

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Э.Л. Кузин

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО
КУРСУ
КВАНТОВОЙ ХИМИИ

$$\hat{H}\Psi = ?$$

Калининград
1997

УДК 530.145+541

Кузин Э.Л. Вопросы и задачи по курсу квантовой химии / Калинингр. ун-т. - Калининград, 1997. - 37 с.

Даны вопросы, задачи, и образцы их решения по курсу “Квантовая механика и квантовая химия” для студентов химического факультета университета; может быть использована студентами физического факультета.

Печатается по решению редакционно-издательского Совета Калининградского государственного университета.

Э.Л. Кузин

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО КУРСУ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Лицензия № 020345 от 14.01.1997 г.

Редактор Л.Г.Ванцева.

Оригинал-макет подготовлен Д.В. Голубиным.

Подписано в печать 29.07.1997 г. Формат 60×90 1/16.

Бумага для множительных аппаратов. Ризограф. Усл. печ. л. 2,5.

Уч.-изд. л. 2,5. Тираж 120 экз. Заказ .

Калининградский государственный университет,
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Квантовая механика. Состояние микрочастицы	4
2. Операторы	9
3. Измерения. Соотношения неопределенности	11
4. Собственные значения и собственные функции операторов	17
5. Уравнение Шредингера. Изменение состояния со временем	18
6. Вырождение	23
7. Матричная форма уравнений	23
8. Атом водорода	24
9. Теория возмущений	26
10. Квантовая химия. Общие понятия	26
11. Метод Хартри	28
12. Метод Хартри-Фока	28
13. Приближения Хюккеля	30
14. Метод МО ЛКБФ. Метод Рутана	30
15. Теория двухъядерных молекул	31
16. π -электронное приближение	35
17. Гибридизация атомных орбиталей	35
18. Индексы реакционной способности	36

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 1 (рис. 1):

$$\rho_{s1}(x) = |\psi_{s1}(x)|^2. \quad (1)$$

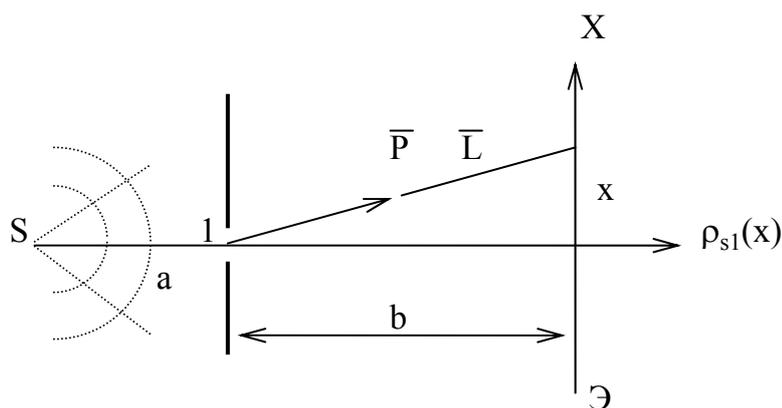


Рис. 1.

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

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

У отверстия 1 имеем: $t = t_1$; $\bar{p}\bar{r} = pa$; $|\bar{r}| = a$.

$$\Psi_{s1}(\bar{r}, t) = \frac{A}{a} \exp \frac{i}{\hbar} (\bar{p}a - Et_1).$$

Волновая функция электрона, попавшего в точку x :

$$\Psi_{s1}(x) = \frac{B}{|\bar{L}|} \exp \frac{i}{\hbar} (\bar{p}L - Et_2),$$

где $B = \Psi_{s1}$.

То есть

$$\Psi_{s1}(x) = \frac{A}{aL} \exp \frac{i}{\hbar} \left(\bar{p}a + p(x^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} - E(t_1 + t_2) \right), \quad (2)$$

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 в точке $x=0$. Кривая $\rho_{s1}(x)$ приведена на рис. 1. Амплитуда A находится из условия нормировки.

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

где $\delta \in \mathbb{R}$.

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 \mathcal{E} , 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 в двое.

