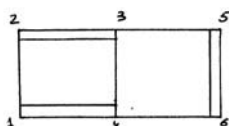


## Задачи по курсу лекций «Строение молекул и квантовая химия»

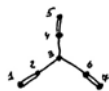
А.И.Дементьев

1. Покажите что волновая функция  $\Psi = \det\{ \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\varphi_3(3)\alpha(3) \}$  является собственной функцией операторов  $S^2$  и  $S_z$  и определите соответствующие собственные значения. Получите все собственные функции для  $s=3/2$ .
2. Вычислите среднее значение радиуса электрона, описываемого функцией  $\varphi=2s$  в одноэлектронном атоме с зарядом ядра 3, сравните полученную величину с радиусом, при котором  $\varphi^*\varphi$  имеет максимум.
3. Электронная конфигурация основного триплетного состояния  ${}^3\Sigma_g^+$  и синглетного состояния  ${}^1\Sigma_g^-$  имеет вид:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_g)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2$ . В одноэлектронном приближении, используя неравенство ( $I_{ij} > K_{ij}$ ), покажите, что триплетное состояние молекулы  $O_2$  имеет более низкую энергию, чем синглетное.
4. Найдите параметры Хюккеля для молекулы  $H_2$ , пользуясь следующими экспериментальными данными:  $R_e(H_2)=1,4$  ат.ед.,  $D_e=4,4$  эВ, Энергия первого электронного возбуждения составляет 11.3 эВ. Используя полученные параметры, решите уравнения Хартри Фока-Хюккеля для иона  $H_3^+$ , найдите энергию основного электронного состояния иона при  $R_e=2$  ат.ед. (ядра расположены в вершинах правильного треугольника). При решении векового уравнения воспользуйтесь теорией групп.
5. Найдите МО и соответствующие им энергии в приближении Хюккеля для молекулы, бициклогексатриена. При решении векового уравнения учтите симметрию молекулы.



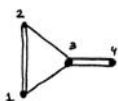
6. Покажите, что матричный элемент  $\langle \Phi | H | \Phi(i) \rangle = 0$ , где  $i$ -занятая спин-орбиталь, а  $g$ - виртуальная.
7. Для молекулы  $H_2O$  из набора базисных функций  $1s, 2s, 2p$ , центрированных на ядре  $O$  и  $1s$  на ядрах  $H$  постройте линейные комбинации, приведенные по симметрии. Определите типы симметрии МО и их количество. Используя качественные соображения о связывающих и несвязывающих МО, напишите электронную конфигурацию для основного состояния молекулы.
8. Электронная конфигурация молекулы воды в основном состоянии  ${}^1A_1$  есть  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ . В какие орбитали будут вносить вклад компоненты  $d_{zz}$  и  $d_{zx}$  базисной  $d$ -АО кислорода и какую из них имеет смысл включать при расчете основного состояния этой молекулы?
9. Определите возможные типы симметрии МО молекулы бензола, если уравнения Хартри Фока решаются для  $\pi$ -электронной системы в базисе, составленном из  $2p$  АО на каждом из ядер углерода. В приближении Хюккеля найдите электронную конфигурацию основного состояния.

10. Определите возможные типы симметрии МО молекулы тривинилметила, если уравнения Хартри Фока решаются для  $\pi$ -электронной системы в базисе, составленном из  $2p$  АО на каждом из ядер углерода.



11. В октаэдрическом поле  $d$ -уровень атома расщепляется на два уровня:  $t_{2g}$  и  $e_g$  (группа октаэдра  $O_h$ ). Как будут расщепляться эти уровни при понижении симметрии кристаллического поля до  $D_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ?

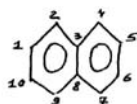
12. Определите, используя теорию групп, энергии МО в  $\pi$ -приближении Хюккеля для молекулы метиленициклопропена.



