частица на стенки ящика.

$$(A = \frac{h^2}{8ma^2}(k^2 - 1), \quad F = \frac{h^2}{4ma^3})$$

- 3-9. Чему равна частота колебаний, спектроскопическое волновое число ($\bar{\nu} = 1/\lambda$ в см^{-1}), и энергия нулевых колебаний молекулы HF, если при увеличении длины связи на $0.01 \text{ \AA}$ относительно положения равновесия ее энергия увеличивается на 0.2 кДж/моль.

($1.06 \cdot 10^{14}$ Гц, 3538 см^{-1} , 21.6 кДж/моль)

- 3-10. Записать в явном виде волновые функции гармонического осциллятора для (1) основного состояния (2) первого возбужденного состояния.

4. Прохождение частиц через потенциальный барьер

Высоким потенциальным барьером шириной a и высотой U называется потенциал

$$U(x) = \begin{cases} U, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0 \text{ или } x > a \end{cases}.$$

Бесконечно широким потенциальным барьером высотой U называется потенциал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U, & x > 0 \end{cases}.$$

Квантовая частица, движущаяся с энергией $E < U$ при упругом столкновении с барьером может либо отразиться (и двигаться назад с той же энергией) либо проникнуть за барьер. Вероятность проникновения за барьер при $E < U$ (т.н. туннельный эффект) определяет коэффициент прозрачности (коэффициент пропускания):

$$D \approx f = \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) \text{ (более точная формула } D = \frac{f}{(1+f/4)^2} \text{)}.$$

За бесконечно широким барьером частица может неограниченно двигаться только при $E > U$. При этом вероятность прохождения (коэффициент пропускания) есть

$$\tau = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}.$$

Здесь k_1, k_2 – волновые числа волн де Бройля перед и над барьером.

Для любых барьеров при $E > U$ у квантовой частицы существует ненулевая вероятность отражения от барьера (т.н. явление надбарьерного отражения). В случае широкого барьера она определяется коэффициентом отражения:

$$\rho = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2.$$

Задачи:

- 4-1. Электрон с энергией $E=9$ эВ движется в положительном направлении оси ОХ. Оценить вероятность того, что он пройдет через потенциальный барьер высотой 10 эВ и шириной 0.1 нм.

(0.36)

- 4-2. Электрон проходит через прямоугольный потенциальный барьер шириной $d=0.5$ нм. Высота барьера U больше энергии электрона на 1%. Вычислить коэффициент прозрачности, если энергия электрона E (1) 10 эВ (2) 100 эВ.

(0.198, 0.006)

- 4-3. Кинетическая энергия T электрона в 2 раза выше высоты U бесконечно широкого потенциального барьера. Определить коэффициенты отражения ρ и прохождения τ .

(0.029, 0.971)

- 4-4. Используя формулы для коэффициентов ρ , τ найти, чему равна вероятность того, что частица либо отразится от барьера, либо пройдет над ним.

- 4-5. Колебания протона в карбоксильной группе $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ характеризуются спектроскопическим волновым числом 3600 см^{-1} (см. задачу 3-9). С какой вероятностью при $T=10\text{K}$ происходит туннелирование протона в положение $-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$, если активационный барьер такой изомеризации 100 кДж/моль, а расстояние между равновесными положениями протона 1 Å? Считать, что потенциальный барьер прямоугольный, а частица при данной температуре находится на уровне нулевых колебаний. Сравнить вероятность туннелирования с вероятностью классической реакции, оцениваемой по формуле Аррениуса $\exp(-E_a/kT)$.

($6.1 \cdot 10^{-18}$, $5.4 \cdot 10^{-411} \approx 0$)

- 4-6. При каких соотношениях U/E вероятность отражения частицы от бесконечно широкого барьера выше, чем вероятность прохождения над ним?

($12\sqrt{2} - 16 \approx 0.97 < U/E < 1$)

5. Квантовомеханическая теория водородоподобных атомов и ионов

Энергия водородоподобного атома или иона с зарядом остова Z :

$$E_n = -\frac{k^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \approx -\frac{k^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}, \quad n=1,2,3,\dots$$

($k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.99 \cdot 10^9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{Кл}^2}$ - постоянная Кулона, μ – приведенная масса).