5. Картина сместится вниз на величину hl/L .

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

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.

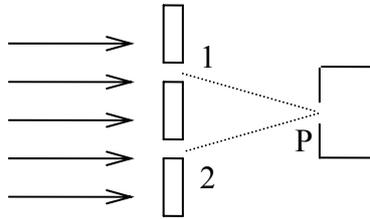


Рис. 2.

Решение.

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

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

$$\text{в) } N = N_1(1 - \eta)^2 = 400.$$

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: $v = h/mB\Delta x = 4,5 \cdot 10^5$ 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: $h/2d\sqrt{2meV} \cong 2,5$ 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 макром мире?

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 и т.д.

22. Пусть r - расстояние до некоторой фиксированной точки, которое может принимать значения от 0 до ∞ . Волновая функция частицы имеет вид $Ae^{\alpha r}$. 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 $\psi = e^{i\alpha m}$, 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 точке 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

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

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

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

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

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 $\hat{T} = (-\hbar^2 / 2m) \nabla^2$.

37. Выполните действия с операторами:

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

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

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

38. Подействуйте оператором на функцию:

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

Решение.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z &= e^{i2y} \cdot \cos z \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin 2x + \sin 2x \cdot \cos z \frac{\partial^2}{\partial y^2} \cdot \\ &\cdot e^{i2y} + \sin 2x e^{i2y} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \cdot \cos z = -e^{i2y} \cdot \cos z (4 \sin 2x) - 4 \sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z - \\ &- \sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z = -9[\sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z]. \end{aligned}$$

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:

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

41. Найдите операторы переводящие одни функции в другие:

$$\begin{aligned} \text{а) } \psi(x) \xrightarrow{b} \psi(x+a) &= \hat{T}\psi(x); \\ \text{б) } \psi(\varphi) \xrightarrow{b} \psi(\varphi+\alpha) &= \hat{T}\psi(\varphi); \end{aligned}$$

$$в) \psi(\vec{r}) \xrightarrow{b} \psi(\vec{r} + \vec{a}) = \hat{T}\psi(\vec{r}).$$

Решение.

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

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

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

Учтем, что $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$; тогда $\psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{\vec{a}\nabla} \psi(\vec{r})$; $\hat{T} = e^{\vec{a}\nabla}$, где e , возве-

денная в степень оператора, подразумевает разложение степени в ряд.

42. Найдите коммутаторы:

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

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 основании этого 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 $\Delta x \cdot \Delta p \geq h$.

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 : $\Delta p_x \approx \frac{h}{\Delta \lambda}$, где $\Delta \lambda$ - неопределенность в

дебройлевской длине волны частицы, имеющая порядок $\Delta\lambda \approx \lambda$. Чем меньше ширина щели, тем меньше $\Delta\lambda$ и больше $\Delta p_x \approx \frac{h}{\lambda}$. Неопределенность в координате частицы $\Delta x \approx \lambda$. Отсюда:

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

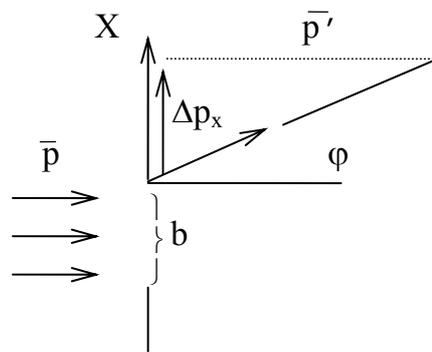


Рис. 3.

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 I), приводит к разрушению дифракционной картины. Для простоты считать углы дифракции малыми.

