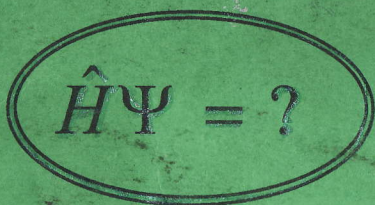


54
К 89



Э.А. Кузин

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ
ПО КУРСАМ
КВАНТОВОЙ ХИМИИ
И СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА



Калининград
2003

Библиотека РГУ им. И. Канта



0027115

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Э.Л. Кузин
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ
ПО КУРСАМ
КВАНТОВОЙ ХИМИИ
И СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА

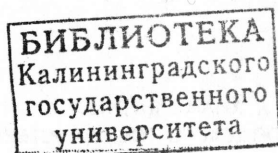
Калининград
Издательство Калининградского государственного университета
2003

УДК 530.145+541
ББК 24.511.(Я73)
К 89

Кузин Э.Л.

К 89 Вопросы и задачи по курсам квантовой химии и строению вещества. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Калининград: Изд-во КГУ, 2003. – 62 с.

Даны вопросы, задачи, а также образцы их решения по плановым курсам «Квантовая механика и квантовая химия» и «Строение вещества» для студентов химического факультета университета. Может быть использовано студентами физического факультета.



УДК 530.145+541
ББК 24.511(Я73)

© Кузин Э.Л., 2003

СОДЕРЖАНИЕ

1. Квантовая механика. Состояние микрочастицы	4
2. Операторы	10
3. Измерения. Соотношения неопределенности	13
4. Собственные значения и собственные функции операторов	19
5. Уравнение Шрёдингера. Изменение состояния со временем	20
6. Вырождение	26
7. Матричная форма уравнений	27
8. Атом водорода	27
9. Теория возмущений	30
10. Квантовая химия. Общие понятия	30
11. Метод Хартри	33
12. Метод Хартри – Фока	34
13. Приближения Хюккеля	36
14. Метод МО ЛКБФ. Метод Рутана	36
15. Теория двухъядерных молекул	38
16. π -электронное приближение	42
17. Гибридизация атомных орбиталей	43
18. Индексы реакционной способности	44
19. Строение вещества. Общие вопросы	44
20. Эквивалентность одинаковых частиц	47
21. Геометрические свойства молекул	50
22. Электрические свойства молекул. Дипольный момент. Поляризуемость	54
23. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул и спектры	59

1. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА. СОСТОЯНИЕ МИКРОЧАСТИЦЫ

1. Для чего потребовалось создать квантовую механику? Что такое микро- и макрообъект?

2. Что такое прибор? Измерение? Какую роль измерение играет в квантовой механике?

3. Что такое электрон? Протон? Нейтрон? Ядро атома? Почему понятие микрочастицы в квантовой теории определяется на основе результатов измерений?

4. Почему квантовая теория пользуется вероятностным описанием поведения микрочастиц?

5. Чем наблюдение микрообъекта принципиально отличается от наблюдения макрообъекта?

6. Точечный источник S испускает монохроматические электроны, проникающие через точечное отверстие в диафрагме, находящейся на расстоянии a от S . Электроны падают на экран \mathcal{E} , расстояние которого до диафрагмы b . Исследуйте дифракционную картину на экране.

Решение. Чтобы найти дифракционную картину, необходимо определить плотность вероятности попадания электронов в любую точку экрана x . Обозначим эту плотность $\rho_{S1}(x)$. Индексы S и 1 означают, что электроны попали в точку x , пройдя от источника S через точку I (рис. 1):

$$\rho_{S1}(x) = |\psi_{S1}(x)|^2. \quad (1)$$

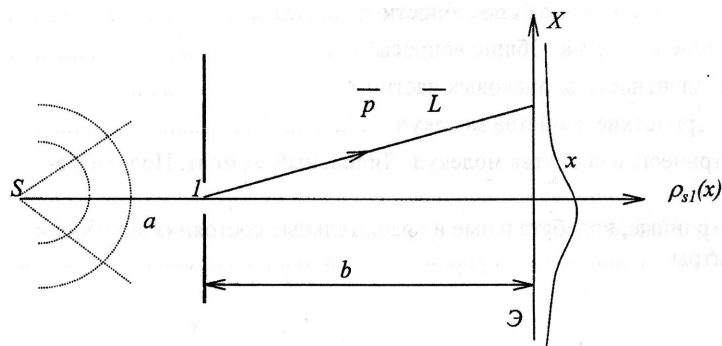


Рис. 1

Так как из точечного источника электроны равновероятно испускаются во всех направлениях, движение электронов можно описать сферической волной:

$$\Psi_S(\vec{r}, t) = \frac{A}{|\vec{r}|} \exp \frac{i}{\hbar} (\vec{p}\vec{r} - Et).$$

У отверстия I имеем: $t = t_1$; $\vec{p}\vec{r} = pa$; $|\vec{r}| = a$.

$$\Psi_{S1}(\vec{r}, t) = \frac{A}{a} \exp \frac{i}{\hbar} (pa - Et_1).$$

Волновая функция электрона, попавшего в точку x :

$$\Psi_{S1}(x) = \frac{B}{\sqrt{L}} \exp \frac{i}{\hbar} (pL - Et_2),$$

где $B = \psi_{S1}$

То есть

$$\Psi_{S1}(x) = \frac{A}{\sqrt{aL}} \exp \frac{i}{\hbar} \left(pa + p(x^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} - E(t_1 + t_2) \right), \quad (2)$$

где $L = (x^2 + b^2)^{1/2}$.

Подставляя (2) в (1), получим

$$\rho_{S1}(x) = |\Psi_{S1}(x)|^2 = \frac{|A|^2}{a^2(b^2 + x^2)}.$$

Максимум этого выражения находится в точке $x = 0$. Кривая $\rho_{S1}(x)$ приведена на рис. 1. Амплитуда A находится из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|A|^2 dx}{a^2(x^2 + b^2)} = \frac{\pi |A|^2}{a^2 b}; \quad A = a \sqrt{\frac{b}{\pi}} e^{i\delta},$$

где $\delta \in R$.

7. Электроны от точечного монохроматического источника S проходят через два бесконечно малых отверстия, находящихся на одинаковых

расстояниях от источника L . Расстояние от S до экрана с отверстиями – d , расстояние между отверстиями – b . Найти:

1. Положение максимумов на экране Э, удаленном от экрана с отверстиями на расстояние l . Нормировать волновую функцию конечного состояния.

2. Определить λ пучка электронов, если расстояние между главным и первым боковым максимумами – a .

3. Как изменится картина, если ширину 2-й щели увеличить вдвое?

4. Как изменится картина, если щели сблизить вдвое?

5. Как изменится картина, если источник поднять на высоту h ?

Решение. Чтобы найти интерференционную картину, необходимо состояние электрона, прошедшего через оба отверстия и попавшего в точку x экрана, представить суперпозицией:

$$\psi_S(x) = \psi_{S1}(x) + \psi_{S2}(x), \quad (1)$$

$$\rho_S(x) = (\psi_{S1}^*(x) + \psi_{S2}^*(x))(\psi_{S1}(x) + \psi_{S2}(x)). \quad (2)$$

Если волновые функции (1) записать аналогично задаче 6 и подставить в (2), получим:

$$\rho_S(x) = \frac{|A|^2}{L} \left[\frac{1}{l_1^2} + \frac{1}{l_2^2} + \frac{2}{l_1 l_2} \cos \frac{p}{\hbar} (l_2 - l_1) \right].$$

При $x \ll l$; $b \ll l$; $x \approx b$ можно положить в амплитудах $l \approx l_1 \approx l_2$, но в фазе $l_2 - l_1$ необходимо разницу учесть.

$$l_2 = \left[l^2 + \left(x + \frac{b}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx l + \frac{bx}{2l} + 0 \left(\frac{b^2 + x^2}{2l} \right),$$

$$l_1 = \left[l^2 + \left(x - \frac{b}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx l - \frac{bx}{2l} + 0 \left(\frac{b^2 + x^2}{2l} \right),$$

$$l_2 - l_1 = \frac{bx}{l}.$$

Отсюда

$$\rho_S(x) = \frac{2|A|^2}{L^2 l^2} \left(1 + \cos \frac{pbx}{\hbar l} \right).$$

Максимум $\rho_S(x)$ соответствует $\cos \frac{pbx}{\hbar l} = 1$; $\frac{pbx}{\hbar l} = 2\pi n$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$

1. Положение максимумов $x_n = \frac{2\pi \hbar l n}{pb} = \frac{h l n}{pb} = \frac{\lambda l n}{b}.$

2. При $x_1 - x_0 = a$; $\lambda = av/l$.

3. В этом случае $A_2 = 2A_1 = 2A$. Интенсивность главного максимума возрастет в $9/4 = 2,25$ раза.

4. Интерференционная картина расширится вдвое.

5. Картина сместится вниз на величину hl/L .

6. Найдем A из условия нормировки. Поскольку $x \ll b$, то при нормировании волновой функции имеет смысл интегрировать в пределах $(-b, b)$. Тогда получим

$$|A| = \frac{Ll}{2\sqrt{b}}; A = \frac{Ll}{2\sqrt{b}} e^{i\delta}, \delta \in \mathbb{R}.$$

8. Поток электронов падает на экран с двумя щелями 1 и 2 (рис. 2). В точке P расположено входное отверстие счетчика. Пусть ψ_1 – волновая функция частицы, достигшей точки P , если была открыта щель 1, а ψ_2 – если была открыта только щель 2. Отношение $\psi_2 / \psi_1 = \eta = 3,0$. Если открыта только щель 1, счетчик регистрирует $N_1 = 100$ электронов в секунду.

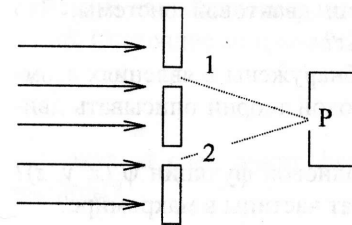


Рис. 2

Сколько электронов в секунду будет регистрировать счетчик, если:

- открыта только щель 2;
- открыты обе щели и в точке P наблюдается интерференционный максимум;
- то же, что в пункте б), но в точке P – минимум.

Решение.

$$а) \frac{N_2}{N_1} = \left(\frac{\psi_2}{\psi_1} \right)^2 = \eta^2; N_2 = \eta^2 N_1 = 900;$$

$$б) \frac{N}{N_1} = \frac{(\psi_1 + \psi_2)^2}{\psi_1^2} = 1 + \frac{2\psi_2}{\psi_1} + \left(\frac{\psi_2}{\psi_1} \right)^2 = 1 + 2\eta + \eta^2 = (1 + \eta)^2; N = N_1(1 + \eta)^2 = 1600;$$

$$в) N = N_1(1 - \eta)^2 = 400.$$

9. Параллельный поток моноэнергетических электронов падает нормально на диафрагму с узкой прямоугольной щелью, ширина которой $b = 0,1$ мм. Определить скорость этих электронов, если известно, что на экране, отстоящем от щели на расстоянии $l = 0,5$ м, ширина центрального дифракционного максимума $\Delta x = 8$ мкм.

Ответ: $v = hl / mb \Delta x = 4,5 \cdot 10^5$ м/с.

10. Параллельный поток электронов, ускоренных разностью потенциалов $V = 25$ В, падает нормально на диафрагму с двумя узкими щелями, расстояние между которыми $d = 50$ мкм. Определить расстояние между соседними максимумами интерференционной картины на экране, расположенной на расстоянии $l = 1$ м от щелей.

