

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ПРОГРАММЫ И ЗАДАНИЯ

Новосибирск
2008

Сборник содержит программы специальных дисциплин, изучаемых на кафедре химической и биологической физики физического факультета НГУ, и предназначен для студентов и преподавателей.

Информацию о программах обучения на физическом факультете, аннотации, программы и задания всех дисциплин можно найти также найти на сервере физического факультета по адресу: <http://www.phys.nsu.ru>

Составители

Д-р хим. наук, профессор Н. П. Грицан;
д-р физ.-мат. наук, профессор С. А. Дзюба;
д-р физ.-мат. наук, профессор А. Б. Докторов;
д-р хим. наук, профессор Ю. И. Наберухин;
д-р физ.-мат. наук, профессор П. А. Пуртов;
д-р хим. наук, доцент А. В. Бакланов;
д-р хим. наук, доцент А. В. Зибарев;
канд. биол. наук, доцент В. А. Гусев;
канд. физ.-мат. наук, доцент Д. В. Стась;
д-р физ.-мат. наук, старший преподаватель Н. В. Суворцев;
канд. хим. наук А. И. Круппа;
канд. физ.-мат. наук В. А. Морозов;
аспирант В. Г. Киселев

©Новосибирский государственный университет, 2008

Содержание

III курс	4
5-й семестр	4
Оптическая молекулярная спектроскопия	4
Программа курса лекций	4
Литература	5
Введение в молекулярную биофизику	6
Программа курса лекций	6
Литература	6
Темы рефератов (курсовых работ)	8
Химическая термодинамика	9
Программа курса лекций	9
Задания	10
Литература	12
6-й семестр	13
Физическая органическая химия	13
Программа курса лекций	13
Литература	17
Численные данные	18
Дополнительная литература	18
Химическая кинетика	19
Программа курса лекций	19
Литература	22
Задания	23
IV курс	28
7-й семестр	28

Спектроскопия магнитного резонанса	28
Программа курса лекций	28
Программа семинарских занятий	30
Литература	33
8-й семестр	34
Квантовая механика молекул	34
Программа курса лекций	34
Программа семинарских занятий	51
Задачи 1	51
Задачи 2	54
Задачи 3	58
Задачи 4	63
Задачи 5	64
Образцы вопросов для подготовки к экзамену	66
Литература	67
Магистратура	68
9-й семестр	68
Спектроскопия конденсированных сред	68
Программа курса лекций	68
9, 11-й семестры	71
Квантовая кинетика	71
Программа курса лекций	71
Задание	72
Литература	73
10-й семестр	74
Квантовая химия	74
Программа курса лекций	74
Программа семинарских занятий	75
Литература	76

Основы теории элементарных реакций	77
Программа курса лекций	77
Литература	78
10, 12-й семестр	80
Физика жидкого состояния	80
Программа курса лекций	80
Литература	81
Спиновая химия	82
Программа курса лекций	82
Литература	83

III курс

5-й семестр

ОПТИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Д-р хим. наук, профессор Наберухин Юрий Исаевич

Программа курса лекций, 36 часов, диф. зачет

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Разделение электронного, колебательного и вращательного движения молекулы. Классическое и квантовое решение колебательной задачи. Нормальные координаты. Обертоны и составные тоны. Проявление колебательных переходов в инфракрасном (ИК) поглощении и комбинационном рассеянии (КР).

Интенсивность колебательных переходов в ИК и КР. Спонтанное и вынужденное КР. Зависимость матричных элементов перехода от нормальных координат. Интенсивность поглощения и рассеяния всеми уровнями осциллятора. Безызлучательные переходы и колебательная релаксация. Поглощение и рассеяние совокупности молекул: случай газов и жидкостей. Эмпирическая зависимость интенсивности от температуры и её объяснение эффектами внутреннего поля.

Степень деполяризации линий КР. Расчёт интенсивности и степени деполяризации для ансамбля хаотически ориентированных молекул. Правила отбора в колебательных спектрах. Полностью симметричные колебания. Правило альтернативного запрета. Правила Плачека для степени деполяризации линий КР.

Расчёт частот собственных колебаний молекулы. Естественные координаты. Вековое уравнение. Прямая и обратная спектральные задачи. Метод изотопного замещения. Метод парциальных осцилляторов. Квантовомеханическое описание взаимодействия двух осцилляторов. Резонанс Ферми. Характеристические группировки и частоты. Общая картина колебательного спектра углеводов.