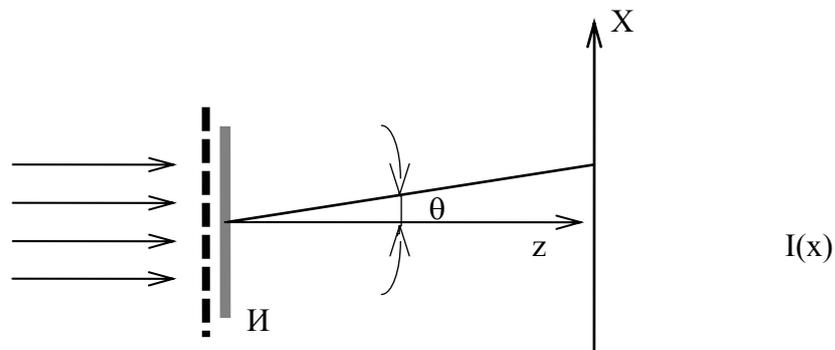


Рис. 4.

Решение. Чтобы установить, через какую щель прошла частица, ее X -координата должна быть определена (индикатором I) с погрешностью $\Delta x < \frac{d}{2}$, где d - расстояние между щелями. Это значит, что в соответствии с принципом неопределенности измерение вносит неопределенность в P_x - проекцию импульса $\Delta p_x \geq \frac{2h}{d}$. Но условие того, что дифракционная картина не разрушится, состоит в следующем: $\Delta p'_x \ll p\theta$, где $\Delta p'_x \approx h/\lambda$, λ -

длина де Бройлевской волны частицы, а $\Theta = \lambda/d$. Таким образом, $\Delta p'_x \ll h/p$. А вносимая индикатором неопределенность - $\Delta p_x \gg \Delta p'_x$, 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 $\Delta x \leq l = 0,1$ нм, тогда $\Delta V_x \geq h/ml \approx 10^6$ м/с. Скорость же электрона найдем из условия Бора о том, что в первой орбите электрона должна укладываться одна длина волны, т. е. $\lambda = 2\pi r = h/mv$; $V = h/mr \cong 10^6$ м/с, т. е. $V \approx \Delta V$.

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

Решение.

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

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

60. Электрон с кинетической энергией $T = 10$ Эв локализован в области размером $l = 1$ 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 $p \sim h/r$.

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

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:

$$\frac{e^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \approx \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}} \approx \frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

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

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

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

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

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

Решение. $\Delta x \sim c\tau = 3$ 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 $E=100$ Эв, в которой узкая щель (рис. 5). На расстоянии $L=100$ см от диафрагмы расположен экран. Оцените ширину щели, при которой ширина изображения на экране будет минимальной.

Решение. Пусть b - ширина щели, Δ' - уширение, связанное с неопределенностью импульса Δp_y , вызванного дифракцией прохождения через щель. Положив $\Delta y \approx b$,

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

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

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

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

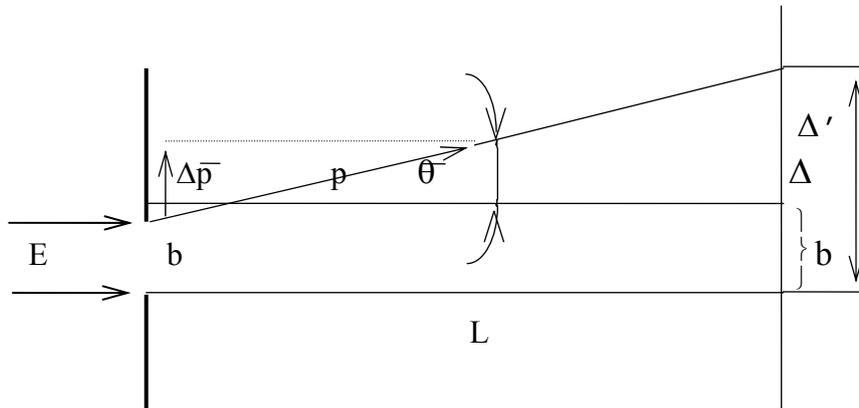


Рис. 5.

66. Проверить принцип неопределенности на примере основного состояния электрона в одноименной прямоугольной яме с бесконечными стенками.

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

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

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

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

71. Оценить величину кулоновского отталкивания электронов в атоме He.

72. Два атома водорода сближаются из бесконечности на конечное расстояние. Как изменяются уровни 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. Подействуем оператором \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. Найдите эти коэффициенты и $\Psi(x)$, используя граничные условия

75. Найдите собственные функции операторов:

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

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 собственной 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. Эрмитов оператор задан в виде матрицы $F = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$. 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 чем состоит физический смысл вырождения собственных функций оператора \hat{M}^2 ?

5. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СО ВРЕМЕНЕМ

84. Чем отличается уравнение Шредингера от уравнения диффузии?

85. Почему в левой части уравнения Шредингера 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 классического набора полных величин?

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) нестационарно;

б) стационарно.

93. Запишите уравнение Шредингера в энергетическом представлении.

94. Запишите уравнение Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ в L-представлении, если спектр \hat{L} дискретный ($\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, \dots$).

95. Запишите гамильтониан для:

а) Li, б) Be, в) Li₂, г) Be₂⁺, е) 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 Шредингера следует закон сохранения массы.

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

100. Что в квантовой механике называют:

- а) потенциальной ямой?
- б) потенциальным барьером?
- в) потенциальной стенкой?

101. Напишите уравнение Шредингера для стационарных состояний частицы, имеющей энергию E и движущейся в потенциале вида (рис. б).

Решение.

в) $-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi$, где $U(x) = U_0$, при $x < 0$,

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

$$U(x) = U_1, \text{ при } x > a;$$

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

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

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

и) в этой задаче можно обойтись одной переменной: расстоянием по окружности, когда можно обозначить, например, $l = a\theta$. Тогда, учитывая что в одномерном уравнении Шредингера от переменной l можно перейти к переменной θ -

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

это уравнение можно записать так:

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

где $U(r) = 0$, при $|x| < r$
 $U(r) = \infty$, при $|x| \geq r$, а $0 \leq \theta \leq 2\pi$.

102. Обосновать качественно вид решений уравнения Шредингера для потенциалов предыдущей задачи. Чем отличаются решения уравнения Шредингера для систем a -г от уравнения Шредингера для частицы в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

103. Придумайте одномерный потенциал, отличный от a -и задачи 101, и запишите для него уравнение Шредингера.