Ответ: $hl / 2d \sqrt{2meV} \approx 2,5$ мкм.

11. Проходя через отверстие, электроны попадают на один из трех участков экрана: A , B или C . На участок B они попадают чаще, чем на участки A или C . Вы собираетесь пропустить через отверстие очередной электрон. Ответьте на вопросы:

1. Можно ли предсказать, куда попадет электрон?

2. В какой из участков – A , B или C – вероятность попадания наибольшая?

12. Сформулируйте постулат о состоянии квантовой системы. Что такое волновая функция? От чего она зависит?

13. Почему волновые свойства частиц обнаружены в явлениях атомного масштаба? Можно ли в рамках квантовой теории описывать движения макротел? Вселенной?

14. Что означают координаты x , y , z в волновой функции $\psi(x, y, z)$? Чем эти координаты отличаются от координат частицы в макромире?

15. Как в квантовой механике понимается классическое выражение «частица движется»?

16. Волновая функция позволяет получить полную информацию о квантовой системе. Что это значит?

17. Может ли квантовая частица покоиться? Почему?

18. Обязательно ли использование ψ -функции в аппарате квантовой механики? Всегда ли ψ -функции имеют математический вид волн? Приведите примеры, подтверждающие Ваши утверждения.

19. Каким условиям должна удовлетворять волновая функция частицы? Какой физический смысл имеют стандартные условия: непрерывности, однозначности, ортогональности, нормированности ψ ?

20. Какой физический смысл можно увидеть в том, что ψ -функция свободной частицы не нормируется обычным образом? Какой физический смысл в нормировке волн Де Бройля по Борну?

21. Сформулируйте принцип суперпозиции полей, волн, сил и т. д.

22. Пусть r – расстояние до некоторой фиксированной точки, которое может принимать значения от 0 до ∞ . Волновая функция частицы имеет вид Ae^{ar} . Любые ли значения r допустимы?

23. Может ли функция e^r быть волновой функцией? А функция e^{ir} ? Почему? Может ли функция $\arcsin x$ быть волновой функцией?

24. Пусть α – угол, определяющий положение точки на окружности. Нужны ли какие-либо ограничения на функцию $\psi = e^{iam}$, чтобы она могла быть волновой функцией? ($m = \pm 1, \pm 2, \dots$)

25. Какое выражение характеризует плотность вероятности найти частицу с координатами x , y , z ?

26. Чем отличается плотность вероятности от вероятности? Какова вероятность найти частицу в точках x_0 , y_0 , z_0 ? А плотность вероятности?

27. Какие эксперименты указывают на невозможность классического описания движения микрочастицы?

28. Состояние микрочастицы характеризуется волновой функцией

$$\Psi = A \exp \frac{i}{\hbar} p x.$$

Какая из следующих функций (1), (2) описывает другое состояние частицы?

$$\Psi = A \exp \frac{i}{\hbar} p' x, \quad (1)$$

$$\Psi = A \exp \frac{i}{\hbar} p x'. \quad (2)$$

29. Для чего введен принцип суперпозиции состояний в квантовой механике?

30. Какой математический смысл имеет утверждение, что умножение волновой функции на любую постоянную C не меняет состояние системы?

31. Будет ли суперпозиция двух разных волн Де Бройля описывать состояние с определенным импульсом и энергией?

2. ОПЕРАТОРЫ

32. Почему математический аппарат квантовой механики использует операторы? Что называется оператором? Сформулируйте постулат об операторах.

33. Почему операторы квантовой механики должны быть линейными?

34. Проверьте, линейны ли операторы:

а) d/dx ; б) id/dx ; в) $x + d/dx$; г) $\hat{A}_1 = \int \psi_1^2(1) \frac{1}{r_{12}} dV_1$;

д) оператор комплексного сопряжения; е) $(-\hbar^2/2m) \sum_i \nabla_i^2$.

35. Почему операторы квантовой механики должны быть эрмитовыми?

36. Проверьте, являются ли эрмитовыми операторы:

а) d/dx ; б) id/dx ; в) $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$; г) $\hat{A}_1 = \int \psi_1^2(1) \frac{1}{r_{12}} dV_1$;

д) $\hat{H} = \hat{T} - \frac{e^2}{r_1}$, где $\hat{T} = (-\hbar^2/2m) \nabla^2$.

Решение. В каждом из случаев (а – д) необходимо проверить условие эрмитовости оператора:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \hat{F}^* \psi_1^* dx.$$

$$б) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* i \frac{d}{dx} \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* i d\psi_2 = (\psi_1^* \psi_2)_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 i d\psi_1^* = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(i \frac{d}{dx} \right)^* \psi_1^* dx;$$

Здесь проведено интегрирование по частям и учтено, что на границах области интегрирования (в данном случае на $-\infty$ и ∞) волновая функция обращается в нуль. Полученное соотношение показывает, что условие эрмитовости выполняется.

37. Выполните действия с операторами:

а) $(d/dx + x)^2$; б) $\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right)^3$; в) $\left(i \frac{d}{dx} + 2\varphi \right)^2$.

Решение. Чтобы выполнить действия с оператором, необходимо подействовать им на волновую функцию, произвести действия, а в результате волновую функцию отбросить.

$$\begin{aligned} а) \left(\frac{d}{dx} + x \right)^2 \psi(x) &= \left(\frac{d}{dx} + x \right) \left(\frac{d\psi}{dx} + x\psi(x) \right) = \\ &= \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + x \frac{d\psi(x)}{dx} + \frac{d}{dx} (x\psi(x)) + x^2\psi(x) = \\ &= \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + x \frac{d\psi(x)}{dx} + x \frac{d\psi(x)}{dx} + x^2\psi(x) + \psi(x). \\ \left(\frac{d}{dx} + x \right)^2 &= \frac{d^2}{dx^2} + 2x \frac{d}{dx} + x^2 + 1. \end{aligned}$$

38. Подействуйте оператором на функцию:

$$\nabla^2 \sin 2x \cdot e^{i2y} \cos z.$$

Решение.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z &= e^{i2y} \cdot \cos z \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin 2x + \sin 2x \cdot \cos z \frac{\partial^2}{\partial y^2} \times \\ &\times e^{i2y} + \sin 2x e^{i2y} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \cos z = -e^{i2y} \cdot \cos z (4 \sin 2x) - 4 \sin 2x \cdot e^{i2y} \times \end{aligned}$$

$$\times \cos z - \sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z = -9[\sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z].$$

39. Найдите операторы \hat{M}_z и ∇^2 :

- а) в сферической системе координат;
б) в цилиндрической системе координат.

40. Оператор квадрата углового момента в сферической системе координат имеет вид: $\hat{M}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2$. Запишите оператор $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ в явном виде и подействуйте оператором \hat{M}^2 на следующие функции:

- а) $e^{i2\varphi} \cos \theta$; б) $\sin \varphi \cos 2\theta$; в) $e^{i\theta} \sin 2\varphi$.

41. Найдите операторы, переводящие одни функции в другие:

- а) $\psi(x) \xrightarrow{B} \psi(x+a) = \hat{T} \psi(x)$;
б) $\psi(\varphi) \xrightarrow{B} \psi(\varphi + \alpha) = \hat{T} \psi(\varphi)$;
в) $\psi(\bar{r}) \xrightarrow{B} \psi(\bar{r} + \bar{a}) = \hat{T} \psi(\bar{r})$.

Решение.

в) Разложим $\psi(\bar{r} + \bar{a})$ в ряд в точке $\bar{a} = 0$.

$$\psi(\bar{r} + \bar{a}) = \psi(\bar{r}) + \frac{\bar{a} \nabla}{1!} \psi(\bar{r}) + \frac{(\bar{a} \nabla)^2}{2!} \psi(\bar{r}) + \dots + \frac{(\bar{a} \nabla)^n}{n!} \psi(\bar{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\bar{a} \nabla)^n}{n!} \psi(\bar{r}),$$

$$\text{где } (\bar{a} \nabla)^n = \left(a_x \frac{\partial}{\partial x} + a_y \frac{\partial}{\partial y} + a_z \frac{\partial}{\partial z} \right)^n.$$

Учтем, что $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$; тогда $\psi(\bar{r} + \bar{a}) = e^{\bar{a} \nabla} \psi(\bar{r})$; $\hat{T} = e^{\bar{a} \nabla}$, где e , возведенная в степень оператора, подразумевает разложение степени в ряд.

42. Найдите коммутаторы:

- а) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; б) $[\hat{M}_x, \hat{M}_y]$; в) $[\hat{M}^2, \hat{M}_z]$; г) $[\hat{x}, \hat{M}_y]$.

Указание: Так как коммутатор – сложный оператор, для его получения необходимо воспользоваться правилом, сформулированным в начале решения задачи 37, а.

43. Покажите, что коммутатор $[\hat{M}_z, \nabla^2] = 0$.

44. Коммутирует ли гамильтониан частицы с оператором импульса, оператором потенциальной энергии?

3. ИЗМЕРЕНИЯ. СООТНОШЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

45. Сформулируйте постулат об измерении.

46. Пусть частица находится в состоянии ψ . Какова должна быть эта функция, чтобы некоторая физическая величина в результате измерения не давала разброса значений?

47. Как узнать теоретически, дает ли в состоянии ψ величина L разброс значений?

48. Пусть при единичном измерении интересующей нас величины L мы получили значение $L = L_k$. Можно ли на данном основании утверждать, что до этого измерения частица находилась в таком состоянии, что L равнялась L_k ?

49. Пусть частица находится в состоянии $\psi(x, t)$, а функции $\{\varphi_n(x)\}$ являются собственными функциями некоторого оператора \hat{L} . Запишем разложение:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \varphi_n(x). \quad (1)$$

Ответьте:

- а) зависят ли коэффициенты C_n от x ?
б) зависят ли коэффициенты C_n от t ?
в) какой физический смысл имеют коэффициенты C_n ?
г) как из (1) выразить C_n ?
д) каковы математические основы записи (1)?
е) что является физической основой записи (1)?

50. Частица находится в состоянии

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(x, t) + \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_4(x, t) + \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_6(x, t),$$

где $\varphi_n(x, t)$ – собственные функции оператора \hat{L} .

Ответьте:

- а) какие величины будут получаться при измерении L ?

б) какова вероятность получить при измерении значения $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6, L_7$?

51. Волновая функция частицы не удовлетворяет уравнению

$$\hat{L}\psi(x, t) = L\psi(x, t).$$

Может ли в результате измерения получиться величина L_k ? С какой вероятностью?

52. Общей собственной функцией операторов \hat{M}^2 и \hat{M}_z электрона в атоме является функция

$$\psi(\varphi) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \exp(2i\varphi).$$

Каковы следствия этого факта? Что это значит? Каков будет результат измерения \hat{M}^2 и \hat{M}_z ?

53. Пусть величина в некотором состоянии может принимать два значения: L_1 и L_2 . Будут ли вероятности их одинаковы?

54. Можно ли одновременно точно измерить полную энергию частицы E и ее потенциальную энергию U ? Кинетическую энергию T и потенциальную U ?

55. Могут ли одновременно точные значения иметь величины x и p_x ?

56. Показать, что измерение координаты x частиц с помощью узкой щели шириной b вносит неопределенность в их импульсы Δp_x такую, что $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$.