Форма спектральных линий. Модель Лоренца уширения линий в газах. Корреляционная теория формы линий. Функция корреляции случайного процесса с несущей частотой. Механизмы уширения спектральных линий в жидкостях. Марковский шум. Броуновское вращение как основной источник уширения. Различие в уширении поляризованных и деполяризованных линий в КР. Локальные диполь-дипольные взаимодействия и неод-

народное уширение линий. Статистический контур. Доплеровское уширение. Провал Лэмба. Спектральная диффузия и сужение статистического контура при быстром обмене.

Спектроскопия водородной связи. Проявление водородной связи в частоте, интенсивности и ширине валентных полос-групп. Модуляционная и флуктуационная теории уширения полос Н-связи. Температурная трансформация формы контура; формула Жуковского.

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Колебательная структура электронных переходов. Связь спектров люминесценции со спектрами поглощения. Закон Стокса и правило зеркальной симметрии Лёвшина. Внутренняя конверсия. Динамическая природа хаоса. Модель Хенона—Хейлса. Размешивание в вибронной системе уровней сложных молекул как проявление динамического хаоса. Квантовый выход люминесценции.

Флуоресценция, фосфоресценция и замедленная флуоресценция: природа и условия наблюдения. Импульсный метод исследования триплет-триплетных переходов (флеш-фотолиз). Поляризация люминесценции. Формула Лёвшина—Перрена и её применение.

Процессы тушения люминесценции. Тепловое тушение. Тушение посторонней примесью. Формула Штерна—Фольмера. Контактный и дистанционный механизм тушения. Теория диффузионного тушения (с учётом нестационарности диффузии). Концентрационное тушение и миграция энергии. Теория резонансной миграции Фёрстера. Сенсибилизированная люминесценция. Триплет-триплетная миграция.

Литература

1. Наберухин Ю.И. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1973.
2. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976.
3. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.
4. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
5. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. М. Мир, 1986.

ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ БИОФИЗИКУ

Канд. биол. наук, доцент Гусев Виктор Александрович

Программа курса лекций, 36 часов, диф. зачет

1. Понятие живая система, дискуссия о живой и косной материи. Элементарная единица живой системы — клетка. Динамика микробных популяций. Роль Разума в познании и трансформации материи.
2. Иерархия молекулярных структур, входящих в состав клеток: химические элементы, низкомолекулярные компоненты, основные классы полимеров, их строение и функции.
3. Энергетика клетки: пути извлечения энергии из природных источников, ее трансформация, аккумулялирование в клетке.
4. Молекулярные основы самовоспроизведения живых систем: хранение, транскрипция, трансляция генетической информации.
5. Генетический код: триплетная структура, преобразование Румера и кооперативная симметрия, числовые закономерности.
6. Естественный мутационный фон и репарационные процессы. Реакция клетки на «нештатные» ситуации. Генная инженерия и методы искусственной генетической трансформации клеток.
7. Зеркальная асимметрия молекулярных компонент клетки. анизотропия пространства и однонаправленность времени в живых системах.
8. Оперонная структура генома и временная иерархия функций. Биоритмы как способ самосогласования живой системы и окружающего мира.
9. Электромагнитные поля экзо- и эндогенного происхождения и их роль в клетке.
10. Эволюционные понятия в биологии. Гипотезы происхождения жизни на Земле. Поиск элементарных форм жизни в Солнечной системе и высокоорганизованных во Вселенной.
11. Общая взаимосвязь явлений в Природе — основа коллективных понятий: альтруизм, этика, мораль.

Литература

1. Баблянец А. Молекулы, динамика, жизнь. М.: Мир, 1990.