13. Определите возможные типы симметрии МО молекулы антрацена, если уравнения Хартри Фока решаются для  $\pi$ -электронной системы в базисе, составленном из  $2p$  АО на каждом из ядер углерода.

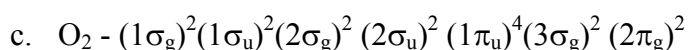
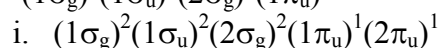
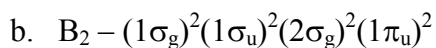
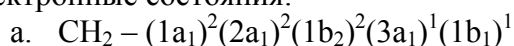


14. Найдите возможные типы МО и соответствующие им энергии в приближении Хюккеля для молекулы нафталина. При решении векового уравнения учтите симметрию молекулы.



15. Из набора базисных функций  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , на ядре O и  $1s$ ,  $2s$  на ядрах H выберите функции, аппроксимирующие МО различной симметрии для молекулы воды.

16. Для заданных электронных конфигураций молекул определите их возможные электронные состояния:



17. Постройте три триплетных и одну синглетную волновые функции для электронной конфигурации  $(1\sigma_g)^1(2\sigma_g)^1$  (молекулы водорода).

18. Какие электронные состояния радикала  $\text{CH}_2$  соответствуют электронным конфигурациям:  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$ ,  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$  и

$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$ . Постройте волновые функции, соответствующие этим состояниям.

19. Постройте волновые функции для следующих электронных состояний  $\text{CH}_2$ .

- a.  ${}^1B_1$   $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$   
 b.  ${}^3B_1$   $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$   
 c.  ${}^1A_1$   $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$

20. Постройте волновые функции для всех возможных электронных состояний, возникающих из конфигурации  $(1s)^1(2s)^1(3s)^1$  атома лития.

21. Используя корреляционные диаграммы, постройте электронные конфигурации для двухатомных молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ . Укажите соответствующие этим конфигурациям электронные состояния молекул.

22. Постройте корреляционную диаграмму образования низших электронных состояний  $\text{CH}_2$  из молекулы  $\text{H}_2$  ( ${}^1\Sigma^+$ ) и атома C ( ${}^3P$ ), предполагая сохранение симметрии  $C_{2v}$  в ходе реакции. Используйте следующие данные:

- a.  $\Delta E = E\{\text{CH}_2({}^3B_1)\} - E\{C({}^3P) + \text{H}_2({}^1\Sigma^+)\} = -3,4$  эВ  
 b.  $\Delta E = E\{\text{CH}_2({}^1A_1)\} - E\{C({}^1D) + \text{H}_2({}^1\Sigma^+)\} = -4,2$  эВ  
 c.  $\Delta E = E\{C({}^3P)\} - E\{C({}^1D)\} = -1,27$  эВ,  
 d.  $\Delta E = E\{C({}^1D)\} - E\{C({}^1S)\} = -1,42$  эВ

23. Покажите, что хартри-фоковская электронная энергия для  $N$ -электронной молекулы с замкнутой электронной оболочкой может быть записана в

$$\text{виде: } E(HF) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle i|h|i \rangle + \sum_{i,j}^{N/2} (2\langle ij|1/r_{12}|ij \rangle - \langle ij|1/r_{12}|ji \rangle)$$

24. Покажите, что хартри-фоковская электронная энергия для  $N$ -электронной молекулы с замкнутой электронной оболочкой может быть записана в

$$\text{виде: } E(HF) = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - 1/2 \sum_{i,j}^{n/2} (2\langle ij|1/r_{12}|ij \rangle - \langle ij|1/r_{12}|ji \rangle)$$

25. Покажите, как канонические уравнения Хартри-Фока:  $F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$  можно переписать в матричном виде:  $Fc_i = \varepsilon_i c_i$ , если МО  $\{\varphi_i\}$  записать в виде ЛКАО:  $\varphi_k = \sum_i^M c_{ki} \chi_i$ .