Решение. Измерение координаты x частиц путем сужения щели b приводит к дифракции частиц (рис. 3), при которой появляется неопределенность в импульсе Δp_x вдоль

оси x : $\Delta p_x \approx h/\Delta\lambda$, где $\Delta\lambda$ – неопределенность в дебройлевской длине волны частицы, имеющая порядок $\Delta\lambda \approx b$. Чем меньше ширина щели, тем меньше $\Delta\lambda$ и больше $\Delta p_x \approx h/b$. Неопределенность в координате частицы $\Delta x \approx b$. Отсюда:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h.$$

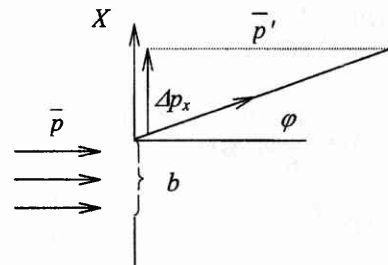


Рис. 3

57. Плоский поток частиц падает нормально на диафрагму с двумя узкими щелями, образуя на экране дифракционную картину (рис. 4). Показать, что попытка определить, через какую щель прошла та или иная частица (например, с помощью введения индикатора И), приводит к разрушению дифракционной картины. Для простоты считать углы дифракции малыми.

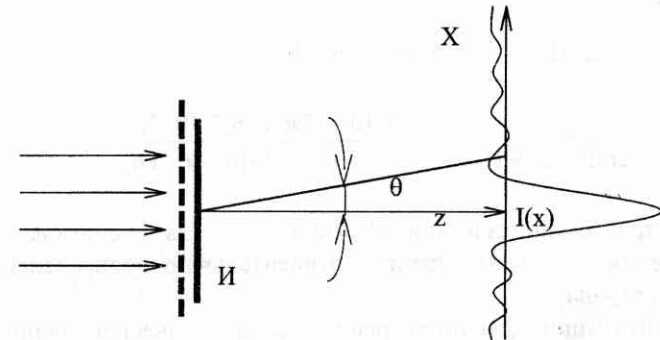


Рис. 4

Решение. Сравним неопределенность Δp_x , вносимую при измерении индикатором И, с той ($\Delta p'_x$), которая необходима, чтобы дифракционная картина не разрушилась. Чтобы установить, через какую щель прошла частица, ее x -координата должна быть определена индикатором И с погрешностью $\Delta x < d/2$, где d – расстояние между щелями. Это значит, что в соответствии с принципом неопределенности измерение вносит неопределенность Δp_x в p_x -проекцию импульса $\Delta p_x \geq 2h/d$.

Но условие того, что дифракционная картина не разрушится, состоит в следующем: $\Delta p'_x \ll p\Theta$, где $\Delta p'_x \approx h/\lambda$, а λ – дебройлевская длина волны частицы; причём $\Theta = \lambda/d$. Таким образом, $\Delta p'_x \ll h/d$, а вносимая индикатором неопределенность – $\Delta p_x \gg \Delta p'_x$, то есть много больше той, при которой дифракционная картина сохранилась бы.

58. Сравнить скорость электрона на первой боровской орбите с неопределенностью скорости электрона в атоме водорода, полагая размер атома порядка 0,1 нм.

Решение. Неопределенность в координате электрона $\Delta x \leq l = 0,1 \text{ нм}$, тогда $\Delta v_x \geq h/ml \approx 10^6 \text{ м/с}$. Скорость же электрона найдем из условия Бора о том, что в первой орбите электрона должна укладываться одна длина волны, т. е. $\lambda = 2\pi r = h/mv$; $v = h/mr \approx 10^6 \text{ м/с}$, т. е. $v \approx \Delta v$.

59. Оценить минимальную кинетическую энергию электрона, локализованного в области размером $l = 0,1 \text{ нм}$.

Решение.

$$T \geq \Delta E = \frac{\Delta p^2}{2m}; \Delta x \leq l; \Delta p = h/l; \Delta E \geq \frac{h^2}{2ml^2},$$

$$\Delta E \leq T_{\min} \approx \frac{h^2}{2ml^2} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 0,1 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/Эв}} \approx 150 \text{ Эв}.$$

60. Электрон с кинетической энергией $T = 10 \text{ Эв}$ локализован в области размером $l = 1 \text{ мкм}$. Оценить относительную неопределенность скорости электрона.

61. Оценить минимальную энергию E_{\min} гармонического осциллятора, имеющего массу m (потенциал $U = kx^2/2$, частота $\omega = (k/m)^{1/2}$), используя соотношение неопределенности.

62. Оценить с помощью соотношения неопределенности энергию связи электрона в основном состоянии атома водорода и соответствующее расстояние электрона до ядра.

Решение. Энергия электрона $E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$.

Так как r — размер области локализации электрона, для оценки p имеем $p \sim h/r$.

$$E \approx \frac{h^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

Найдем \min этого выражения: $(\partial E / \partial r) = 0$.

$$\frac{\partial E}{\partial r} = -\frac{h^2}{mr^3} + \frac{e^2}{r^2} = 0 \rightarrow \frac{h^2}{mr} = e^2; r_{\min} = \frac{h^2}{me^2} = a = 0,529 \text{ \AA} - \text{радиус первой боровской орбиты}.$$

$$E_{\text{св}} \sim -me^4/2h^2 = -13,6 \text{ Эв}.$$

63. Оценить минимальную возможную энергию электронов в атоме He и соответствующее расстояние от электрона до ядра.

Решение. Обозначим заряд ядра Ze , а размеры областей локализации электронов — r_1 и r_2 . Тогда для оценки импульсов имеем: $p_1 \sim h/r_1$; $p_2 \sim h/r_2$, так что кинетическая энергия электрона:

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right).$$

Примечание:

$$\frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \approx \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}} \approx \frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

Для энергии взаимодействия между электронами примем поэтому величину порядка $e^2/(r_1 + r_2)$.

$$E(r_1; r_2) = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) - Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

Считая $r_1 = r_2$ и используя $(\partial E / \partial r_1) = 0$, находим:

$$r_{\min} = \frac{h^2}{me^2} \cdot \frac{1}{Z - 1/4}; E_{\min} = -2 \left(Z - \frac{1}{4} \right) \frac{me^4}{2h^2} = -2(Z - 1/4) 13,6 \text{ Эв}.$$

64. Атом испустил фотон с длиной волны $\lambda = 600 \text{ нм}$ за время $\tau = 18^{-8} \text{ с}$. Оценить неопределенность Δx , с которой можно установить координату фотона в направлении его движения, а также относительную неопределенность его длины волны.

Решение. $\Delta x \sim c\tau = 3 \text{ м}$; $(\Delta\lambda/\lambda) = c\tau/\lambda$; $\Delta E \Delta t = hc\tau/\Delta\lambda \geq h$; $\Delta\lambda \leq c\tau$.

65. Монохроматический параллельный пучок электронов нормально падает на диафрагму с энергией $E = 100 \text{ Эв}$, в которой узкая щель (рис. 5). На расстоянии $L = 100 \text{ см}$ от диафрагмы расположен экран. Оцените ширину щели, при которой ширина изображения на экране будет минимальной.

Решение. Пусть b – ширина щели, а Δ' – уширение, связанное с неопределенностью импульса Δp , вызванного дифракцией прохождения через щель. Положив $\Delta y \approx b$, имеем:

$$p = \sqrt{2mE}; \Delta p \approx h/b,$$

$$\Delta' = L\theta = L \cdot \frac{\Delta p}{p} = \frac{hL}{pb},$$

$$\Delta = \Delta' + b = b + \frac{Lh}{b\sqrt{2mE}} \approx 2b = 8,8 \text{ мкм},$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0; \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 1 - \frac{Lh}{b^2\sqrt{2mE}}; b = \sqrt{\frac{hL}{\sqrt{2mE}}} \approx 4,4 \text{ мкм}.$$

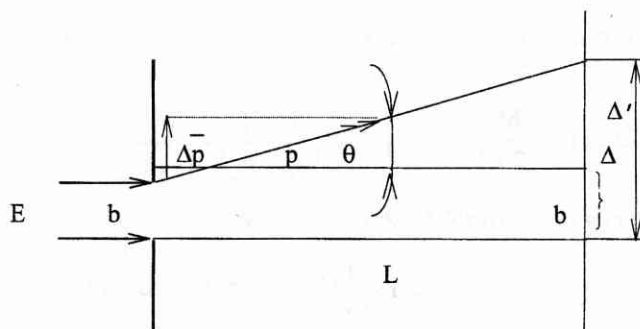


Рис. 5.

66. Проверьте принцип неопределенности на примере основного состояния электрона в одномерной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками.

67. Пользуясь принципом неопределенности, оцените энергию основного состояния иона Li^+ .

68. Какая возникает неопределенность в энергии частицы массой m при ее локализации в области размером l см?

69. Частица массой m движется в одномерной прямоугольной яме шириной l с бесконечно высокими стенками. Неопределенность в координате частицы $\Delta x = l$, импульс же частицы известен точно из ее полной энергии. Не противоречит ли это неравенству Гейзенберга?

70. Не противоречит ли принципу неопределенности состояние электрона в атоме с нулевым моментом количества движения?

Указание. Чтобы ответить на вопрос, запишите выражение для оператора кинетической энергии электрона, движущегося в поле центральных сил в сферической системе координат.

71. Оцените величину кулоновского отталкивания электронов в атоме He.

72. Два атома водорода сближаются из бесконечности на конечное расстояние. Как изменяются уровни энергии в системе?

4. СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ И СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ ОПЕРАТОРОВ

73. Пусть $\hat{L} = \frac{d^2}{dx^2}$. При каком значении L_n функция $\Psi_n = \sin nx$ является решением уравнения $\hat{L}\Psi_n = L_n\Psi_n$?

Решение. Подставляем оператор \hat{L} на Ψ_n .

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \sin nx \right) = \frac{d}{dx} n \cos nx = -n^2 \sin nx; L_n = -n^2.$$

74. Покажите, что собственной функцией оператора \hat{L} предыдущей задачи является функция $\Psi(x) = c_1 \sin nx + c_2 \cos nx$, где c_1 и c_2 – произвольные постоянные.

75. Найдите собственные функции операторов:

$$\text{а) } \hat{H} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad \text{б) } \hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

76. Найдите собственные значения и собственные функции оператора \hat{H}^{-1} , если для оператора \hat{H} они равны E_n и Ψ_n .

77. Покажите, что две разные собственные функции эрмитовского оператора ортогональны.

78. Покажите, что волна де Бройля $\psi_p(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}}$ является собствен-

венной функцией оператора кинетической энергии частицы $\hat{T} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2$.

79. Покажите, что волны де Бройля $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ и $\psi_{-\vec{p}}(\vec{r})$ ортогональны, но относятся к одному и тому же собственному значению $T = \vec{p}^2 / 2m$. Каков физический смысл вырождения состояний оператора кинетической энергии?

80. Эрмитовский оператор задан в виде матрицы $F = \begin{pmatrix} a & b \\ b & d \end{pmatrix}$. Определите собственные значения и собственные функции оператора \hat{F} .

81. Покажите, что если оператор симметрии системы \hat{R} оставляет неизменным гамильтониан, то состояния системы вырождены.

82. Какой физический смысл имеет ортогональность собственных функций оператора? А нормированность?

83. В чём состоит физический смысл вырождения собственных функций оператора \hat{M}^2 ?

5. УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СО ВРЕМЕНЕМ

84. Чем отличается уравнение Шрёдингера от уравнения диффузии?

85. Почему в левой части уравнения Шрёдингера стоит частная, а не полная производная по t ?

86. Что называется полным набором величин? Сколько величин входит в полный набор?