Атомная орбиталь (АО) водородоподобного атома или иона:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$n=1,2,3,\dots$ – главное квантовое число
 $0 \leq l \leq n-1$ – орбитальное квантовое число
 $-l \leq m \leq l$ – магнитное квантовое число

АО основного состояния водородоподобного атома или иона:

$$\Psi_{100} = \Psi_{1s} = C e^{-Zr/a_0}, \quad C - \text{нормировочная постоянная.}$$

Условие нормировки в сферических координатах

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1.$$

Вероятность найти электрон в сферическом слое dr на расстоянии r от ядра:

$$dP(r) = \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right) dr.$$

Среднее значение физической величины F в системе, описываемой нормированной волновой функцией Ψ

$$\langle F \rangle = \int_V \Psi^* \hat{F} \Psi dV.$$

Интегралы, полезные при вычислениях:

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \quad \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int x e^{-ax} dx = -\frac{1}{a^2} (1+x) e^{-ax}$$

$$\int x^2 e^{-ax} dx = -\frac{1}{a^3} (2 + 2ax + a^2 x^2) e^{-ax}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int x^3 e^{-ax} dx = -\frac{1}{a^4} (6 + 6ax + 3a^2 x^2 + a^3 x^3) e^{-ax}$$

Формулы для решения задач повышенной сложности

Радиальная часть водородоподобной АО:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2},$$

где $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$ – радиус Бора,

$$N_{nl} = \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n(n+l)!}} \text{ – нормировочная постоянная,}$$

$L_n^m(\rho)$ – обобщенный полином Лагерра:

$$L_0^0 = 1, \quad L_0^1 = 1, \quad L_0^2 = 1$$

$$L_1^0 = 1 - \rho, \quad L_1^1 = 2 - \rho, \quad L_1^2 = 3 - \rho$$

$$L_2^0 = 1 - 2\rho + \rho^2 / 2, \quad L_2^1 = 3 - 3\rho + \rho^2 / 2, \quad L_2^2 = 6 - 4\rho + \rho^2 / 2.$$

Угловая часть комплексной водородоподобной АО:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенные функции Лежандра:

$$P_0^0 = 1, \quad P_1^0 = \cos \theta, \quad P_1^1 = \sin \theta, \quad P_1^{-1} = -\frac{1}{2} \sin \theta, \quad P_2^0 = \frac{1}{4} (1 + 3 \cos 2\theta),$$

$$P_2^1 = \frac{3}{2} \sin 2\theta, \quad P_2^{-1} = -\frac{1}{2} \sin 2\theta, \quad P_2^2 = \frac{3}{2} (1 - \cos 2\theta), \quad P_2^{-2} = \frac{1}{16} (1 - \cos 2\theta).$$

Задачи:

- 5-1. Записать уравнение Шредингера для электрона (1) в атоме водорода; (2) в водородоподобном атоме; (3) в атоме гелия.
- 5-2. Атом водорода находится в основном состоянии. Волновая функция имеет вид $\Psi(r) = Ce^{-r/a_0}$. Найти нормировочную постоянную C .
- 5-3. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид $\Psi(r) = Ce^{-r/a_0}$, где $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / me^2$. Определить расстояние, на котором вероятность найти электрон максимальна.
(a_0)
- 5-4. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид $\Psi(r) = Ce^{-r/a_0}$, где $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / me^2$. Найти среднее расстояние электрона от ядра $\langle r \rangle$.
($3a_0/2$)
- 5-5. Найти вероятность нахождения электрона в основном состоянии атома водорода внутри сферы радиуса R . Сколько процентов электронной плотности включает сфера радиусом (1) $a_0/2$, (2) a_0 , (3) $2a_0$?
(8%, 32.3%, 76.2%)
- 5-6. Рассчитать средние значения кинетической и потенциальной энергии $\langle T \rangle$ и $\langle U \rangle$ электрона в основном состоянии атома водорода и проверить, выполняется ли в этой квантовой системе классическая теорема вириала: $2\langle T \rangle = -\langle U \rangle$.
- 5-7. Показать интегрированием, что $1s$ и $2s$ орбитали атома водорода ортогональны.
- 5-8. Доказать, что распределение электронной плотности на заполненной p -оболочке водородоподобного атома сферически симметрично.
- 5-9. Доказать, что распределение электронной плотности на заполненной d -оболочке водородоподобного атома сферически симметрично.

6. Теория многоэлектронных атомов. Атомные термы

Величина орбитального, спинового и полного момента импульса электрона:

$$\begin{aligned} |M_l| &= \hbar\sqrt{l(l+1)}, & M_{l,z} &= \hbar m, & l &= 0, 1, 2, \dots & -l \leq m \leq l \\ |M_s| &= \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}, & M_{s,z} &= \hbar m_s = \pm \frac{1}{2}\hbar, & s &= 1/2, & m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ |M_j| &= \hbar\sqrt{j(j+1)}, & M_{j,z} &= \hbar m_j, & j &= |l-s|, \dots, l+s & -l \leq m_j \leq l \end{aligned}$$