2. Биркенблит М.В., Глаголева Е.В. Электричество в живых организмах. Сер. Квант. Вып. 69. М.: Наука, 1988.
3. Бернал Дж. Возникновение жизни. М.: Мир, 1969.
4. Богданов К.Ю. Физик в гостях у биолога. Сер. Квант. Вып. 49. М.: Наука, 1986.
5. Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975.
6. Гласс Л., Маки М. От часов к хаосу. М.: Мир, 1991.
7. Гусев В.А. Введение в физику живых систем. Новосибирск: НГУ, 1996. Ч. 1
8. Гусев В.А. Введение в физику живых систем. Новосибирск: НГУ. 2005. Ч. 2.
9. Де Дюв К. Путешествие в мир живой клетки. М.: Мир, 1987.
10. Ичас М. Биологический код. М.: Мир, 1971.
11. Карасев В.А. Генетический код: новые горизонты. С-Пб. ТЕССА, 2003.
12. Кибернетика живого. Биология и информация. М.: Наука, 1984.
13. Проблемы поиска жизни во Вселенной / Отв. ред. В.А.Амбарцумян. М.: Наука, 1986.
14. Пригожин И.Р., Стенгерс И. Время, хаос, квант. М.: Прогресс, 1994.
15. Рис Э., Стенберг М. От клеток к атомам. М.: Мир, 1998.
16. Рубин А.Б. Лекции по биофизике М.: Изд.-во МГУ, 1994.
17. Скулачев В.П. Энергетика биологических мембран. М.: Наука, 1989.
18. Стент Г., Кэлиндер Р. Молекулярная генетика. М.: Мир, 1981.
19. Уотсон Дж. и др. Молекулярная биология клетки. М.: Мир, 1986. Т. 1-5.
20. Уинфри А.Т. Время по биологическим часам. М.: Мир, 1990.
21. Хоровиц Н. Поиск жизни в солнечной системе. М.: Мир, 1988.
22. Шкловский И.С. Вселенная, жизнь, разум. М.: Наука, 1976.
23. Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физика. М.: Атомиздат, 1972.
24. Щербак В.И. Математическая модель универсального генетического кода: Дис. канд. физ.-мат. наук. Алматы, 1995.
25. Эфроимсон В.П. Генетика, этика и эстетика. СПб. Талисман, 1995.
26. Эллиот В., Эллиот Д. Биохимия и молекулярная биология. М. 1999.

Темы рефератов (курсовых работ)

1. Электромагнитные поля и живые системы.
2. Старение на клеточном уровне.
3. Бактериородопсин и создание новых компьютерных систем памяти.
4. Нейронные сети.
5. ДНК чипы.
6. Нейрокомпьютеры.
7. Нейробиология, теория прохождения нервного импульса.
8. Мембранные электрические наномоторы.
9. Происхождение жизни на Земле.
10. Помехоустойчивость вирусов.
11. Молекулярные структуры и энергия биополимеров.
12. Цветовое зрение.
13. Иерархия структур белков.
14. Неравновесность как источник упорядоченности в живых системах.
Диссипативные структуры.
15. Биoluminesценция.
16. Транспорт веществ в цитоплазматических мембранах и биоэлектrogenез.
17. Генетический код с точки зрения теоретико-группового анализа: топология, симметрия, численные закономерности.

Данный список не является жестко детерминированным, но приводится в качестве примера тем, обсуждавшихся на экзаменационном коллоквиуме.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Д-р физ.-мат. наук, профессор Пуртов Петр Александрович

Программа курса лекций, 36 часов, экзамен

I. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

1. *Основные положения химической термодинамики.* Равновесные и неравновесные процессы. Второе начало термодинамики. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Фундаментальное уравнение Гиббса. Стандартное состояние. Сродство химической реакции. Общее условие химического равновесия. Тепловой эффект, закон Гесса. Энергия химической связи. Энтальпия образования соединений из элементов. Эндотермические и экзотермические соединения. Метод циклов.
2. *Термодинамика газовых систем.* Константа равновесия. Закон действия масс. Уравнение Вант—Гоффа. Кинетический закон действия масс Гульдберга—Вааге. Скорость химической реакции. Реакция диссоциации. Гетерогенные химические равновесия. Реальные газы. Уравнения состояния. Химический потенциал газа Ван-дер-Ваальса. Летучесть. Экспериментальное определение летучести. Химическое равновесие в реальных газах.
3. *Термодинамика классических растворов.* Общие сведения и классификация. Модель регулярного раствора. Идеальные растворы. Закон Рауля. Разбавленные растворы. Закон Генри. Уравнения Гиббса—Дюгема. Осмотическое давление. Изменение температур кипения и замерзания. Уравнение Шредера. Растворимость газов. Химические потенциалы компонентов концентрированных растворов. Активность и коэффициент активности. Константа химического равновесия. Ассоциированные растворы.
4. *Термодинамика растворов электролитов.* Слабые растворы электролитов. Теория Дебая—Хюккеля. Сольватация ионов. Окислительно-восстановительные реакции. Химическое равновесие в реакции, протекающей в гальваническом элементе. Основное уравнение для ЭДС гальванического элемента. Измерение активностей ионов электрохимическим методом. Стандартные восстановительные потенциалы. Равновесие в системе кислота—основание. Равновесие в растворах слабой кислоты и ее полностью диссоциированной соли. Определение раствора. Буферные растворы.