87. Чем отличается полный набор величин в квантовой механике от полного набора величин в классической механике?

88. Что такое интеграл движения? Какая разница в истолковании интегралов движения в квантовой и классической механике?

89. Что понимают под стационарным состоянием в квантовой механике? Чем это толкование отличается от классического?

90. Если стационарное состояние в квантовой механике меняется со временем, почему оно называется стационарным?

91. Как стационарное квантовое состояние зависит от времени?

92. Выясните зависимость от времени средней величины $\langle A \rangle$ не зависящего от времени оператора \hat{A} , если состояние частицы:

а) не стационарно;

б) стационарно.

93. Запишите уравнение Шрёдингера в энергетическом представлении.

94. Запишите уравнение Шрёдингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ в L-представлении, если спектр оператора \hat{L} дискретный ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \dots$).

95. Запишите гамильтониан для следующих микросистем:

а) Li, б) Be, в) Li₂, г) Be₂⁺, д) H₂O.

96. Покажите, что гамильтониан двух изомеров одинаков.

97. Покажите, что:

а) гамильтониан молекулы не меняется при перестановке любой пары частиц молекулы;

б) гамильтониан левой и правой частей уравнения химической реакции одинаков.

98. Покажите, что из уравнения Шрёдингера следует закон сохранения массы.

99. Покажите, что из уравнения Шрёдингера следует закон сохранения электрического заряда.

100. Что в квантовой механике называют:

а) потенциальной ямой?

б) потенциальным барьером?

в) потенциальной стенкой?

101. Напишите уравнение Шрёдингера для стационарных состояний частицы, имеющей энергию E и движущейся в потенциалах вида (рис. 6).

Решение.

$$\text{в)} -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U(x) \psi = E \psi,$$

где $U(x) = U_0$, при $x < 0$,

$$U(x) = -U_2 (1 - x/a) \text{ при } 0 \leq x \leq a,$$

$$U(x) = U_1, \text{ при } x > a;$$

з) при том же уравнении $U(x) = U_0$, при $x < 0$; $x > 2(b + R)$;

$$U(x) = 0, \text{ при } 0 \leq x \leq b; \quad b + 2R \leq x \leq 2(b + R);$$

$$U(x) = -\sqrt{(x - b - R)^2 - R^2}, \text{ при } b < x < b + 2R;$$

и) в этой задаче можно обойтись одной переменной: расстоянием по окружности. Тогда можно обозначить, например, $l = r\theta$. Учитывая, что в одномерном уравнении Шрёдингера от переменной l можно перейти к переменной θ , то есть

$$\frac{d^2 \psi}{dl^2} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial \theta^2},$$

уравнение Шрёдингера можно записать так:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \cdot \frac{d^2 \psi(\theta)}{d\theta^2} + U(r)\psi(\theta) = E\psi(\theta),$$

$$\text{где } U(r) = 0, \text{ при } |x| < r, \\ U(r) = \infty, \text{ при } |x| \geq r, \quad a \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi.$$

102. Обоснуйте качественно вид решений уравнения Шрёдингера для потенциалов предыдущей задачи. Чем отличаются решения уравнения Шрёдингера для систем а – з (рис. 6) от уравнения Шрёдингера для частицы в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

103. Придумайте одномерный потенциал, отличный от а – и задачи 101, и запишите для него уравнение Шрёдингера.

104. Что такое условия сшивания для волновой функции, и каков их физический смысл? Запишите условия сшивания для волновой функции задачи 101 (и).

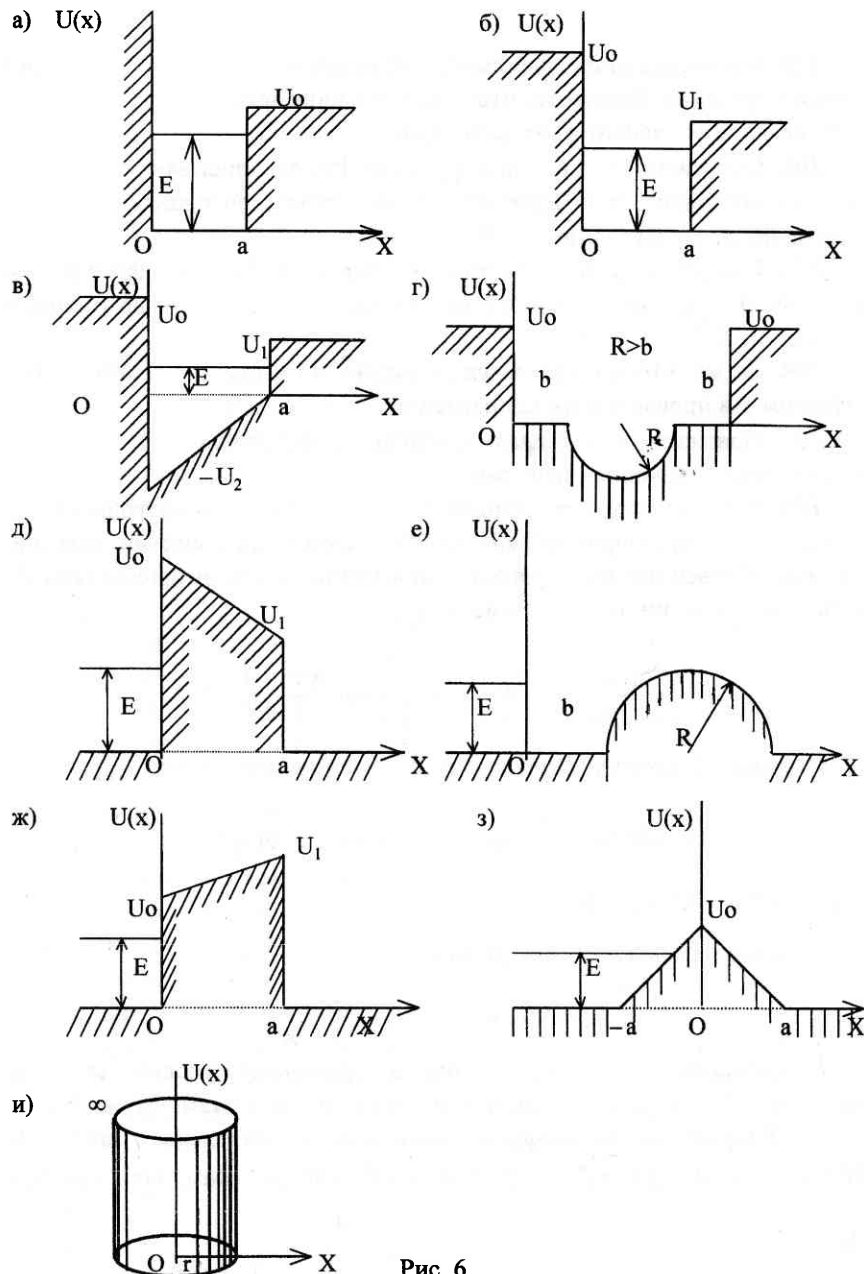


Рис. 6

105. Какие решения временного уравнения Шрёдингера называют стационарными? Покажите, что такие решения получаются в том случае, когда U не зависит от времени явно.

106. Как изменится волновая функция $\Psi(x, t)$, описывающая стационарные состояния, если изменить начало отсчета потенциальной энергии на некоторую величину ΔU ?

107. Найдите решения временного уравнения Шрёдингера для свободной частицы, движущейся с импульсом p в положительном направлении оси X .

108. То же, что и в предыдущей задаче, но частица движется с импульсом \vec{p} в произвольном направлении.

109. Покажите, что энергия свободно движущейся частицы может иметь любые значения (непрерывный спектр).

110. Частица массы m находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме шириной l с бесконечно высокими стенками. Покажите, что собственные значения энергии частицы и ее нормированные собственные функции ($0 < x < l$) имеют вид:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ml^2}; \quad \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}, n = 1, 2, \dots$$

Решение. Уравнение Шрёдингера внутри ямы имеет вид:

$$-\left(\hbar^2 / 2m\right) \psi''(x) = E \psi(x) \text{ или } \psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad (1)$$

$$\text{где } k^2 = 2mE / \hbar^2 = p^2 / \hbar^2.$$

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}.$$

Коэффициенты C_1 и C_2 находим из граничных условий: $\psi(0) = 0$; $\psi(l) = 0$. Из первого граничного условия получаем $C_1 = -C_2$ и $\psi(x) = 2i C_1 \sin kx$; из второго граничного условия имеем $\sin kl = 0$, $kl = n\pi$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$. Значения $n = 0$ отбрасываем, так как при

этом значении $\psi(x)$ тождественно равно нулю во всех точках внутри ямы, что соответствует отсутствию такого состояния.

$$k = n\pi / l; \quad \psi_n(x) = C \sin(n\pi x / l).$$

Здесь мы воспользовались принципом суперпозиции, умножив $\Psi(x)$ на постоянное число $-0,5i$. Коэффициент C находим из условия нормировки:

$$C^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1, \quad \text{откуда } C = \sqrt{2/l}, \quad \text{а из условия}$$

$$(2mE_n / \hbar^2) = (n^2 \pi^2 / l^2) \text{ находим } E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}.$$

111. Частица массы m находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Найдите энергию E частицы в стационарном состоянии:

а) описываемом волновой функцией $\psi \approx \sin kx$, где k – заданная постоянная, x – расстояние от одного края ямы;

б) если ширина ямы l и число узлов волновой функции $\Psi(x)$ равно N .

112. Частица находится в одномерной потенциальной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками. Ширина ямы l . Найдите нормированные ψ -функции стационарных состояний частицы, взяв начало отсчета координаты x в середине ямы.

113. Частица находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Найдите:

а) массу частицы, если ширина ямы l и разность энергий 3-го и 2-го энергетических уровней равна ΔE ;

б) квантовое число n энергетического уровня частицы, если интервалы энергии до соседних с ним уровней (верхнего и нижнего) относятся как $\eta:1$, где $\eta=1,4$.

114. Частица массы m находится в основном состоянии в одномерной потенциальной яме шириной l с бесконечно высокими стенками. Найдите:

а) силу давления, которую оказывает частица на стенку;

б) работу, которую нужно совершить, чтобы медленно сжать яму в η раз.

115. Частица находится в основном состоянии в одномерной потенциальной яме шириной l с бесконечно высокими стенками. Найдите вероятность пребывания частицы в области $l/3 < x < 2l/3$.

116. Частица массы m находится в основном состоянии в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Максимальное значение плотности вероятности местонахождения частицы равно P_m . Найдите ширину l ямы и энергию E частицы в данном состоянии.

117. Частица массы m находится в двумерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Координаты x, y частицы лежат в пределах $0 < x < a, 0 < y < b$, где a и b – стороны ямы. Найдите собственные значения энергии и нормированные собственные функции частицы.

118. Определите в условиях предыдущей задачи вероятность нахождения частицы с наименьшей энергией в области $0 < x < a/3, 0 < y < b/3$.

119. Частица массы m находится в двумерной квадратной яме с бесконечно высокими стенками. Сторона ямы равна l . Найдите значения энергии E частицы для первых четырех уровней.

120. Частица массы m находится в основном состоянии в двумерной квадратной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Найдите энергию E частицы, если максимальное значение плотности вероятности местонахождения частицы равно P_m .

121. Частица массы m находится в трехмерной прямоугольной потенциальной яме с абсолютно непроницаемыми стенками. Длины ребер ямы равны a, b, c . Найдите собственные значения энергии частицы.