Величина орбитального, спинового и полного момента многоэлектронной системы:

$$\begin{aligned} |M_l| &= \hbar\sqrt{L(L+1)}, & M_{Lz} &= \hbar m_L, & L & - \text{по правилу сложения} & -L \leq m_L \leq L \\ |M_s| &= \hbar\sqrt{S(S+1)}, & M_{Sz} &= \hbar m_S, & S & - \text{по правилу сложения} & -S \leq m_S \leq S \\ |M_J| &= \hbar\sqrt{J(J+1)}, & M_{Jz} &= \hbar m_J, & J & - \text{по правилу сложения} & -J \leq m_J \leq J \end{aligned}$$

Правила сложения моментов импульса в приближении L - S -связи (оно справедливо для легких атомов):

1. Правило сложения орбитальных моментов:

Если в атоме существуют электроны с орбитальными квантовыми числами l_1, l_2 , то результирующий орбитальный момент атома может иметь квантовые числа

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad |l_1 - l_2|.$$

2. Правило сложения спиновых моментов:

Если в атоме существуют электроны со спиновыми квантовыми числами s_1, s_2 , то результирующий спиновый момент электронной системы может иметь квантовые числа

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \quad \dots, \quad |s_1 - s_2|.$$

3. Полный момент многоэлектронной системы:

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad \dots, \quad |L - S|.$$

Обозначения терма многоэлектронной системы:

$^{2S+1}[L]_J$, где $[L]$ – буквенное обозначение числа $L=0,1,2,3\ldots \rightarrow S,P,D,F\ldots$

Терм любой полностью заполненной оболочки 1S_0 .

Правила Гунда для эквивалентных электронов в приближении L - S -связи:

1. Термы с максимальной мультиплетностью имеют низшую энергию
2. Среди термов с одинаковой мультиплетностью наименьшую энергию имеют термы с наибольшим L
3. Среди термов с одинаковыми L и S наименьшую энергию имеют термы с наименьшим J при оболочках, заполненных до половины включительно, и с наибольшим J при оболочках, заполненных более половины.

Задачи:

- 6-1. Электрон в атоме Н возбужден в p -состояние. Определить возможные значения квантового числа j полного момента и соответствующие величины полного момента M_j .
- 6-2. В атоме гелия один электрон находится в p -состоянии, другой в d -состоянии. Найти квантовое число полного орбитального момента L и полный орбитальный момент M_L .
- 6-3. Определить основной электронный терм атомов первого и второго периодов.
- 6-4. Найти основной терм электронной конфигурации nd^2 в приближении L - S связи.

7. Теория многоэлектронных атомов. Вариационный принцип

Условие нормировки ВФ:

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = 1 \quad \text{или} \quad \int_V |\Psi|^2 dV = 1.$$

Энергия системы с гамильтонианом $\hat{H}$ в состоянии, описываемой ВФ Ψ :

$$E = \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad \text{- если ВФ нормированная,}$$
$$E = \frac{\int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV} \quad \text{- если ВФ ненормированная.}$$

Вариационный принцип:

$$E \geq E_0,$$

где E – энергия, соответствующая любой приближенной нормированной ВФ, E_0 – энергия, соответствующая точной нормированной ВФ основного состояния системы.

Атомная система единиц:

$$\hbar = 1 \quad |e| = 1 \quad m_e = 1 \quad k = 1$$

$$1 \text{ а.е. энергии (1 Хартри)} = 27.21 \text{ эВ} \quad (1 \text{ эВ} = 23.06 \text{ ккал/моль})$$

$$1 \text{ а.е. длины} = 1 a_0 = 0.529 \text{ \AA} = 0.0529 \text{ нм.}$$

Обозначение атомных интегралов (электроны находятся на одной орбитали):

$$t = \int_V \varphi(\mathbf{r})^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi(\mathbf{r}) dV \quad \text{- интеграл кинетической энергии}$$

$$u = \int_V \varphi(\mathbf{r})^* \left(-\frac{kZe^2}{r} \right) \varphi(\mathbf{r}) dV \quad \text{- интеграл притяжения к ядру}$$

$$h = t + u \quad \text{- остовный интеграл}$$

$$g = \int_{V_1} \int_{V_2} \varphi(\mathbf{r}_1)^* \varphi(\mathbf{r}_2)^* \left(\frac{ke^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$$

- интеграл межэлектронного отталкивания.