26. Выпишите выражения для матричных элементов  $F_{ij}$  через интегралы от базисных функций  $\chi_i$ .

27. Для молекулы этана  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  $r(\text{C-H}) = 1,09\text{Å}$ , угол  $\text{C-C-H} = 109^\circ 28'$  найти спектр внутреннего вращения метильных групп для случая свободного вращения и энергию основного состояния ( $m=0$ ) с точностью до второго порядка теории возмущений при

заторможенном вращении. Потенциал заторможенного вращения  $V$  принять  $V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\varphi)$ , где  $V_0 = 1000 \text{ см}^{-1}$ .

28. Молекула NH в основном электронном состоянии  $X^2\Sigma^-$  характеризуется следующими молекулярными постоянными:  $\omega_e = 3282,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $r_e = 1,0372 \text{ \AA}$ ,  $D_0 = 348 \text{ кДж/моль} = 29090 \text{ см}^{-1}$ . Используя гармоническое приближение, найдите постоянную  $a$  в потенциале Морзе -  $U(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$ .
29. Найдите в первом порядке теории возмущений энергию взаимодействия двух молекул, обладающих дипольным моментом.
30. Рассчитайте в первом порядке теории возмущений энергию взаимодействия двух молекул пиридина ( $C_5H_5N$ ), ориентированных параллельно (под углом  $30^\circ$ ) друг к другу.
31. ИК спектр поглощения молекул  $BF_3$  в газовой фазе содержит три интенсивные линии:  $\nu_1 = 480,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 691,3 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3 = 1445,9 \text{ см}^{-1}$ , в спектре КР проявляются колебания  $\nu_1$  и  $\nu_4 = 888 \text{ см}^{-1}$ . Какая из частот относится к полносимметричному представлению (колебанию), если известно, что при изотопном замещении атома фтора частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  расщепляются на две близкие частоты, а  $\nu_2$  и  $\nu_4$  только смещаются?
32. Как будут расщепляться фундаментальные частоты симметрии  $T_2$  в молекуле тетрафторметана при замене двух атомов фтора на атомы хлора?
33. Для молекулы трифторэтана  $CH_3-CF_3$ ,  $r(C-H) = 1,09 \text{ \AA}$ ,  $r(C-F) = 1,33 \text{ \AA}$ , угол C-C-H =  $109^\circ 28'$ , угол C-C-F =  $108^\circ 48'$ , найти спектр внутреннего вращения для случая свободного относительного вращения групп  $CA_3$  и энергию основного состояния ( $m=0$ ) с точностью до второго порядка теории возмущений при заторможенном вращении. Потенциал заторможенного вращения  $V$  принять  $V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\varphi)$ , где  $V_0 = 3500 \text{ кал/моль}$ .
34. Для молекулы фторэтана  $CH_3-CH_2F$ ,  $r(C-H) = 1,09 \text{ \AA}$ ,  $r(C-F) = 1,33 \text{ \AA}$ , угол C-C-H =  $109^\circ 28'$ , угол C-C-F =  $108^\circ 48'$ , найти спектр внутреннего вращения для случая свободного относительного вращения групп  $CF_3$ ,  $CH_2F$  и энергию основного состояния ( $m=0$ ) с точностью до второго порядка теории возмущений при заторможенном вращении. Потенциал заторможенного вращения  $V$  принять  $V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\varphi)$ , где  $V_0 = 3200 \text{ кал/моль}$ .
35. Рассмотрите плоскую молекулу  $AB_4$  с одинаковыми длинами связей. К какой группе симметрии относится эта молекула? Найдите типы нормальных колебаний этой молекулы. Используя обозначения  $(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6\nu_7)$  для колебательной функции, где порядок расположения колебательных квантовых чисел соответствует расположению неприводимых представлений в таблице характеров, определите типы симметрии следующих функций: (0010100), (0321001), (0110101), (0113012).