5. **Коллоидно-дисперсные системы.** Типы дисперсных систем. Зарождение новой фазы в пересыщенном растворе. Формула Томсона (Кельвина). Теория Френкеля. Критические эмульсии. Коллоидное равновесие. Золи. Критическое пересыщение золеобразования. Мицеллярные растворы. Критическое пересыщение мицеллообразования.
6. **Адсорбционное равновесие.** Адсорбция газов. Химический потенциал двумерного газа. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ. Определение поверхности твердых тел по изотермам адсорбции.

II. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

1. **Основные положения неравновесной термодинамики, линейные неравновесные процессы.** Производство энтропии. Производство энтропии в химических реакциях. Обобщенные потоки и обобщенные силы. Линейные неравновесные процессы. Принципы Онзагера и Кюри—Пригожина. Сопряжение химических реакций. Релаксация реакции. Диффузия в электролитах. Неравновесные стационарные состояния. Теорема о минимуме производства энтропии для открытой химической системы. Косвенное взаимодействие необратимых процессов в стационарном состоянии. Перенос ионов через биологические мембраны. Модель Ходжкина—Хаксли.
2. **Нелинейные неравновесные процессы.** Общий критерий эволюции Гленсдорфа—Пригожина. Кинетический потенциал (потенциал скоростей химических реакций). Затухающие химические колебания. Модель Лотка—Вольтерра. Избыточное производство энтропии. Термодинамический критерий нарушения устойчивости стационарных состояний. Множественность стационарных состояний. Модель Шлегля. Цепные реакции с вырожденным разветвлением. Брюсселятор. Предельный цикл. Реакция Белоусова—Жаботинского. Орегонатор. Бьющееся «ртутное сердце».

Задания

Задание № 1 (Сдать до 20 октября)

1. Для обратимой химической реакции

$$A + B \leftrightarrow C + D$$
вывести закон действия масс, исходя из экстремального

свойства энтропии. Считать, что система представляет собой почти идеальную газовую смесь, помещенную в термостат.

- Молекула A может диссоциировать на две одинаковые молекулы B и на две разные молекулы C и D , $A \leftrightarrow 2B$ (1), $A \leftrightarrow C + D$ (2). Константы равновесия реакций (1) и (2) равны соответственно K_1 и K_2 . Предполагая, что обе реакции идут одновременно при постоянном давлении p в почти идеальной газовой смеси, определить степени диссоциации молекул A в (1) и (2) реакциях.
- Вычислить летучесть газа Редлиха—Квонга, уравнение состояния которого имеет вид:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V-b)}$$
- Вещества A и B образуют жидкий раствор. Предполагая, что концентрация B много меньше, чем A , и что отклонение раствора от идеальности вызвано только образованием ассоциатов, которое можно описать квазихимической реакцией $A + B \leftrightarrow AB_2$, вывести выражение для коэффициента активности вещества B . Константа равновесия квазихимической реакции равна K .

Задание № 2 (Сдать до 15 декабря)

- Вещества A и B образуют регулярный жидкий раствор при любом составе смеси. В твердом состоянии A и B раствора не образуют и при замерзании выпадают в отдельные фазы. Температура замерзания чистого вещества A равна T_A , а температура выпадения твердой фазы A из смеси с равными концентрациями A и B равна $0,8 T_A$. Молярная теплота плавления вещества A равна ΔH_A и она очень слабо зависит от температуры. Определить максимальный тепловой эффект образования регулярного раствора ΔH_{AB} .
- Зная стандартные электродные потенциалы
 $E(Cr^{3+}/Cr) = E_1$, $E(Cr^{2+}/Cr) = E_2$,
 $E(Cu^{2+}/Cu) = E_3$, $E(Cu^+/Cu) = E_4$,
 найти константу равновесия следующей окислительно-восстановительной реакции:
 $Cr^{3+} + Cu^+ \leftrightarrow Cr^{2+} + Cu^{2+}$.