Задачи:

- 7-1. Записать гамильтониан атома He в системе СИ и атомной системе единиц.
- 7-2. В атоме He электроны находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Найти нормировочную постоянную этой одноэлектронной функции.
- 7-3. Записать волновую функцию атома He через детерминант Слейтера от спин-орбиталей при условии, что два электрона с разными спинами находятся на одной и той же пространственной орбитали 1s. Проверить, что такая многоэлектронная функция нормирована.
- 7-4. В атоме He оба электрона находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Выразить энергию основного состояния атома He через атомные интегралы, считая, что волновая функция атома записана как детерминант Слейтера.
$$(E=2t+2u+g)$$
- 7-5. В атоме He оба электрона находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Найти значения основных атомных интегралов атома He через коэффициент α .
$$(u=-kZe^2\alpha, t=\hbar^2\alpha^2/(8\pi^2m))$$
- 7-6. Вариационным методом найти энергию основного состояния атома He, считая, что оба электрона находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Нормировочную постоянную, выражение для энергии и основные интегралы взять из решения задач 7-1–7-3. Двухэлектронный интеграл $g = (5/8)\alpha$.
$$(-77.4847 \text{ эВ})$$
- 7-7. Найти потенциал ионизации атома He (энергию атома He взять из решения предыдущей задачи).
$$(23.07 \text{ эВ})$$
- 7-8. Чему равны потенциалы ионизации следующих гелиеподобных систем: Li^+ , C^{4+} , O^{6+} ?

8. Квантовохимические методы описания молекул

Метод МО ЛКАО ССП

1. Выбрать базисные орбитали $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$
2. Выбрать приближенные МО в виде ЛКАО базисных АО:

$$\varphi_i = N_i(c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + \dots + c_{im}\chi_m), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

3. Определить нормирующие коэффициенты N_i из условий $\int \varphi_i^2 dV = 1$.

Нормирующие коэффициенты имеют вид

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + \dots + 2c_{i1}c_{i2}S_{12} + \dots}}, \quad \text{где } S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dV - \text{интегралы}$$

перекрывания базисных АО.

4. Задать начальную матрицу плотности (суммирование ведется по дважды занятым МО):

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} c_{i\lambda} c_{i\sigma}, \quad \lambda, \sigma = 1, 2, \dots, m.$$

5. Построить матрицу Фокиана:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right].$$

Здесь $H_{\mu\nu}$ - основные интегралы, $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ - двухэлектронные интегралы. Эти величины должны быть известны (рассчитаны или даны в условии) перед началом решения задачи. Выражения упрощаются, если учесть условия симметрии двухэлектронных интегралов (для базиса действительных АО):

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\nu\mu | \lambda\sigma) = (\mu\nu | \sigma\lambda) = (\nu\mu | \sigma\lambda), \quad (\mu\nu | \lambda\sigma) = (\lambda\sigma | \mu\nu).$$

6. Записать уравнения Рутана и соответствующее характеристическое уравнение (**S** – матрица интегралов перекрывания):

$$\mathbf{F}\bar{\mathbf{c}} = \varepsilon \mathbf{S}\bar{\mathbf{c}}, \quad \det(\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}) = 0.$$

7. Решить характеристическое уравнения, найдя энергии МО ε_i , $i = 1, 2, \dots, m$.
8. Найти векторы разложения МО $\bar{c}_i$, подставляя по очереди найденные ε_i в уравнения Рутана и решая полученную систему линейных уравнений.

9. Если по условиям задачи требуется самосогласование, повторять пп.4-8 пока энергии не перестанут изменяться.
10. Найти электронную энергию E , полную (электрон-ядерную) энергию молекулы $E_{\text{полн}}$, а также требуемые в задаче электронные свойства:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}), \quad E_{\text{полн}} = E + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.$$

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ)

1. Рассматриваются молекулы с сопряженными π - связями.
2. В качестве базисных АО рассматриваются только валентные p -АО углерода или гетероатомов, которые дают вклад в π - систему.
3. Используется приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП):

$$\chi_{\mu} \chi_{\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, & \mu = \nu \\ 0, & \mu \neq \nu \end{cases}.$$

4. Вследствие приближения НДП все интегралы фокиана упрощаются:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = 0, \quad S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad H_{\mu\mu} = \alpha$$

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{если } \chi_{\mu}, \chi_{\nu} - \text{на связанных атомах} \\ 0, & \text{если } \chi_{\mu}, \chi_{\nu} - \text{на несвязанных атомах} \end{cases}.$$

Величины α, β являются эмпирическими параметрами метода.

5. Уравнения Рутана сводятся к виду (уравнения Хюккеля):

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0, \quad \mu, \nu, i = 1, 2, \dots, m.$$

Здесь μ, ν нумеруют базисные функции (АО), i нумерует молекулярные орбитали (МО):

$$\varphi_i = c_{i1} \chi_1 + c_{i2} \chi_2 + \dots + c_{im} \chi_m, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

6. Самосогласование при решении уравнений Хюккеля не требуется, после нахождения МО их необходимо нормировать.
7. Энергия молекулы:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (n_i - \text{заселенность } i\text{-той МО, } n_i = 0, 1 \text{ или } 2).$$