122. Что называется квантовым осциллятором? Чем отличается квантовый гармонический осциллятор от классического?

6. ВЫРОЖДЕНИЕ

123. Что называется вырожденным состоянием? Покажите, что если функции ψ_1 и ψ_2 являются собственными функциями оператора \hat{L} , а состояния ψ_1 и ψ_2 – вырождены, то их линейная комбинация также является собственным состоянием системы.

124. Почему возбужденные состояния атома водорода вырождены?

125. Покажите, что если гамильтониан системы не меняется при некоторой операции симметрии, то состояние системы вырождено.

126. Подсчитайте кратность вырождения состояния электрона в атоме водорода при $n = 3$: а) без учета спина; б) с учетом спина.

127. Почему в трехмерной прямоугольной потенциальной яме состояния электрона вырождены?

7. МАТРИЧНАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЙ

128. Как записывается оператор в матричной форме? Что понимают под матричным элементом оператора?

129. Что представляет собой матрица оператора в собственном базисе?

130. Дайте определение эрмитовской матрицы: симметричной, положительно определенной. Почему матрица гамильтониана должна быть эрмитовской?

131. 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 векторы матрицы задачи 133.

8. АТОМ ВОДОРОДА

135. Почему задачу о движении электрона в атоме H удастся решить точно, а для атома гелия это невозможно?

136. Запишите наиболее общий вид волновой функции, описывающей 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 от ядра в атоме водорода.

139. Постройте угловую зависимость от угла θ орбитали электрона атома водорода Ψ_{2p_x} в плоскости XZ.

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.

Постройте:

а) график этой функции в зависимости от r ;

б) график зависимости вероятности нахождения электрона от расстояния r до ядра. Установите 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.

Постройте:

а) график этой функции в зависимости от r ;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона от расстояния r до ядра. Установите положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса боровской 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 боровской орбиты.

Построить:

а) график этой функции в зависимости от r ;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона от расстояния r до ядра. Установите положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса боровской 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 боровской орбиты.

Построить:

а) график этой функции в зависимости от r ;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона от расстояния r до ядра. Установите положения максимумов плотности вероятности в единицах радиуса боровской 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 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. Покажите, что матрицу $H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{bmatrix}$

можно привести к диагональному виду преобразованием подобия с матрицей поворота плоскости системы декартовых координат на 45° .

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

9. 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: $W_{11} = 0,4; W_{22} = 0,3; W_{33} = 0,2; W_{44} = 0,1; W_{12} = W_{13} = 0,1; W_{23} = 0,2; W_{14} = W_{24} = 0$.

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.

10. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

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

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

157. Что понимают в теории молекул под движением? Под вращением молекулы как целой системы? Под колебанием ядер? Под движением электронов?

158. Запишите уравнение Шрёдингера для молекул и ионов:

а) H_2^+ ; б) H_2 ; в) Li_2^+ ; г) Li_2 ; д) B_2 ; е) N_2 ; ж) O_2 ; з) C_6H_6 .

159. Почему уравнение Шрёдингера для молекулы не решается точно?

160. Как разделить приближенно вращательное движение молекулы как целой системы, 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.

Решение: Перейдем от общего уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \quad (1)$$

для внутренних движений электронов и ядер к уравнению Шрёдингера, описывающему движение электронов в поле покоящихся ядер. Для этого в гамильтониане из уравнения (1) $\hat{H} = \hat{T}_E + \hat{T}_{яд} + \hat{U}$ пренебрежем оператором кинетической энергии ядер. Тогда вместо (1) получим (2):

$$\hat{H}\phi_m(r,R) = \epsilon_m(R)\phi_m(r,R). \quad (2)$$

Так как совокупность функций $\{\phi(r,R)\}$ образует базис, разложим функции $\Psi(r,R)$ по этому базису:

$$\Psi(r,R) = \sum_K \chi_K(R)\phi_K(r,R). \quad (3)$$

После подстановки (3) в (1) придём к уравнению:

$$(\hat{T}_E + \hat{U}(r,R) + \hat{T}_{яд}) \sum_K \chi_K(R)\phi_K(r,R) = E \sum_K \chi_K(R)\phi_K(r,R), \quad (4)$$

которое с учётом (2) преобразуется к виду

$$\sum_K \chi_K(R)\epsilon_K(R)\phi_K(r,R) + \hat{T}_{яд} \sum_K \chi_K(R)\phi_K(r,R) = E \sum_K \chi_K(R)\phi_K(r,R). \quad (5)$$

Умножим (5) слева на $\phi_m^*(r,R)$. Интегрируя по пространству электронных переменных «r», после преобразований получим:

$$[\hat{T}_{яд} + \epsilon_m(R)]\chi_m(R) - \sum_K A_{MK} \chi_K(R) = E \chi_m(R). \quad (6)$$

Величина A_{mk} в (6) и есть матричный элемент оператора неадиабатичности, имеющий вид:

$$A_{mk} \chi_k(R) = - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \int \varphi_a^*(r, R_1 \dots R_a \dots) (\nabla_{R_a}^2 \varphi_k(r, R_1 \dots R_a \dots)) \chi_k(\dots R_a \dots) dr - \\ - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \int \varphi_a^*(r, R_1 \dots R_a \dots) \nabla_{R_a} \varphi_k(r, R_1 \dots R_a \dots) \nabla_{R_a} \chi_k(\dots R_a \dots) dr.$$

167. Пользуясь теорией возмущений, покажите что среднее значение оператора неадиабатичности имеет порядок $\sqrt{m/M}$, где m – масса электрона, а M – приведённая масса ядер молекулы.

168. Уравнение Шрёдингера с потенциалом Морзе для двухъядерной молекулы 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).

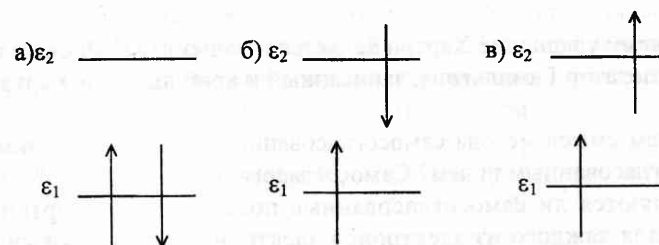


Рис. 7

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_2 , B_2 , Li_2^+ .

182. Сформулируйте теорему Бриллюэна. Напишите гамильтониан молекулы Li_2 в базисе четырех однократно и четырех двукратно возбужденных конфигураций.

183. Что понимают под электронной корреляцией? Под оператором электронной корреляции?

184. Каковы принципы нахождения многоконфигурационной волновой функции?

11. 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 Шрёдингера для молекулы Li_2 в приближении Хартри (а также Be_2 , Be_2^+ , B_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 в методе Хартри одинаковыми для каждого из электронов электронной оболочки химической частицы? Проверьте это на примере молекулы Be_2^+ . Объясните – почему?

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

191. Покажите, что в методе Хартри при суммировании энергии одноэлектронных орбиталей отталкивание электронов учитывается дважды и для правильного определения полной энергии электронов необходимо из удвоенной суммы энергий орбиталей ($2\sum E_i$) вычесть энергию отталкивания.

192. В чем достоинства и недостатки метода Хартри?

12. 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 молекул 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:

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

где $d\tau = dV d\sigma$; 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 Шрёдингера 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 самосогласованное поле в методе Хартри – Фока? А самосогласованная 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 самосогласованные поля одинаковыми для каждого из электронов 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?

13. 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 метода Хюккеля?

213. Зачем в приближении Хюккеля потребовалось ввести эффективный потенциал, создаваемый всеми электронами, кроме одного?

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 самосогласованного поля Хартри?

14. 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: $\text{FC} = \text{SCe}$.

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 $\text{F}_{\mu\nu}$ оператора энергии в базисе $\text{AO} \{ \chi \}$ 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 ? Подсчитайте 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-AO слэтеровского типа от r , а также зависимости $dW(r)$ – вероятности найти электрон в слое толщиной dr от r .

235. Прокомментируйте различные способы определения констант экранирования ядра для АО-Слэтера?

236. Каковы достоинства и недостатки АО-Слэтера?

237. Каковы преимущества и недостатки гауссовых орбиталей перед слэтеровскими АО?

15. ТЕОРИЯ ДВУХЪЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

238. Используя минимальный базис 1S-AO, 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. 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 $\mu = (r_a + r_b)/R$; $\nu = (r_a - r_b)/R$; $\tan \varphi = y/x$. Найдите области изменения координат μ, ν, φ .

Указание: Воспользуйтесь рисунком 8.

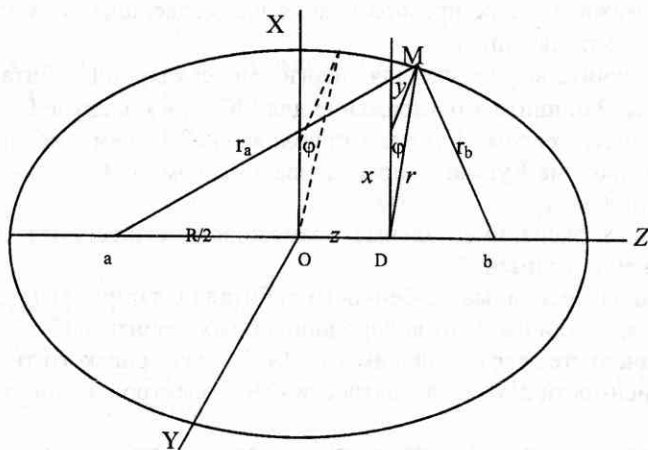


Рис. 8. Декартова и эллиптическая система координат

Для решения необходимо найти зависимости $x = x(\mu, \nu, \varphi)$, $y = y(\mu, \nu, \varphi)$, $z = z(\mu, \nu, \varphi)$. Пусть плоскость эллипса наклонена к плоскости листа бумаги под углом φ . Спроецируем точку M эллипса на ось Z

(точка D). Из рисунка видно, что $x = r \cos \varphi$; $y = r \sin \varphi$. Из $\triangle MaD$ и $\triangle MDb$ имеем:

$$r_a^2 = (z + R/2)^2 + r^2; \quad r_b^2 = (z - R/2)^2 + r^2. \quad (1)$$

По условию

$$r_a^2 = R^2(\mu^2 + \nu^2)/4; \quad r_b^2 = R^2(\mu^2 - \nu^2)/4. \quad (2)$$

Поочерёдно складывая и вычитая сначала равенства (1), а затем (2), приравнявая правые части равенств соответственно действиям, найдём:

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \varphi; \quad y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \varphi; \quad z = \frac{R}{2} \mu \nu.$$

241. 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 $\Psi_g(R), \Psi_u(R)$ от R. Покажите, что в точке $R/2$ $\Psi_u(R)$ имеет узел, а $\Psi_g(R)$ узла не имеет.

242. Найдите коэффициенты Ламэ h_μ, h_ν, h_φ для эллиптической системы координат, если

$$h_q = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q}\right)^2}, \quad \text{где } q = \mu, \nu, \varphi,$$

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \varphi; \quad y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \varphi; \quad z = \frac{R}{2} \mu \nu.$$

Ответ: $h_\mu = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\mu^2 - \nu^2}{1 - \nu^2}}; \quad h_\nu = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\mu^2 - \nu^2}{\mu^2 - 1}}; \quad h_\varphi = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\mu^2 - \nu^2}{1 - \nu^2}}$

243. Найдите коэффициенты Ламэ h_r, h_z и h_φ (см. № 242) в цилиндрической системе координат, ось OZ которой направлена вдоль линии, соединяющей ядра в двухъядерной молекуле, а начало координат находится на ядре a:

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

244. Найдите элемент объема в эллиптической системе координат:

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

Ответ: $dV = (R^3/8) (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$; $1 \leq \mu < \infty$; $-1 \leq \nu \leq 1$; $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

245. Найдите элемент объема в цилиндрической системе координат:

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

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. Постройте угловую зависимость σ - и π -молекулярных орбиталей в ионе H_2^+ в плоскости $Z = \text{const}$.