3. Для обратимого процесса изомеризации $M \leftrightarrow N$ вычислить производство энтропии как функцию времени, считая, что реакционный сосуд находится в термостате. Константа скорости прямого процесса равна k_+ , а обратного — k_- . В начальный момент времени вещества N в системе нет, а количество вещества M равно одному молю. Чему равно полное производство энтропии при переходе системы в состояние равновесия? Вычислить изменение энтропии при переходе системы в состояние равновесия.
4. В открытой химической системе идут следующие реакции:
 $A \rightarrow X$ (1), $2X \leftrightarrow Y$ (2), $Y \rightarrow B$ (3)
 Концентрация веществ A и B в системе поддерживается постоянной. Реакции (1) и (3) являются необратимыми с константами k_1 и k_3 . Реакция (2) обратима — константа прямой реакции k_2 , обратной — k_{-2} . Определить стационарное состояние системы, показать, что оно является устойчивым.

Литература

1. Толкачев В.А., Большаков Б.В. Химическая термодинамика. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1993.
2. Пуртов П.А. Введение в неравновесную химическую термодинамику. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2000.
3. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. школа, 1991.
4. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974.
5. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. Наука. 1966.
6. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2001.
7. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
8. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
9. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990.
10. Веденов А.А. Физика растворов. М.: Наука, 1984.

ФИЗИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д-р хим. наук Зибарев Андрей Викторович

Программа курса лекций, 32 часа, экзамен

1. *Место физической органической химии в науках о превращениях веществ*: химия, органическая химия, физическая химия, физическая органическая химия. Предмет физической органической химии. Химическая реакция и ее механизм. Некоторые основные понятия: молекула, атом в молекуле, химическая связь, валентность, степень окисления, координационное число. Ковалентная связь, полярная ковалентная связь, ионная связь. Органические соединения и элементы-органогены. Многообразие органических соединений. Основные классы и структурные типы органических соединений. Углеводороды и их функциональные производные. Изомерия. Геометрия свободных молекул алканов, алкенов, алкинов и аренов (длины связей и величины валентных углов по данным электронной дифракции в газовой фазе). Другие представительные примеры многообразия органических соединений. Углеводородные соли (катион Аграната, анион Куна). Отсутствие четких границ между органической и неорганической химией. Химия — единый предмет.
2. *Типы химических связей в органических соединениях и концепция гибридизации*. Гибридные орбитали и их свойства. Причины понижения энергии молекулы при гибридизации. Принцип максимального перекрывания. Минимизация кулоновского отталкивания (на примере молекулы аммиака). Интерпретация молекулярной структуры метана, этана, этилена, ацетилен, бензола и циклопропана на основе концепции гибридизации. Простые (σ)- и кратные (π)-связи. Энергия связей $C-H$ и $C-C$ (простых и кратных) в молекулах органических соединений. Область корректного применения концепции гибридизации. Неадекватность концепции гибридизации при описании электронной структуры молекул органических соединений. Фотоэлектронная спектроскопия. Энергия ионизации. Молекулярные состояния и молекулярные орбитали. Теорема Коопманса. Фотоэлектронный спектр метана. Многоцентровые молекулярные орбитали метана.
3. *Физические свойства молекул органических соединений и граничные орбитали*: энергия ионизации, сродство к электрону, абсолютная жесткость по Пирсону, электроотрицательность по Малликену. Типичные величины энергий ионизации и сродства к электрону для основ-

ных классов органических соединений. Принцип максимальной жесткости. Электроотрицательность по Полингу и полярная ковалентная связь. Величины полинговской электроотрицательности для элементов-органогенов. Эффективный заряд атома в молекуле. Ковалентный радиус атома в молекуле. Типичные значения ковалентных радиусов атомов для простых и кратных связей. Дипольный момент молекулы. Типичные величины дипольных моментов молекул органических соединений. Связь дипольного момента с симметрией молекулы. Операции симметрии и элементы симметрии. Типичные дипольные моменты полярных ковалентных связей. Поляризуемость химической связи. Индуцированный дипольный момент. Величины поляризуемости некоторых химических связей.