8. Заряды атомов (A – номер АО данного атома, n_A – число электронов, вносимых в π -систему атомом A):

$$q_A = n_A - \sum_i n_i c_{iA}^2.$$

9. Порядки связей и валентности атомов:

$$p_{AB} = \sum_i n_i c_{iA} c_{iB}, \quad V_A = \sum_B p_{AB}.$$

Если в π -систему, кроме углерода входит гетероатом X, значения параметров α и β изменяются:

$$\alpha_X = \alpha_C + h\beta_{CC}, \quad \beta_{CX} = k\beta_{CC}.$$

Величины h и k являются эмпирическими параметрами и определяются природой гетероатома и его связей:

Атом	Число π - электронов	Связь	h	k
C·	1	=C–C= (аром.св.)	0	1
		=C–C=	0	0.9
		–C=C–	0	1.1
N·	1	–N=C<	0.5	1
		–N=N–	0.5	1
		–N=Ar	0.5	0.8
N:	2	>N–C=	1.5	0.8
		>N–Ar	1.5	1
N ⁺ ·	1	O ₂ N–Ar	2	0.7
O·	1	O=C<	1	0.8
O:	2	–O–C=	2	0.8
O ⁺ ·	1	–O ⁺ =C<	2.5	1
S·	1	S=C<	0.4	1
S:	2	–S–C=	1.3	0.6
F	2	F–C=	3	0.7
Cl	2	Cl–C=	2	0.4
Br	2	Br–C=	1.5	0.3

Задачи:

- 8-1. Найти энергию диссоциации молекулы H₂ методом МО ССП, считая равновесное расстояние молекулы $R=1.40$ а.е. Базис АО: $1s(H_A)+1s(H_B)$. Значения молекулярных интегралов:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_A | \chi_B \rangle &\equiv s = 0.753 \\
\langle \chi_A | h | \chi_A \rangle &\equiv h_{AA} = -1.110 \\
\langle \chi_A | h | \chi_B \rangle &\equiv h_{AB} = -0.968 \\
(AA | AA) &= 0.625 \\
(AB | AB) &= 0.323 \\
(AA | BB) &= 0.504 \\
(AA | AB) &= 0.426
\end{aligned}$$

- 8-2. Методом Хюккеля (МОХ) найти энергии МО, коэффициенты разложения МО по базисным АО, полную энергию молекулы C_2H_4 . Определить заряды атомов, порядок связи и валентности атомов углерода в этой молекуле.
- 8-3. Методом МОХ найти орбитальные энергии, коэффициенты разложения МО по базисным АО и полную энергию (1) аллильного радикала $CH_2-CH-CH_2$, (2) аллильного катиона и (3) аллильного аниона. (Принять $h=0$, $k=1$).
- 8-4. Методом МОХ рассчитать орбитальные заряды атомов и порядки С-С связей в аллильном радикале, катионе и анионе. Для радикала рассчитать спиновые плотности на атомах углерода.
- 8-5. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекуле формальдегида $CH_2=O$.

В следующих задачах для диагонализации матриц можно использовать программу Huckel.xls, размещенную на сайте <http://www.qchem.unn.ru/information-for-students/>. После загрузки с сайта файл необходимо открыть в программе Excel и разрешить использование макросов.

- 8-6. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекуле хлорвинила $CH_2=CH-Cl$.
- 8-7. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекулах $CH_2=C=O$ и $CH_2=C=NH$.

- 8-8. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекулах $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ и $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$.
- 8-9. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекулах бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и циклобутадиена $\eta(-\text{CH}=\text{CH}-)_2$.
- 8-10. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекуле бензола C_6H_6 .
- 8-11. При электрофильном замещении в бензольное кольцо электрофильные заместители атакуют атомы углерода с максимальной электронной плотностью. Определить на основе расчета методом МОХ в какие направления (*орто*-, *мета*-, *пара*-) пойдет замещение в бензольном кольце молекулы хлорбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.
- 8-12. При электрофильном замещении в бензольное кольцо электрофильные заместители атакуют атомы углерода с максимальной электронной плотностью. Определить на основе расчета методом МОХ в какие направления (*орто*-, *мета*-, *пара*-) пойдет замещение в бензольном кольце молекулы бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Что можно сказать о скорости реакции по сравнению с электрофильным замещением хлорбензола? (см. задачу 8-11).

9. Использование симметрии в квантовой химии

- 9-1. Определить группу симметрии линейных молекул:
 HCl , H_2 , CO , CO_2 .
- 9-2. Определить группу симметрии нелинейных молекул:
 H_2O , NH_3 , CH_3Cl , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_6 (заслоненная конформация), C_2H_6 (скрученная конформация), SiH_4 .
- 9-3. Определить группу симметрии молекул:
 H_2O_2 , циклобутан, циклогексан, PCl_5 (тригональная бипирамида), SF_6 , *орто*-хинон, 1,3,5-триметилбензол, ферроцен, бис-бензолхром, C_{60} .
- 9-4. Классифицировать МО этилена по НП ГС молекулы.
- 9-5. Классифицировать МО аллильного радикала по НП ГС молекулы.
- 9-6. Используя приведение гамильтониана к блочно-диагональному виду в базисе симметризованных орбиталей, найти энергию МО, коэффициенты разложения МО по АО и энергию молекулы формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ методом МОХ. Классифицировать МО по НП ГС молекулы.
- 9-7. Используя приведение гамильтониана к блочно-диагональному виду в базисе симметризованных орбиталей найти энергию МО, коэффициенты разложения МО по АО и энергию молекул дихлорэтиленов $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ и *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ методом МОХ. Классифицировать МО по НП ГС молекулы.