36. Молекула метана ( $\text{CH}_4$ ) характеризуется следующими частотами нормальных колебаний:  $1306,2 \text{ см}^{-1}$  (представление  $T_2$ );  $1526,0 \text{ см}^{-1}$  (E);  $2914,2 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и  $3020,3 \text{ см}^{-1}$  ( $T_2$ ). Какие из этих частот будут проявляться в ИК-спектре поглощения?
37. Молекула метана ( $\text{CH}_4$ ) характеризуется следующими частотами нормальных колебаний:  $1306,2 \text{ см}^{-1}$  (представление  $T_2$ );  $1526,0 \text{ см}^{-1}$  (E);  $2914,2 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и  $3020,3 \text{ см}^{-1}$  ( $T_2$ ). Какие из этих частот будут проявляться в спектре комбинационного рассеяния (КР)?
38. Изотопомер молекулы метана ( $\text{CH}_3\text{D}$ ) характеризуется следующим набором фундаментальных частот колебаний:  $1156,0 \text{ см}^{-1}$  (представление  $A_1$ );  $1306,4 \text{ см}^{-1}$  (E);  $1476,7 \text{ см}^{-1}$  (E);  $2204,6 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ );  $2982,2 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и  $3030,2 \text{ см}^{-1}$  (E). Какие из этих частот будут проявляться в ИК-спектре поглощения?
39. Изотопомер молекулы метана ( $\text{CH}_3\text{D}$ ) характеризуется следующим набором фундаментальных частот колебаний:  $1156,0 \text{ см}^{-1}$  (представление  $A_1$ );  $1306,4 \text{ см}^{-1}$  (E);  $1476,7 \text{ см}^{-1}$  (E);  $2204,6 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ );  $2982,2 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и  $3030,2 \text{ см}^{-1}$  (E). Какие из этих частот будут проявляться в спектре комбинационного рассеяния (КР)?
40. Изотопомер молекулы метана ( $\text{CH}_2\text{D}_2$ ) характеризуется следующим набором фундаментальных частот колебаний:  $1034,4 \text{ см}^{-1}$  (представление  $A_1$ );  $1090,2 \text{ см}^{-1}$  ( $B_1$ );  $1235,0 \text{ см}^{-1}$  ( $B_2$ );  $1285,0 \text{ см}^{-1}$  ( $A_2$ );  $1450,0 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ );  $2139,0$  ( $A_1$ );  $2255,0 \text{ см}^{-1}$ ;  $2974,2$  ( $B_1$ ) и  $3020,0 \text{ см}^{-1}$  ( $B_2$ ). Какие из этих частот будут проявляться в ИК-спектре поглощения. Как изменится ее ИК-спектр при замене в этой молекуле одного атома водорода на атом дейтерия?
41. Изотопомер молекулы метана ( $\text{CH}_2\text{D}_2$ ) характеризуется следующим набором фундаментальных частот колебаний:  $1034,4 \text{ см}^{-1}$  (представление  $A_1$ );  $1090,2 \text{ см}^{-1}$  ( $B_1$ );  $1235,0 \text{ см}^{-1}$  ( $B_2$ );  $1285,0 \text{ см}^{-1}$  ( $A_2$ );  $1450,0 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ );  $2139,0$  ( $A_1$ );  $2255,0 \text{ см}^{-1}$ ;  $2974,2$  ( $B_1$ ) и  $3020,0 \text{ см}^{-1}$  ( $B_2$ ). Какие из этих частот будут проявляться в спектре комбинационного рассеяния (КР)?
42. Рассмотрите молекулу  $\text{CH}_2\text{D}_2$ . К какой группе симметрии относится эта молекула? Найдите типы нормальных колебаний этой молекулы. Используя обозначения ( $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9$ ) для колебательной функции, где порядок расположения колебательных квантовых чисел соответствует расположению неприводимых представлений в таблице характеров, определите типы симметрии следующих функций: (001010000), (03210010000), (011010100), (011301200). Переходы в какие из этих состояний возможно наблюдать в ИК-спектре поглощения?
43. Рассмотрите молекулу  $\text{CH}_3\text{D}$ . К какой группе симметрии относится эта молекула? Найдите типы нормальных колебаний этой молекулы. Используя обозначения ( $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6$ ) для колебательной функции, где порядок расположения колебательных квантовых чисел соответствует расположению неприводимых представлений в таблице характеров, определите типы симметрии следующих функций: (001010), (032100), (000001), (000110), (004010), (020101). Переходы в какие из этих состояний возможно наблюдать в ИК-спектре поглощения?