4. *Современные представления о реакционной способности органических соединений.* Функциональные группы. Химические реакции. Основные характеристики химических реакций. Общая классификация химических реакций. Основные типы реакций в органической химии: замещение, присоединение, отщепление (элиминирование) и перегруппировка (изомеризация). Основные типы реагентов в органической химии: нуклеофилы, электрофилы и радикалы. Основные особенности нуклеофилов. Примеры типичных нуклеофилов. Основные особенности электрофилов. Примеры типичных электрофилов. Кислоты и основания Льюиса. Электрофильные и нуклеофильные реакции как частный случай кислотно-основных и / или окислительно-восстановительных реакций. Основные особенности радикалов. Примеры типичных радикалов. Катализ и катализаторы. Классификация органических реакций на основе молекулярной топологии начального и конечного состояний.
5. *Современные представления о реакционной способности органических соединений (продолжение).*). Влияние структуры молекулы на механизмы реакций. Электронные и стерические (пространственные) эффекты. Индуктивный эффект и его основные особенности. Молекулярные орбитали метана, этана, бромметана и бромэтана. Перераспределение электронной плотности в системе σ -связей молекулы. Электронодонорные свойства метильной и других алкильных групп. Мезомерный эффект (эффект сопряжения) и его основные особенности. π , π - и n , π -Сопряжение. Молекулярные π -орбитали этилена, бутадиена, формальдегида и акролеина. Форма молекулярных орбиталей и теорема Вигнера. Перераспределение электронной плотности в системе π -связей молекулы. Молекулярные π -орбитали фенолят-иона. Гиперконъюгация (эффект сверхсопряжения) и ее основные особенности. Инверсия электронодонорной способности алкильных групп. σ , π -Смешивание. Молекулярные орбитали метана и пропена. Стерические эффекты и ван-дер-

ваальсовы радиусы. Величины ван-дер-ваальсовых радиусов некоторых атомов и функциональных групп. Невозможность строгого разделения электронных и стерических эффектов — стереоэлектронные эффекты.

6. ***Современные представления о реакционной способности органических соединений (продолжение)***. Энергетика и кинетика химических реакций. Уравнение для изменения свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции. Изменение энтальпии и тепловой эффект химической реакции. Экзотермические и эндотермические реакции. Теплоты образования химических соединений. Стандартные энтальпии образования метана, этилена, ацетилен и бензола. Физический смысл изменения энтропии в ходе химической реакции. Анализ изменения энтропии для реакций протекающих с изменением (элиминирование, присоединение) и без изменения (изомеризация) числа частиц. Теория переходного состояния. Переходные состояния и интермедиаты химических реакций. Постулат Хэммонда. Ранние и поздние переходные состояния. Свободная энергия активации. Энтальпия и энтропия активации. Лимитирующая стадия химической реакции. Роль катализатора. Термодинамический и кинетический контроль химической реакции.
7. ***Современные представления о реакционной способности органических соединений (продолжение)***. Теория граничных орбиталей. Уравнение Клопмана—Салема. Критическая роль интеграла перекрывания в уравнении Клопмана—Салема. Физический смысл и относительные величины первого, второго и третьего членов уравнения Клопмана—Салема. Взаимодействие заряженного нуклеофила с заряженным электрофилом в контексте уравнения Клопмана—Салема. Идентификация наиболее важного орбитального взаимодействия при реакции нуклеофила с электрофилом. Факторы реакционной способности, не учитываемые уравнением Клопмана—Салема.
8. ***Современные представления о реакционной способности органических соединений (продолжение)***. Теория Пирсона абсолютной жесткости. Абсолютная жесткость и ее связь с граничными орбиталями. Принцип максимальной жесткости. Молекулярные орбитали и абсолютная жесткость молекулы метана в стабильной тетраэдрической и нестабильной планарной конфигурациях. Экспериментальные значения абсолютной жесткости молекул метана, этилена, ацетилен, бензола и тетрафторметана (наиболее жесткая известная молекула). Жесткие и мягкие кислоты (электрофилы) и основания (нуклеофилы). Типичные примеры жестких и мягких кислот (электрофилов) и жестких и мягких оснований (нуклеофилов). Правило Пирсона реакционной способности жестких и мягких кислот (электрофилов) и оснований (нуклеофилов). Термо-

динамический аспект правила Пирсона. Кинетический аспект правила Пирсона. Жесткие и мягкие кислоты (электрофилы) и основания (нуклеофилы) и теория граничных орбиталей. Правило Пирсона реакционной способности жестких и мягких кислот (электрофилов) и оснований (нуклеофилов) и уравнение Клопмана—Салема. Упрощенный вариант уравнения Клопмана—Салема.