10. Современные методы квантовохимического исследования

В задачах этого раздела для квантовохимического расчета можно использовать комплекс программ StudQC, размещенный на сайте <http://www.qchem.unn.ru/information-for-students/> . После загрузки с сайта архивного файла sqc.zip открыть архив и скопировать оттуда папку StudQC на диск своего компьютера, например, в виде папки d:\studqc. В программе Excel открыть файл StudQC.xlsm из этой папки и разрешить Excel использование макросов. Перед началом расчетов в ячейке B3 на рабочем листе «Input» указать папку, в которой вы разместили программу (например, d:\studqc).

Для правильного проведения квантовохимического расчета изолированной молекулы требуется задать (1) заряд и электронную мультиплетность молекулы; (2) тип электронной функции (RHF, UHF, CI); (3) выбрать метод расчета и базис; (4) задать начальную геометрию. Заряд молекулы определяется условиями задачи. Мультиплетность описывает электронный спин системы $M=2S+1$, поэтому следует учесть, сколько электронов в системе и могут ли они быть полностью спарены. Если все электроны спарены, $S=0$, $M=1$ (синглетное электронное состояние). Если молекула имеет нечетное число электронов, электроны не могут быть спарены. Если один электрон не спарен, $S=1/2$, $M=2$ (дублетное состояние), молекула представляет собой свободный радикал. Даже при четном числе электронов два электрона могут иметь параллельные спины $S=1$, $M=3$ (триплет, триплетный бирадикал). Хотя состояния с неспаренными электронами чаще описывают возбужденные состояния, триплетные состояния некоторых молекул являются наиболее выгодным. Примером такой молекулы является молекулярный кислород O_2 . Основные состояния многих комплексов переходных металлов также являются высокоспиновыми ($M>1$).

Если все электроны спарены, наиболее простым и удобным типом расчета является выбор волновой функции RHF, когда пара электронов описывается одной пространственной орбиталью. Если один или два электрона не спарены, правильным выбором является тип волновой функции UHF, в которой каждый электрон описывается своей пространственной орбиталью. В случае более сложной электронной структуры и/или высокоспиновых состояний само однодетерминантное представление волновой функции может стать неправильным и

необходимо использовать методы расчета, основанные на многодетерминантных представлении волновой функции (методы типа CI, CAS, MCSCF).

Перед запуском расчета требуется тщательно обдумать, какой квантовохимический метод следует использовать: HF, DFT, MPn, CC, CI. Метод Хартри-Фока HF обычно не дает требуемой точности. Корреляционные методы MPn, CC и их разновидности дают высокую точность, но требуют очень высоких вычислительных затрат. Методы типа CI, CAS, MCSCF обычно требуются только для описания сложных электронных конфигураций с неспаренными электронами. Методы функционала плотности DFT для большинства практических задач представляют хороший компромисс между точностью и вычислительной эффективностью. Следует, однако, помнить, что многие задачи не могут быть решены этим методом (энергии ван-дер-ваальсовых комплексов, высокоточные данные о энергии и структуре, описание высокоспиновых систем).

Кроме выбора метода, требуется тщательно подойти к выбору атомного базиса. Базисы типа STO-3G в настоящее время используются только для предварительных расчетов. Базисы 6-31G, 6-311G обеспечивают средний уровень точности. Базисы типа cc-pVxZ обеспечивают высокую точность расчета, но приводят к высоким вычислительным затратам. Как правило, для обеспечения хорошей точности базисы 6-31G, 6-311G следует дополнять поляризационными функциями, например: 6-31G(d,p), 6-311G(2d,2p) т.д. В случае расчетов анионов или межмолекулярных взаимодействий базисы следует дополнять диффузными функциями, например: 6-311++G(3df,2pd), aug-cc-pVTZ.

Следует помнить строгое правило: **сравнение полных энергий следует проводить только между расчетами, выполненными на одном и том же уровне.** Сравнение и использование энергий (например, при оценке энергий реакций путем сравнения энергий продуктов и реагентов), рассчитанных разными методами или в разных базисах приведет к огромной погрешности и качественно неправильным результатам.