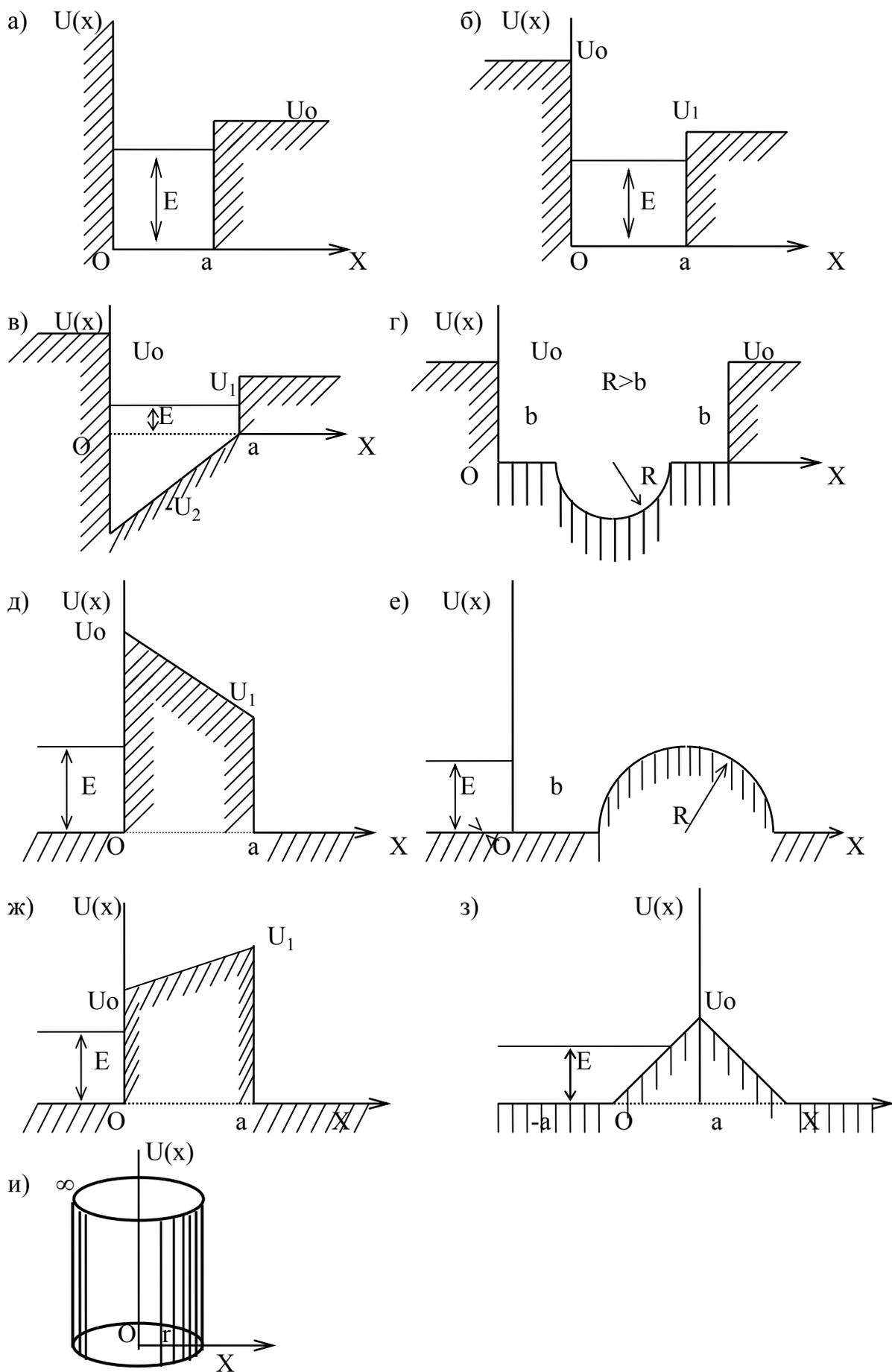


Рис. 6.

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

105. Какие решения временного уравнения Шредингера 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 Шредингера 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 \bar{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:

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

Решение. Уравнение Шредингера внутри ямы имеет вид:

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

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.

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

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

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

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 двухмерной 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 двухмерной 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 двухмерной 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 эрмитовой матрицы: симметричной, положительно определенной. Почему матрица гамильтониана должна быть эрмитовой?

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 вектора (задача 133).

8. АТОМ ВОДОРОДА

135. Почему задачу о движении электрона в атоме H удается решить точно, а для атома гелия это не возможно?

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

139. Постройте угловую зависимость орбитали Ψ_{2p_x} .

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. Построить:

а) график этой функции;

б) график зависимости вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Установить 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. Построить:

а) график этой функции;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Установить 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;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Установить 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;

б) график зависимости плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Установить 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 $1S$, $2S$, $2P_z$ 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. Показать, что матрицу $H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \alpha \end{bmatrix}$ можно

привести к диагональному виду поворотом плоскости системы координат на 45° .

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

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? Веществом?

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

157. Что понимают в теории молекул под движением? Вращением молекулы как целого? Колебанием ядер? Движением электронов?

158. Запишите уравнение Шредингера для молекул и ионов:

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

159. Почему уравнение Шредингера для молекулы не решается точно?

160. Как разделить приближенно вращательное движение молекулы как целого, 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.

167. Пользуясь теорией возмущений, покажите малость среднего значения оператора неадиабатичности.

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

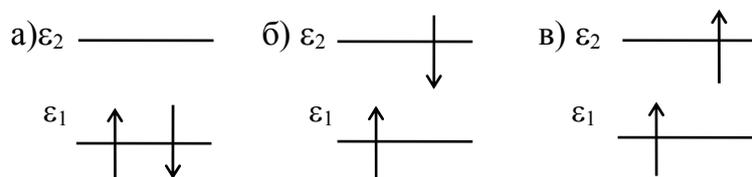


Рис. 7.

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 , B_2 , Li_2^+ .