9. **Реакции замещения.** Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Связь между кинетикой и механизмом реакции. Влияние растворителя. Влияние строения реагирующих соединений. Механизм S_N^2 . Механизм S_N^1 . Стереохимические аспекты механизма реакций. Энантиомерия. Асимметрический атом. Хиральность. Рацемизация. Механизм S_N^i . Участие соседних групп (анхимерное содействие). Влияние вступающих и покидающих групп. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматических системах. Ароматичность и антиароматичность. Критерии ароматичности и антиароматичности. Электрофильная атака бензола. Природа электрофилов. Кинетика и механизм. Первичный изотопный кинетический эффект. π - и σ -Комплексы. Ориентация замещения. Кинетический и термодинамический контроль. Нуклеофильное замещение в ароматических системах (S_N^2 и ариновые механизмы реакции). Викариозное нуклеофильное замещение. Радикальное замещение. Атака атома водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода. Соотношение активность / селективность. Радикальное замещение в ароматическом ряду.
10. **Реакции присоединения.** Электрофильное присоединение. Присоединение к двойной связи. Ориентация присоединения. Правило Марковникова. Присоединение к сопряженным двойным связям. Присоединение к тройной связи. Радикальные реакции присоединения. Присоединение к двойной связи. Присоединение к сопряженным двойным связям. Присоединение к ароматической системе. Присоединение к тройной связи. Нуклеофильное присоединение. Присоединение к двойной связи. Присоединение к двойной связи с гетероатомом. Присоединение к сопряженным двойным связям с гетероатомами. Присоединение к тройной связи с гетероатомом.
11. **Перициклические реакции.** Циклоприсоединение. Реакция Дильса—Альдера. Взаимодействие граничных орбиталей диенофила и диена в реакции Дильса—Альдера. Супраповерхностные и антараповерхностные процессы. Разрешенные и запрещенные по симметрии процессы. Стереохимия реакции Дильса—Альдера. 1,3-Диполярное циклоприсоединение. Хелетропные реакции. Сигматропные перегруппировки ([1,5] сигматропный сдвиг, перегруппировка Коупа). Электроциклические ре-

акции. Конротаторное и дисротаторное движение. Интерпретация 1,3-дипольного циклоприсоединения, хелетропных реакций, сигматропных перегруппировок и электроциклических реакций в теории граничных орбиталей. Правила Вудворда—Хоффмана. Принцип Эванса.

12. **Реакции отщепления (элиминирования).** Нуклеофильное (вызванное основанием) элиминирование. Элиминирование с образованием двойной связи. Механизм *E2*. Механизм *E1*. Механизм *E1cB*. Стереохимия нуклеофильного элиминирования. Элиминирование с образованием тройной связи. Элиминирование с образованием двойной связи с гетероатомом. 1,1-Элиминирование (α -элиминирование). Электрофильное (индуцируемое кислотой) элиминирование. Элиминирование с образованием двойной связи. Элиминирование с образованием двойной связи с гетероатомом. Элиминирование с образованием тройной связи с гетероатомом. Радикальные реакции элиминирования. Элиминирование с образованием двойной связи. Реакции фрагментации. Реакции диспропорционирования.
13. **Основные перегруппировки в насыщенных и ненасыщенных системах.** Перегруппировки карбониевых ионов с изменением и без изменения углеродного скелета. Миграция групп к электродефицитным атомам азота: реакции Гофмана, Курциуса и Лоссена, перегруппировка Бекмана. Миграция групп к электронодефицитным атомам кислорода: реакция Байера—Виллигера, перегруппировки перекисных соединений. Перегруппировки карбанионов.

Литература

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии, М. Химия, 1977.
2. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии — вводный курс, М. Химия, 2000.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, М. Высшая школа, 1979.
4. Эткинс П., Кванты — справочник концепций, М. Мир, 1978.
5. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул, М. Химия, 1978.
6. Fleming I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, London: Wiley, 1978.
7. Pearson R.G. Chemical Hardness, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
8. Atkins P.W. Physical Chemistry, Oxford: Oxford University Press, 1986.

Численные данные

R.D. Lide (Ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Boca Raton: CRC Press, 1996.