При выборе начальной геометрии молекулы достаточно задать приближенные длины связей с точностью в пределах нескольких десятых ангстрема и запустить процедуру оптимизации геометрии. Такой тип

расчета называется оптимизацией геометрии (*geometry optimization*) и используется чаще всего. Иногда требуется рассчитать энергию и электронные свойства в строго заданной конфигурации, без вариации атомных координат. Такой тип расчета называется одноточечный расчет (*single-point calculation, SP*). После оптимизации геометрии часто необходимо провести расчет колебательных частот (*frequency calculations*). Он необходим (1) для доказательства, что оптимизация геометрии привела к локальному минимуму или другой стационарной точке; (2) для расчета ИК-спектров; (3) для расчета термодинамических параметров.

Потенциалом ионизации атома или молекулы X называется минимальная энергия, требуемая для отрыва электрона и удаления его на бесконечное расстояние $X \rightarrow X^+ + e$. Поскольку полная энергия неподвижных ядер и электронов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние, считается равной нулю, потенциал ионизации можно выразить как разность энергий катиона и исходной частицы:

$$IP = E(X^+) - E(X)$$

В случае молекул процесс ионизации может протекать по-разному. Если в процессе ионизации геометрия молекулы не изменяется, и структура катиона соответствует структуре нейтральной молекулы, потенциал ионизации называется **вертикальным**. Если ион успевает релаксировать и приобретает наиболее выгодную конфигурацию, энергия $E(X^+)$ понижается. Соответствующий потенциал ионизации называется **адиабатическим**. Для приближенной оценки вертикального потенциала ионизации может использоваться теорема Купманса, в соответствии с которой энергия удаления электрона из молекулы равна энергии высшей занятой молекулярной орбитали, взятой с обратным знаком:

$$IP = -\varepsilon_{HOMO}.$$

Аналогично потенциалу ионизации сродство к электрону можно рассчитать как разность энергий аниона и исходной молекулы, а также оценить его с помощью теоремы Купманса:

$$A = E(X^-) - E(X), \quad IP = -\varepsilon_{LUMO}.$$

- 10-1. Рассчитать структурные параметры молекул HF, H₂O и NH₃ методами HF/STO-3G, B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-311G(2d,2p). Результаты сравнить с экспериментальными данными, используя таблицу:

Параметр	HF/STO-3G	B3LYP /6-31G(d,p)	MP2 /6-11G(2d,2p)	Эксперимент
HF				
$r(\text{H-F}), \text{\AA}$				0.917
H₂O				
$r(\text{O-H}), \text{\AA}$				0.958
$\alpha(\text{HOH}), ^\circ$				104.5
NH₃				
$r(\text{N-H}), \text{\AA}$				1.017
$\alpha(\text{HNN}), ^\circ$				107.8

- 10-2. Рассчитать структурные параметры молекул H₂, CO, CO₂, CH₄ методами B3LYP/6-31G(2d,2p) и MP2/6-311G(2d,2p). Результаты сравнить с экспериментальными данными:

Параметр	B3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-11G(2d,2p)	Эксперимент
H₂			
$r(\text{H-H}), \text{\AA}$			0.741
CO			
$r(\text{C-O}), \text{\AA}$			1.128
CO₂			
$r(\text{C-O}), \text{\AA}$			1.163
$\alpha(\text{OCO}), ^\circ$			180.
CH₄			
$r(\text{C-H}), \text{\AA}$			1.087
$\alpha(\text{HCH}), ^\circ$			104.47

- 10-3. На уровнях B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311G++(2d,2p) рассчитать длины связи и частоты колебаний молекул HO·, HO·, HO⁺. Какой способ спаривания надо использовать? Сравнить полученные данные для разных молекул и для разных уровней теории.
- 10-4. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать структурные параметры и частоты колебаний молекул HOO·, O₂, ·CH₃, CH₂ в синглетном, дублетном и триплетном состояниях. Все ли эти состояния возможны для каждой молекулы? Все ли такие состояния можно корректно описать однодетерминантным методом? Какой способ спаривания надо использовать? Как различаются полученные данные для одной и той же молекулы в различных электронных состояниях? Какова структура и группа симметрии этих молекул?