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

183. Что понимают под электронной корреляцией? 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 Шредингера для молекулы Li_2 в приближении Хартри (а также Be_2 , Be_2^+ , B_2^+ , Be_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 одинаковыми для каждого из электронов электронной оболочки химической частицы? Объясните, почему.

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

191. Покажите, что при суммировании энергии одноэлектронных орбиталей отталкивание электронов учитывается дважды и для определения полной энергии электронов необходимо из $2\sum E_i$ 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 молекулы 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:

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

где $d\tau = dV d\sigma$, а 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 Шредингера 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 сомосогласованное поле в методе Хартри-Фока? А сомосогласованная 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 согласованные поля одинаковыми для каждого электрона 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 в методе Хюккеля?

213. Зачем потребовалось ввести эффективный потенциал в приближении Хюккеля?

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 сомосогласованного 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: $\text{FC}=\text{SC}\epsilon$.

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 $F_{\mu\nu}$ оператора энергии в базисе АО $\{x\}$ 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 ? Оцените 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 $2S$ -АО слэтеровского типа от r , а также $dW(r)$ - вероятности найти электрон в слое толщиной $r, r+dr$ от r .

235. Как определяются константы экранирования ядра для АО- Слэтера?

236. Каковы достоинства и недостатки АО-Слэтера?

237. Каковы преимущества и недостатки орбиталей гаусового типа перед слэтеровскими АО?

15. ТЕОРИЯ ДВУХЪЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

238. Используя минимальный базис 1S-АО, 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. 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 $\Psi_g(R), \Psi_u(R)$. Покажите, что в точке $R/2$ $\Psi_u(R)$ имеет узел, а $\Psi_g(R)$ узлов не имеет.

241. 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 $\mu = (r_a + r_b) / R; \nu = (r_a - r_b) / R; \operatorname{tg} \varphi = y / x$. Найдите области изменения координат μ, ν, φ .

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

$$X = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \varphi; Y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \varphi; Z = \frac{R\mu\nu}{2}.$$

243. Найдите коэффициенты Ламэ (h_{q_i}) в цилиндрической системе координат, ось OZ которой направлена вдоль линии, соединяющей ядра в двухъядерной молекуле, а начало координат находится на ядре a :

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

244. Найдите элемент объема в эллиптической системе координат:

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

245. Найдите элемент объема в цилиндрической системе координат:

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

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. Построить угловую зависимость σ, π -орбиталей в плоскости $Z = \text{const}$.

260. Построить угловую зависимость δ -орбиталей 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, построить 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. Найти 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. Вычислить интеграл перекрывания между $1S_a$ - и $1S_b$ -АО в ионе H_2^+ при $R = \text{const}$. Вычисления выполнить в эллиптической системе координат:

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

267. Вычислить в эллиптической системе координат интеграл притяжения электрона:

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

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

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

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

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

271. Показать, что S -АО инвариантны относительно поворотов декартовой системы координат.

272. Показать, используя симметрию $p\sigma$, $p\pi$, что интегралы типа $\langle p\sigma p\pi | s p\pi \rangle \neq 0$, $\langle p\sigma p\pi | p\sigma s \rangle = 0$.

273. Найти 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 $\int (e^2 / r_{12}) |\psi_i(r_1)|^2 dV_1$?

276. Напишите Фортран-программу вычисления интеграла перекрывания $S = \int \chi_{1s_a} \cdot \chi_{1s_b} dV$ как функции от R , вычислите его и постройте график $S = S(R)$.

277. Напишите Фортран-программу вычисления интеграла задачи 267 как функции от R и постройте график этой зависимости от R . Сравните этот график с графиком функции $f(R) = e^2 / R$.

278. Напишите Фортран-программу вычисления интеграла задачи 268 как функции от R и постройте график этой зависимости 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. π -ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

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

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

281. Показать, что для планарных молекул матрица эффективного гамильтониана F может быть представлена в блочном виде: $F = \begin{pmatrix} F_\sigma & 0 \\ 0 & F_\pi \end{pmatrix}$,

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 делокализованы. 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):

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

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

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 ОХ.

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 электрофильной локализаций?

299. Как находится энергия локализации в π -электронном приближении?

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