260. Постройте угловую зависимость δ -орбиталей гомоядерной двухатомной молекулы 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, постройте 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. Найдите 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. Вычислите интеграл перекрывания $S = \int \chi_{1s_a} \cdot \chi_{1s_b} dV$ между $1S_a$ - и $1S_b$ -АО в ионе H_2^+ при $R = \text{const}$. Вычисления выполните в эллиптической системе координат (см. № 240).

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

Указание: Сделайте замену величин r_a и r_b через эллиптические координаты и после разделения переменных интегрируйте по частям.

Ответ: $S = e^{-R/a_0} (1 + R/a_0 + (R/a_0)^2/3)$, где $R_0 = R/a_0$.

267. Вычислите в эллиптической системе координат (см. № 240) интеграл притяжения электрона:

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

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

268. Найдите интеграл притяжения к ядру b: $\int (\chi_a \chi_b) / r_b dV$ – и исследуйте его как функцию от R, если $\chi_{a(b)} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp(-r_{a(b)}/a_0)$.

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

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

271. Покажите, что s-АО инвариантны относительно поворотов декартовой системы координат.

272. Покажите, используя симметрию pσ-, pπ-АО, что интегралы типа $\langle p\sigma\pi | p\sigma\pi \rangle \neq 0$, $\langle p\sigma\pi | p\sigma s \rangle = 0$.

273. Найдите 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 $\int (e^2 / r_{12}) \psi_1(r_1)^2 dV_1$?

276. Постройте график $S=S(R)$ зависимости интеграла перекрывания $S = \int \chi_{1s_a} \cdot \chi_{1s_b} dV$ от R.

277. Постройте график зависимости интеграла задачи 267 от R. Сравните этот график с графиком функции $f(R) = e^2 / R$.

278. Постройте график зависимости интеграла задачи 268 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.

16. П-ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

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

280. Покажите, что π-МО планарных молекул антисимметричны относительно отражения в плоскости молекул.

281. Покажите, что для планарных молекул матрица эффективного гамильтониана F может быть представлена в блочном виде:

$$F = \begin{pmatrix} F_\sigma & 0 \\ 0 & F_\pi \end{pmatrix}, \text{ где элементы матриц нулевых блоков имеют вид:}$$

$$F_{\sigma\pi} = \int \psi_\sigma \hat{F} \psi_\pi dV = 0.$$

282. Для какого типа задач эффективно использование π-электронного приближения?

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

17. 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):

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

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

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 OX.

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?

18. ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

296. Что понимают под приближениями изолированной и реагирующей молекул в теории реакционной способности молекул?

297. Как количественно характеризуют реакционную способность молекул?

298. Что такое энергия нуклеофильной, радикальной и электронофильной локализаций?

299. Как находится энергия локализации в π -электронном приближении простого метода МО ЛКАО?

300. Определите в π -электронном приближении заряд на атоме, порядок связи, индекс свободной валентности. Как эти ИРС используются в теории реакционной способности?

19. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

301. Вещество – вид материи, состоящий из фундаментальных частиц, в основном нуклонов (протонов и нейтронов, входящих в состав ядер) и электронов [Физическая энциклопедия: В 5 т. М.: Советская Энциклопедия, 1988. Т. 1.]. Почему в этом определении сделана оговорка

«в основном»? Приведите примеры веществ, не содержащих электроны и (или) ядра.

302. Почему неверно определение, по которому вещество – это всё то, что нас окружает?

303. Почему неверно определение, согласно которому вещество – это вид материи, который воспринимается органами чувств человека?

304. В чём недостаток определения, по которому вещество – это макроскопическое образование, построенное из электронов и ядер атомов?

305. Электрон – это микробъект, который имеет массу покоя $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, электрический заряд $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, спин $s = (1/2)$ и т. д. Почему же понятия фундаментальных частиц, образующих вещество, определяются по результатам измерений: в данном случае – массы, электрического заряда, спина и т. д.?

306. Почему не лишено смысла утверждение, что вещество в основном содержит «пустоту»? Оцените, какую долю объёма тела человека займёт его масса, если частицы, образующие тело, плотно упаковать?

307. Понятие «строение» вещества в классической теории химического строения и в квантовой теории имеют разный смысл. В чём причины различий? Обсудите эти различия.

308. В чём состоит принципиальное отличие положений классической и квантовой теории строения вещества, каждая из которых утверждает, что свойства вещества связаны со строением химических частиц, из которых вещество состоит: атомов, молекул или ионов?

309. Одно из положений классической теории химического строения утверждает, что вещество построено из молекул, а молекулы из атомов. Ниже перечислены некоторые вещества. Назовите те из них, для которых, по-вашему, можно выделить молекулы в качестве составляющих частиц: воздух, тетрахлорид углерода, бензол, медный купорос, углекислый кальций, нафталин, хлорид натрия. Сделайте общий вывод.

310. Молекула – наименьшая устойчивая частица вещества, обладающая его основными физическими и химическими свойствами. Ниже перечислены некоторые свойства вещества. Какими из этих свойств обладает и молекула, и соответствующее вещество: твёрдость, плотность, растворимость, цвет, вкус, реакционная способность, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, коэффициент прелом-

ления, энтропия образования из атомов? Приведите и проанализируйте конкретные примеры. Сделайте общий вывод.

311. Почему справедливость положения классической теории химического строения, упомянутого в пункте 309, зависит от агрегатного состояния вещества?

312. Приведите как можно больше доказательств существования атомов и молекул. Воспользуйтесь, например, стехиометрическими законами химии. Найдите прямые и косвенные экспериментальные доказательства.

313. Ниже перечислены некоторые свойства веществ: *твёрдость, плотность, растворимость, реакционная способность, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, коэффициент преломления*. Найдите примеры для конкретных веществ, которые показали бы, что данное свойство вещества действительно зависит от строения химических частиц.

Указание: сравните свойства веществ, имеющих одинаковый химический состав, но разное строение. Например: алмаз и графит, C_2H_5OH и H_3COCH_3 и т. д.

314. Выберите из свойств, перечисленных ниже, то, которое, по вашему, зависит от строения частиц: *текучесть жидкостей и газов, объём газа, средняя энергия частиц газа, давление газа, распределение молекул газа по скоростям*.

315. Молекула должна обладать основными химическими свойствами соответствующего вещества. На самом деле химические свойства вещества и его молекулы различаются. Почему? Проанализируйте в качестве примера различия, которые наблюдаются в реакции окисления атома Fe и вещества Fe.

316. При каких физических условиях можно достаточно строго ввести понятие молекулы?

317. Можно ли говорить, что инертные газы состоят из молекул?

318. Вы набираете в колбу болотный газ. Какие частицы будут находиться в колбе? Как состав газа будет изменяться в зависимости от внешних условий?

20. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ

319. Выражение «Эквивалентность одинаковых частиц» означает, что если в каком-либо объекте (веществе, молекуле, комплексе и т. д.) одинаковые частицы переставить между собой, то свойства объекта останутся неизменными. Покажите, пользуясь свойством эквивалентности электронов, что вероятность dW_i найти какой-либо электрон молекулы в объёме dV_i не зависит от номера электрона, то есть:

$$dW_1 = dW_2 = \dots = dW_i = \dots = dW_j = \dots = dW_n.$$

320. Одночастичная плотность вероятности электронов молекулы определяется выражением:

$$\rho(i) = \int d\sigma \int |\Psi(1..n)|^2 dV_1 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_n$$

Для чего было введено понятие $\rho(i)$? Что означает символ i в скобках?

321. Покажите, что полная вероятность W найти какой-либо из n электронов молекулы в произвольном объёме V равна:

$$W = n \int_0^V \rho(1) dV_1,$$

где $\rho(1)$ – одночастичная плотность вероятности электрона.

322. Пусть $dW^{(i,j)}$ есть вероятность найти электроны i и j в некоторых элементах объёма dV_i и dV_j , когда остальные электроны находятся в молекуле где угодно, в соответствии с их вероятностными свойствами, то есть:

$$dW^{(i,j)} = dV_i dV_j \int d\sigma \int |\Psi(1..n)|^2 dV_1 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{j-1} dV_{j+1} \dots dV_n$$

Покажите, что вероятность $dW^{(i,j)}$ не зависит от номеров пары электронов.

323. Покажите, что вероятность dW_{12} найти какую-нибудь пару электронов в произвольно выбранных элементах объёма молекулы dV_i и dV_j равна:

$$dW_{12} = n(n-1) dW^{(i,j)},$$

где вероятность $dW^{(i,j)}$ определена в задаче 322.

324. Одноэлектронная плотность молекулы определяется выражением:

$$\rho_e(1) = -\text{пер}(1),$$

где n – число электронов молекулы, e – абсолютная величина заряда электрона.

Что означает символ 1 в скобках? Покажите, что одноэлектронная плотность не зависит от номера электрона, то есть

$$\rho_e(1) = \rho_e(2) = \dots = \rho_e(i) = \rho_e(n).$$

325. Покажите, что среднее значение одночастичного оператора не зависит от номера частицы, то есть

$$\langle \hat{G}(1) \rangle = \langle \hat{G}(2) \rangle = \dots = \langle \hat{G}(i) \rangle = \dots = \langle \hat{G}(n) \rangle.$$

326. Двухэлектронная плотность вероятности определяется выражением:

$$\begin{aligned} \rho_e(1,2) &= n(n-1) e^2 \rho(i,j) = \\ &= n(n-1) \int d\sigma \int |\Psi(1\dots n)|^2 dV_1 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{j-1} dV_{j+1} \dots dV_n \end{aligned}$$

Что означают числа 1 и 2 в скобках левой части выражения? Что означают буквы i и j в скобках выражения $\rho(i,j)$?

327. Покажите, что среднее значение двухчастичного оператора не зависит от номеров пары частиц.

328. Покажите, что если потенциальная энергия частиц подчиняется закону

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{1}{|x_a - x_b|}, \quad \text{то } U = \sum_j x_j \left(-\frac{\partial U}{\partial x_j} \right),$$

где $a, b, j = 1 \dots n$.

329. Электроны молекулы эквивалентны. Какой смысл вкладывает квантовая химия в понятия «внутренние», «валентные», «локализованные», «делокализованные» электроны и др.?

330. Покажите, что среднее значение энергии притяжения электронов к ядрам молекулы, подчиняется соотношению:

$$-\left\langle \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha,i}} \right\rangle = \sum_{\alpha} Z_\alpha e \int \frac{\rho_e(1) dV_1}{r_{1\alpha}}.$$

331. Покажите, что среднее значение энергии отталкивания электронов, выражается формулой:

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_e(1,2)}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

332. Покажите, что среднее значение кинетической энергии электронов молекулы характеризуется выражением:

$$\langle T \rangle = \int \rho_e(1) T(1) dV_1.$$

Указание: Воспользуйтесь теоремой вириала, чтобы перейти к одноэлектронной плотности.