- 10-5. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать профиль поверхности потенциальной энергии при изменении валентного угла Н–С–Н в молекуле карбена CH_2 , которая находится (1) в синглетном (2) в триплетном состояниях. Длины связи С–Н считать фиксированными 1.09 Å. Построить найденные профили ППЭ на графике (по горизонтали – валентный угол, по вертикали – энергия в ккал/моль относительно наиболее выгодной структуры).
- 10-6. На уровне B3LYP/6-311G(2d,2p) рассчитать профиль поверхности потенциальной энергии при изменении валентного угла Н–О–Н в молекуле воды, которая находится (1) в синглетном (2) в триплетном состояниях. Длины связи С–Н считать фиксированными 0.95 Å. Построить найденные профили ППЭ на графике (по горизонтали – валентный угол, по вертикали – энергия в ккал/моль относительно наиболее выгодной структуры). Может ли быть выгодна линейная молекула воды?
- 10-7. Рассчитать потенциал ионизации и сродство к электрону молекул H_2 , CO , H_2O . Расчет провести (1) для вертикального процесса; (2) для адиабатического процесса; (3) по теореме Купманса. Использовать методы B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-311G(2d,2p). Сравнить полученные данные с экспериментальными величинами, найденными в Интернет.
- 10-8. Рассчитать потенциал ионизации и сродство к электрону молекул HF , NH_3 , CH_4 . Расчет провести (1) для вертикального процесса; (2) для адиабатического процесса; (3) по теореме Купманса. Использовать методы B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-311G(2d,2p). Сравнить полученные данные с экспериментальными величинами, найденными в Интернет.
- 10-9. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать частоты и моды нормальных колебаний молекулы H_2O . Нарисовать формы колебаний, возникающие в этой молекуле.
- 10-10. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать частоты и моды нормальных колебаний молекулы H_2CO . Нарисовать формы колебаний, возникающие в этой молекуле.
- 10-11. Как изменяются частоты колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в ряду молекул CO , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{FHC}=\text{O}$, F_2CO (расчет провести на уровне B3LYP/6-31G(d,p))?
- 10-12. На уровне MP2/6-311G(2d,2p) рассчитать структурные и стандартные термодинамические параметры изомеров циановодорода HCN и HNC и определить, какой из них выгоднее. Нарисовать структуру молекул, указать длины связей и привести разность энергий и ТД параметров в

ккал/моль и кДж/моль. Сравнить эту величину с наилучшей современной оценкой $\Delta_r H^0(0) = 62.6$ кДж/моль.

- 10-13. Рассчитать стандартные термодинамические параметры реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (triplet) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ методом B3LYP/6-31G(d,p) и сравнить их с экспериментальной величиной $\Delta_r H^0(298) = -241.83$ кДж/моль.
- 10-14. Рассчитать стандартные термодинамические параметры реакции $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ методом B3LYP/6-311++G(2d,2p) и сравнить их с экспериментальной величиной $\Delta_r H^0(298) = -5.37$ кДж/моль.
- 10-15. Рассчитать маллиkenовские заряды тяжелых атомов в молекуле $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ на уровне B3LYP/6-31G(d,p) и сравнить их с результатами задачи 8-6.
- 10-16. Как изменяются маллиkenовские заряды атомов связи C-X (X – тяжелый атом) в ряду CH_3F , CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3NO_2 ? (B3LYP/6-31G(d,p))
- 10-17. На уровне теории B3LYP/6-311++G(2d,2p) исследовать изменения структуры, колебательных частот и термодинамических параметров при образовании димера воды $\text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{OH}_2$ из мономеров в газовой фазе при стандартных условиях.
- 10-18. Рассчитать энергию связи C–C в молекуле этана на уровнях HF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311++G(2d,2p) и сравнить ее с экспериментальной величиной, найденной в интернет.

11. Задачи повышенной сложности

- 11-1. Линейный гармонический осциллятор с коэффициентом жесткости k помещен в однородное электрическое поле E . Колеблущаяся частица массой m имеет заряд e . Записать стационарное уравнение Шредингера, найти волновые функции стационарных состояний и уровни энергии для этой системы.

(Указание: решение УШ сводится к известному заменой переменной)

- 11-2. Чему равна вероятность нахождения электрона вне классических границ его движения для линейного гармонического осциллятора в первом возбужденном состоянии?

- 11-3. Вывести правила отбора для частицы в бесконечной прямоугольной потенциальной ящике.

$$(\Delta n = 2k + 1, k = 0, 1, 2, \dots)$$

- 11-4. Пользуясь определением АО и присоединенных функций Лагерра и Лежандра, записать в явном виде комплексные Ψ_{nlm} и действительные $\psi_{n|l|m|}$ АО атома водорода: $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y, 3s, 3d_{z^2}$.

- 11-5. Методом МОХ найти энергию МО, коэффициенты разложения МО по АО и энергию молекулы бензола. Классифицировать МО по НП ГС молекулы.

Список рекомендованной литературы

1. Матвеев А.Н. Атомная физика: Учеб. пособие для студентов вузов. М.: Высшая школа, 1989. – 439 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. – 664 с.
3. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. – 519 с.
4. Грибов В.Д. Квантовая химия: Учебник для студентов химических и биологических специальностей высших учебных заведений. М.: Гардарики, 1999. – 387 с.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, 1997. – 558 с.

Станислав Константинович Игнатов

ЗАДАЧИ ПО КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.