44. Для угловой молекулы диоксида серы определить возможные типы симметрии основных частот колебательных переходов и определить симметрию колебательных волновых функций - (110), (011), (111), (200), (021). Переходы в какие из этих состояний возможно наблюдать в ИК-спектре поглощения?
45. Рассмотрите молекулу  $\text{CH}_3\text{D}$ . К какой группе симметрии относится эта молекула? Найдите типы нормальных колебаний этой молекулы. Используя обозначения  $(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6)$  для колебательной функции, где порядок расположения колебательных квантовых чисел соответствует расположению неприводимых представлений в таблице характеров, определите типы симметрии следующих функций: (200100), (022100), (200000), (000200), (003010), (220101). Переходы в какие из этих состояний возможно наблюдать в ИК-спектре поглощения?
46. Молекула аммиака ( $\text{NH}_3$ ) имеет симметрию  $C_{3v}$  ( $\angle \text{HNN} = 106,70^\circ$ ;  $R(\text{NH}) = 1,912a_0 = 1,012\text{A}$ ). Электронная конфигурация ее основного электронного состояния  $X^1A_1 - (1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ . Канонические молекулярные орбитали (МО):

Орбиталь	Одноэлектронная энергия в ат.ед.
$\Phi_1 = 1a_1$	-15,54
$\Phi_2 = 2a_1$	-1,10
$\Phi_3 = 1e_x$	-0,58
$\Phi_4 = 1e_y$	-0,58
$\Phi_5 = 3a_1$	-0,36
$\Phi_6 = 4a_1$	0,57
$\Phi_7 = 2e_x$	0,68
$\Phi_8 = 2e_y$	0,68
$\Phi_9 = 1a_2$	0,80

Волновая функция основного состояния

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det\{\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\Phi_3\alpha\Phi_3\beta\Phi_4\alpha\Phi_4\beta\Phi_5\alpha\Phi_5\beta\} = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det\{\psi_1\psi_2\psi_3\dots\psi_{10}\}.$$

Какие из ниже приведенных возбужденных детерминантных функций имеет смысл включать в базис при расчете энергетической корреляционной поправки методом конфигурационного взаимодействия?

$$\Psi_1 = \Psi\begin{pmatrix} 11 \\ 9 \end{pmatrix}; \Psi_2 = \Psi\begin{pmatrix} 11,12 \\ 9,10 \end{pmatrix}; \Psi_3 = \Psi\begin{pmatrix} 11 \\ 8 \end{pmatrix}; \Psi_4 = \Psi\begin{pmatrix} 13 \\ 8 \end{pmatrix}; \Psi_5 = \Psi\begin{pmatrix} 13,14 \\ 9,10 \end{pmatrix}; \Psi_6 = \Psi\begin{pmatrix} 11 \\ 6 \end{pmatrix};$$

$$\Psi_7 = \Psi\begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix}; \Psi_8 = \Psi\begin{pmatrix} 11 \\ 6 \end{pmatrix}; \Psi_9 = \Psi\begin{pmatrix} 11,12 \\ 5,6 \end{pmatrix}; \Psi_{10} = \Psi\begin{pmatrix} 11,12,13 \\ 8,9,10 \end{pmatrix}; \Psi_{11} = \Psi\begin{pmatrix} 13,14 \\ 5,6 \end{pmatrix};$$