333. Почему некорректно выражение для энергии молекулы, известное из классической химической теории строения:

$$E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \sum_{\alpha \dots \beta} \epsilon_{\alpha\beta},$$

где ϵ_{α} – энергия «эффективного» атома с номером α , а $\epsilon_{\alpha\beta}$ – энергия парных взаимодействий «эффективных» атомов с номерами α и β ?

334. Среднее значение энергии молекулы в квантовой теории имеет вид:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} e \rho_e(1) dV_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \int \frac{\rho_e(1) dV_1 dV_2}{r_{12}}.$$

Покажите, что из этого выражения может быть получено классическое выражение для энергии из предыдущей задачи при значениях:

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e \rho_e(1) dV_{1\alpha}}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \int_{v_{\alpha} v_{\alpha}^{(2)}} \frac{\rho_e(1,2) dV_1 dV_2}{r_{12}},$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha}^{(1)}} \frac{Z_{\beta} e \rho_e(1) dV_1}{r_{1\beta}} + \frac{1}{4} \int_{v_{\alpha}^{(1)} v_{\beta}^{(2)}} \frac{\rho_e(1,2) dV_1 dV_2}{r_{12}},$$

но объёмы v_{α} и v_{β} однозначно определить не удаётся. Объясните, с чем это связано?

335. Воспользуйтесь формулой для энергии молекулы из предыдущей задачи и запишите выражение для энергии атома.

336. Найдите формулу для энергии образования молекулы из атомов, воспользовавшись выражением для энергии молекулы из задачи 334 и выражением для энергии атома, полученным в задаче 335. Интерпретируйте физический смысл каждого из слагаемых полученной формулы.

337. Подтверждает ли квантово-химическое выражение для энергии молекулы классическое представление о химических связях, о разделении парных взаимодействий атомов в молекуле на «сильные» (валентные) и «более слабые» (невалентные взаимодействия атомов, непосредственно не связанных между собой)? Найдите и обсудите ваши доводы на конкретных примерах из химии.

21. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

338. Почему изучение геометрических свойств молекул – одна из актуальных задач химии?

339. В чём состоит принципиальное различие в представлениях о геометрии молекулы между классической и квантовой теорией строения?

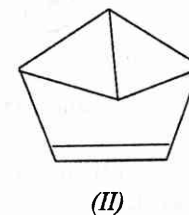
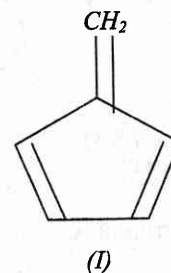
Ответ: Классическая теория химического строения рассматривает молекулу как систему, состоящую из атомов. С этой точки зрения геометрия молекулы, то есть её форма, направление химических связей, а также длина связей, характеризуется пространственным положением атомов.

«Порядок» расположения атомов в молекуле определяется структурной формулой, и для каждого индивидуального вещества все его молекулы совершенно одинаковы. Такое представление неправильно отражает реальность уже потому, что не может объяснить даже устойчивость молекулы.

С точки зрения квантовой теории молекула является единым микроскопическим объектом, построенным из электронов и ядер. Это значит, что волновая функция Ψ , описывающая состояние молекулы, имеет ненулевые значения лишь в ограниченной области пространства. В квантовой теории доказана теорема, утверждающая, что если движение частиц системы финитно (ограниченно), энергия системы принимает дискретный набор значений. Следовательно, дискретность энергетических

состояний молекулы – необходимое условие её устойчивости. Дискретным значениям энергий молекулы $E_1, E_2, \dots, E_n \dots$ соответствуют различные дискретные состояния $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n \dots$, у которых, строго говоря, различаются плотности вероятности распределения электронов и ядер в пространстве. Это значит, что в разных дискретных состояниях реальной молекулы различаются её геометрические, а также другие: электрические, энергетические и в том числе химические свойства.

Поскольку в реальном веществе молекулы распределены по энергиям в соответствии с законом Максвелла – Больцмана, несколько утрировано можно утверждать, что все молекулы одного и того же вещества различны, обладают своей химией, и следовательно, должна существовать не единственная химия одного и того же вещества. Например, бензол, возбуждённый ультрафиолетовым излучением, изомеризуется в фульвен (I) или бензвален (II), химия каждого из которых существенно отличается от химии бензола.



Вот почему передним краем современной химии является химия возбуждённых состояний молекул.

340. Для описания свойств молекул реальная квантовая химия использует адиабатическое приближение. В этом приближении считается, что электроны движутся в поле покоящихся ядер, а электронная энергия и электронная волновая функция зависят от межъядерных расстояний как от параметров. Какие же из частиц – ядра или электроны – определяют геометрию молекулы? Поясните свои рассуждения на примерах.

Ответ: Геометрия молекулы в каждом её дискретном электронном состоянии определяется формой адиабатического потенциала. Суще-

ствование минимума этого потенциала, являющееся необходимым условием устойчивости молекулы, обусловлено единственным отрицательным слагаемым этого потенциала, средним значением энергии взаимодействия электронов молекулы и ядер (см. задачи 330 и 334). Это слагаемое зависит и от особенностей распределения электронов молекулы, и от свойств её ядер: зарядов Z_{ae} , числа ядер и их распределения в пространстве, то есть от положений в пространстве минимумов адиабатического потенциала. Таким образом, геометрия молекулы зависит от свойств обоих видов частиц. Например, для трёхъядерных систем H_3 , He_3 , H_2O и CO_2 , имеющих разные ядра и разные числа электронов, характерны следующие разновидности геометрических распределений, которыми число таких разновидностей не исчерпывается (рис. 9).

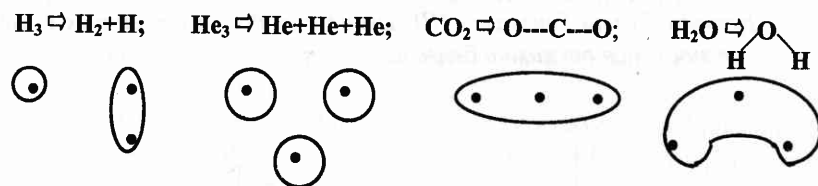


Рис. 9. Возможные распределения электронов и ядер в трёхъядерных многоэлектронных системах

341. Какова максимальная точность, с которой может быть задана геометрия молекулы?

342. Почему для молекул не существует методов прямого измерения геометрических параметров: межъядерных расстояний, валентных углов, двугранных углов поворота одних групп молекулы относительно других; и для получения информации о параметрах, упомянутых выше, приходится использовать различные вычислительные процедуры, названные *обратными задачами*?

✓ 343. Современная химия оперирует с тремя разновидностями геометрических параметров: равновесными, средними и эффективными. Каковы физические причины различия этих параметров? В каком соотношении находятся границы этих различий и погрешность расчётов геомет-

рических параметров молекул, связанная с использованием адиабатического приближения?

344. Почему различаются равновесные межъядерные расстояния, рассчитанные для молекулы в приближении гармонического и ангармонического осциллятора?

345. Одной из эффективных теорий, способных не только объяснять но и прогнозировать геометрические свойства молекул, является теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (теория Гиллеспи). Однако, несмотря на использование в этой теории терминологии квантовой химии, по существу, теория является полуклассической. В каких типах химических соединений следует с большой вероятностью ожидать неправильных предсказаний геометрии молекул? Почему? Приведите примеры.

346. Воспользуйтесь постулатами Гиллеспи и определите геометрическую форму следующих молекул: JCl_3 , JF_5 , JCl_2^- , SF_6 , SF_4O , XeF_2O_2 , JF_7 .

347. Определите с помощью постулатов Гиллеспи геометрическую форму молекул и ионов: JCl_2^+ , ClO_3^- , ClO_3F , $JO_2F_2^-$, BrF_5 , JOF_5 , $AlCl_4^-$, H_3O^+ .

348. Почему при любом геометрическом изменении молекулы её энергия сначала должна увеличиться, а затем – уменьшиться?

349. Изомерное превращение – это, с одной стороны, геометрическое изменение молекулы, а с другой – химическое превращение. Сформулируйте условия, при которых это превращение может происходить без разрушения молекулы. Приведите примеры.

350. Ниже приведены свойства двух изомеров C_2H_6O :

Свойство	I	II
$T_{пл}, ^\circ C$	-114	-141
$T_{кип}, ^\circ C$	78,3	-24,8
μ , Кл · м	$5,61 \cdot 10^{-30}$	$4,31 \cdot 10^{-30}$
Растворимость в воде	Неограниченная	Ограниченная
Взаимодействие с металлическим Na	1 M Na выделяет 11,2 л H_2	Не реагирует

Обоснуйте структурную формулу молекулы каждого изомера.

354. Согласно теории Гиллеспи, геометрия молекулы определяется электронной структурой узлового атома. По этой теории молекулы типа XY_2 , где X – щелочно-земельный элемент, а Y – галоген, должны быть линейными. Экспериментальные данные по геометрии молекул этой группы представлены в таблице. Здесь л – линейная, н – нелинейная молекула.

$X \backslash Y$	F	Cl	Br	J
Be	л	л	л	л
Mg	л	л	л	л
Ca	н	л	л	л
Sr	н	н	л	л
Ba	н	н	н	н

22. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

355. Для чего химия изучает и измеряет дипольные моменты молекул? Назовите основные области применения дипольных моментов в химии.

$$\vec{\mu} = \sum_{\alpha, \beta} \vec{\mu}_{\alpha, \beta},$$
$$\mu = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} - \sum_{v=1}^N \vec{r}_v, \quad (1)$$

Волновую функцию выберем в виде детерминанта Слэтера основного состояния молекулы и, учитывая, что в каждом столбце этого детерминанта стоят спин-орбитали электрона, соответствующего номеру столбца, разложим детерминант по элементам первого столбца:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{\begin{vmatrix} \varphi_1(1) \dots \varphi_1(k) \dots \varphi_1(N) \\ \vdots \\ \varphi_k(1) \dots \varphi_k(k) \dots \varphi_k(N) \\ \vdots \\ \varphi_N(1) \dots \varphi_N(k) \dots \varphi_N(N) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi_1(1) \dots \varphi_1(k) \dots \varphi_1(N) \\ \vdots \\ \varphi_k(1) \dots \varphi_k(k) \dots \varphi_k(N) \\ \vdots \\ \varphi_N(1) \dots \varphi_N(k) \dots \varphi_N(N) \end{vmatrix}} = \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N \varphi_k(1) A_{k1}^* . \quad (2)$$

Подставив (1) и (2) в выражение для среднего значения дипольного момента, учтя ортонормированность детерминантов Слэтера и независимость среднего значения оператора дипольного момента от номера электрона, получим:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} - \sum_{\pi} \sum_m \int \phi_{\pi}^*(1) \phi_m(1) dV_1 d\sigma_{z1} \int A_{\pi 1}^* A_{m1} d\tau, \quad (3)$$

где в последнем интеграле подразумевается интегрирование по всем объёмам электронов с номерами 2, 3, ..., N и всем проекциям спинов, кроме $d\sigma_{z1}$. Учитывая ортонормированность спин-орбиталей и спин-овых функций, переходя к молекулярным орбиталям $\psi_k(1)$ и замечая, что последний интеграл в правой части (3) равен $(N-1)!$, получаем:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} - 2 \sum_K \int \Gamma_1 \Psi_K^*(1) \Psi_K(1) dv_1. \quad (4)$$

Представляя молекулярные орбитали в виде ЛКАО:

$$\Psi_K(1) = \sum_{\gamma} c_{\gamma}^K \chi_{\gamma}(1)$$

и подставляя их в (4), после преобразований с учётом принципа НДП, получаем:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} - q_{\alpha}) \vec{R}_{\alpha} = \sum_{\alpha} Q_{\alpha}^{\text{ост}} \vec{R}_{\alpha}, \quad (5)$$

где $Q_{\alpha}^{\text{ост}}$ – остаточный электронный заряд атома с номером α ; q_{α} – полный электронный заряд того же атома.

361. У молекулы PCl_5 дипольный момент равен нулю, а у молекулы BrF_5 дипольный момент $\mu = 1,51 \text{ D}$. Дайте объяснение этим фактам, представив геометрические структуры каждой из молекул. Объясните, почему изучение изотопного обмена показывает, что три из атомов Cl в PCl_5 хорошо обмениваются с изотопами Cl^* , а два – хуже.

362. Какой из трёх изомеров ди-хлорбензола синтезирован, если дипольный момент хлорбензола и полученного изомера известен?

363. Установите расположение NO_2 -группы и атома Cl в молекуле ClNO_2 -бензола, зная, что дипольный момент молекулы $\mu = 3,41 \text{ D}$, а дипольные моменты полярных связей таковы: $\mu_{\text{C-Cl}} = 1,59 \text{ D}$; $\mu_{\text{C-NO}_2} = 4,01 \text{ D}$.

364. У хинолина дипольный момент $\mu = 2,15 \text{ D}$. У 5-Cl-хинолина $\mu = 0,64 \text{ D}$. У какого Cl-хинолина дипольный момент равен $\mu = 3,55 \text{ D}$?

365. Дипольный момент азулена $\mu = 1 \text{ D}$. В каком положении азулена находится Cl, если дипольный момент Cl-азулена $\mu = 2,69 \text{ D}$? $\mu_{\text{C-Cl}} = 1,6 \text{ D}$.

366. Почему у молекулы *n*-дихлорбензола $\mu = 0$, а у *n*-гидрохинона $\mu = 5,48 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$?

367. Может ли молекула, состоящая из одинаковых атомов, быть полярной?

368. Может ли молекула, состоящая из двух разных атомов быть неполярной?

369. В какой последовательности изменяются дипольные моменты галогеноводородов $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$?

370. Почему внешнее электрическое поле индуцирует в молекуле дипольный момент, направление которого не обязательно лежит вдоль направления этого поля?

371. Какие свойства молекул, важные для химии, зависят от поляризуемости?

372. Найдите размерность поляризуемости молекулы. Объясните, почему поляризуемость атомов или молекул зависит от их размеров? Используя волновую функцию атома водорода в 1s-состоянии (см. задачу 266), покажите, что в слабом внешнем электрическом поле \vec{E}_0 поляризуемость атома водорода определяется формулой $\alpha = 3 \pi a_0^3$, где a_0 – радиус первой боровской орбиты.

Решение: Под действием внешнего поля в атоме водорода возникает дипольный момент

$$\mu = ed, \quad (1)$$

где d – расстояние между центром симметрии электронного облака и ядром.

В состоянии равновесия напряжённости внешнего поля \vec{E}_0 и поля $\vec{E}_{\text{вн}}$, создаваемого между деформированным электронным облаком и ядром, равны.

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_{\text{вн}}. \quad (2)$$

Напряжённость $\vec{E}_{\text{вн}}$ определяется с помощью теоремы Остроградского-Гаусса:

$$\oint \vec{E}_{\text{вн}} dS = \frac{q}{\epsilon_0} \quad (3)$$

Выбрав в качестве замкнутой поверхности сферу радиусом d с центром на ядре, преобразуем (3) к виду:

$$4\pi d^2 E_{\text{вн}} = \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^d e |\psi_{1s}|^2 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

Из (4) находим $E_{\text{вн}}$:

$$E_{\text{вн}} = \frac{ed}{3\pi\epsilon_0 a_0^3}$$

С помощью (2) и (1) находим дипольный момент:

$$\mu = 3\pi\epsilon_0 a_0^3 E_0$$

Отсюда

$$\alpha = 3\pi a_0^3$$

Таким образом, поляризуемость атома действительно пропорциональна его объёму.

373. Согласно Полингу, катионы являются, как правило, хорошими поляризаторами, а лучший поляризатор – протон. Объясните с этой точки зрения, почему кислоты всегда более реакционноспособны, чем их соли? Приведите конкретные примеры.

374. Почему среди сульфидов металлов больше окрашенных соединений, чем среди оксидов?

375. Почему хлорид серебра хуже растворяется в воде, чем NaCl ?

376. В системе главных осей диагональный элемент α_{xx} тензора поляризуемости молекулы выражается формулой, которая характеризует дисперсию поляризуемости:

$$\alpha_{xx} = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{k0} |\bar{\mu}_{k0}^{(x)}|^2}{\omega_{k0}^2 - \omega^2}$$

Здесь ω_{k0} – частота перехода из состояния Ψ_k в состояние Ψ_0 , а $\bar{\mu}_{k0}$ – дипольный момент соответствующего перехода. Каким процессам соот-

ветствует положительная величина α_{xx} , а каким – отрицательная? Какой физический смысл имеет величина $\bar{\mu}_{k0}$?

377. Поляризуемость молекулы связана с макроскопическими характеристиками одного моля вещества: диэлектрической проницаемостью и коэффициентом преломления – следующими приближёнными соотношениями:

$$n_{xx}^2 = \epsilon_{xx} = 1 + 4\pi N \alpha_{xx}$$

где N – число Авогадро, а α_{xx} определено в задаче 376.

Пользуясь выражением для поляризуемости из 376, постройте кривую зависимости $n_{xx} = f(\omega)$ для случаев: а) положительной и б) отрицательной дисперсии света. Почему классическая физика не знала явления отрицательной дисперсии света? Что такое крюк Рождественского? Почему нерелятивистская квантовая механика не смогла объяснить явления аномальной дисперсии света? В каких интервалах частот наблюдаются явления аномальной дисперсии света?

378. Почему поляризуемость молекулы обладает анизотропией?

23. ЭЛЕКТРОННЫЕ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ И СПЕКТРЫ

379. Двухатомная молекула имеет следующие электронные конфигурации (пять вариантов):

- а) два эквивалентных σ -электрона;
- б) два неэквивалентных σ -электрона;
- в) один σ - и один π -электрон;
- г) два эквивалентных π -электрона;
- д) два неэквивалентных π -электрона.

Найдите в каждом варианте возможные электронные состояния молекулы, то есть их символы $^{2S+1}(\Lambda)$.

380. Найдите возможные типы электронных термов двухъядерной молекулы, незамкнутая оболочка которой содержит (три случая):

- а) один σ -и один δ - электрон;
- б) один σ -, один π - и один δ - электрон;

в) один σ - и два эквивалентных π - электрона.

381. Определите возможные типы электронных термов молекулы OH , образующиеся из термов основного состояния атомов кислорода (^3P) и водорода (^2S).

382. Кривая Морзе для двухъядерной молекулы определяется формулой $U = D_e (1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2$.

а) удовлетворительна ли формула при всех R ?

б) покажите, что $\beta = \omega (\mu/2D_e)^{1/2}$, где μ – приведённая масса молекулы; ω – колебательная постоянная, равная $\omega = (f/\mu)^{1/2}$, а f – силовая постоянная.

383. Первые четыре колебательных уровня энергии молекулы HCl имеют значения: $E_0 = 1331,84 \text{ см}^{-1}$; $E_1 = 3917,44 \text{ см}^{-1}$; $E_2 = 6398,94 \text{ см}^{-1}$; $E_3 = 8776,34 \text{ см}^{-1}$. Найдите энергию диссоциации молекулы.

384. Найдите силовую постоянную в молекуле H^{35}Cl , если колебательная постоянная $\omega = 5,632 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. По данным этой задачи предскажите частоту валентных колебаний хлорида дейтерия (D^{35}Cl).

385. Найдите энергию, необходимую для возбуждения молекулы H_2 из основного колебательного состояния на первый возбуждённый колебательный уровень $\omega = 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Постоянная ангармоничности $A = 25,8 \cdot 10^{-3}$.

386. Найдите для молекулы H_2 максимально возможное квантовое число v_{max} и энергию диссоциационного предела D_e , если $\omega = 8,3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $A = 28 \cdot 10^{-3}$.

387. Объясните, почему молекула дейтерия (D_2), более прочна, чем H_2 . Рассчитайте, насколько энергия диссоциации молекулы D_2 больше, чем соответствующая энергия молекулы H_2 .

388. Межъядерное расстояние $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_4 равно $0,1093 \text{ нм}$, а межъядерное расстояние CD в молекуле CD_4 равно $0,1089 \text{ нм}$. Почему расстояние CD меньше?

389. Линии вращательного поглощения для газообразного HCl имеют следующие положения (см^{-1}): $83,32$; $104,13$; $124,73$; $145,37$; $165,89$; $186,23$; $206,60$; $226,86$. Определите момент инерции и равновесное межъядерное расстояние в молекуле $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

390. На основании данных предыдущей задачи предскажите положение линий микроволнового поглощения для газообразного D^{35}Cl .

391. Известны длины волн λ_1 и λ_2 двух соседних линий чисто вращательного спектра газообразного HCl : 117 мкм и 156 мкм . Найдите вращательную постоянную B и момент инерции I молекулы HCl , а также квантовые числа J, J' между которыми происходят переходы, соответствующие наблюдаемым линиям.

392. Какие из следующих веществ имеют ИК-спектр поглощения: H_2 , HCl , H_2O , C_2H_6 , CH_4 , CH_3Cl , F_2 , CO_2 , N_2 .

393. Какие из следующих веществ дают колебательный спектр комбинационного рассеяния: HCl , CH_4 , H_2O , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_2 .

394. Покажите, что для молекул, у которых правило отбора для вращательного квантового числа $\Delta J = \pm 1$, во вращательном спектре комбинационного рассеяния действует правило отбора $\Delta J = 0, \pm 2$.

395. Какие из следующих веществ дают чисто вращательный спектр поглощения: H_2 , HCl , CO , C_2H_2 , H_2O_2 ?

396. Почему условием того, что вещество даёт вращательный спектр комбинационного рассеяния, является наличие у молекул вещества анизотропии поляризуемости.

397. Покажите, что условием получения колебательного спектра пропускания вещества должно быть изменение дипольного момента молекулы вещества при колебаниях ядер.

398. Насколько изменяется механический момент молекулы CO при испускании спектральной линии с длиной волны $\lambda = 1,29 \text{ мм}$ чисто вращательного спектра?

399. Покажите, что для молекул типа симметричного волчка, помещённых в электрическое поле напряжённостью E_0 , в результате эффекта Штарка энергия молекулы будет выражаться соотношением:

$$E_J = \hbar B J(J+1) - \frac{\mu_0 E_0 K M}{J(J+1)},$$

где M – магнитное квантовое число; K – квантовое число проекции механического момента молекулы; J – вращательное квантовое число; B – вращательная постоянная.

400. Почему электронные спектры молекул называются полосатыми?

Учебное издание

Эдуард Леонидович Кузин

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО КУРСАМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ
И СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА**

Редактор Л.Г. Ванцева. Корректор Е.В. Владимирова

Оригинал-макет подготовлен Г.Е. Гришиной

Подписано в печать 04.08.2003 г.

Бумага для множительных аппаратов. Ризограф. Формат 60×90 $\frac{1}{16}$.

Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 3,9. Уч.-изд. л. 2,0. Тираж 180 экз. Заказ 180 .

Издательство Калининградского государственного университета,
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14.