Дополнительная литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах (квантовая теория), М. Мир, 2001.
2. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
3. Ebsworth E.A.V., Rankin D.W.H., Cradock S. Structural Methods in Inorganic Chemistry, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1991.
4. Geerling P., De Proft F., Langenaeker W. Conceptual density functional theory, Chem. Rev., 2003, v. 103, N 5, p. 1793-1873.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Д-р хим. наук, доцент Бакланов Алексей Васильевич

Программа курса лекций, 48 часов, экзамен

1. *Предмет и основные понятия химической кинетики*

Исходные, промежуточные и конечные вещества. Стехиометрическое уравнение химической реакции. Механизм реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции. Замкнутые и открытые системы. Скорость химической реакции. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Закон Аррениуса. Энергия активации и предэкспонент. Экзо- и эндотермические реакции. Связь константы скорости с дифференциальным сечением реакции.

2. *Формальная кинетика простых реакций*

Кинетика необратимых реакций первого, второго и третьего порядков. Линейные анаморфозы. Обратимая реакция первого порядка. Время установления равновесия. Связь константы скорости прямой и обратной реакции с константой равновесия. Принцип детального равновесия. Методы определения порядка реакции. Определение энергии активации.

3. *Формальная кинетика сложных реакций*

Математическое описание сложных реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Последовательные и параллельные реакции. Метод квазистационарных концентраций. Точность метода квазистационарных концентраций.

Лимитирующая стадия сложной реакции.

4. *Открытые системы*

Приближение реактора идеального перемешивания. Условия применения. Основные параметры и уравнения. Необратимая реакция первого порядка в реакторе идеального перемешивания. Кинетика установления стационарного режима. Время вымывания.

Реактор идеального вытеснения. Условия применения. Основные уравнения. Реакция первого порядка в реакторе идеального вытеснения.

5. *Неизотермические реакции*

Тепловой взрыв. Условия воспламенения.

6. *Механизм элементарного химического превращения*

Поверхность потенциальной энергии. Координата реакции, зависимость потенциальной энергии от координаты реакции. Активационный барьер.

Теория столкновений. Приближение твердых шаров. Сечение реакции. Частота двойных столкновений. Стерический фактор.

Мономолекулярные реакции. Квантовый и классический варианты теории Касселя. Зависимость константы скорости реакции от колебательной энергии и от числа атомов в молекуле. Активация при столкновениях. Схема Линдемана. Область высоких и низких давлений, протекание мономолекулярной реакции по первому и второму порядку. Переходное давление. Зависимость константы в пределе высоких давлений от температуры. Обратная реакция рекомбинации, зависимость константы скорости от давления.

Тримолекулярные реакции. Частота тройных столкновений.

7. *Теория переходного состояния (метод активированного комплекса)*

Переходное состояние (активированный комплекс). Вывод формулы для константы скорости реакции. Границы применимости метода. Статистические суммы одномерного вращения, линейного и нелинейного ротатора. Числа симметрии. Поступательная и колебательная статсуммы. Электронная статсумма.

Мономолекулярные реакции. Приближение низких и высоких температур. Нормальный предэкспонент. «Аномально» высокие и низкие предэкспоненты. Трансмиссионный коэффициент.

Бимолекулярные реакции. Модель абсолютно «рыхлого» комплекса. Оценка стерического фактора методом активированного комплекса для реакций частиц различного строения.

Квантово-механическая формулировка метода активированного комплекса. Кинетический изотопный эффект (КИЭ). Вклад поступательных, вращательных и колебательных статсумм. Роль энергии нулевых колебаний.

8. *Туннельный эффект в элементарных химических реакциях*

Вероятность туннелирования частицы. Параболический барьер. Зависимость вероятности туннелирования от ширины барьера и от массы частицы.

Туннелирование ядер. Низкотемпературный предел константы скорости химической реакции. Изотопный эффект в туннельных реакциях.

Туннелирование электрона. Реакции на больших расстояниях.

9. *Реакции в жидкости*

Особенности протекания бимолекулярных реакций в жидкой фазе. Частота столкновений и частота встреч. Диффузионный и кинетический пределы константы скорости. Диффузионная константа скорости реакции нейтральных частиц. Коэффициент относительной диффузии, реакционный радиус.

Реакции между ионами. Диффузионная константа скорости реакции между ионами. Влияние растворителя на диффузионную константу. Радиус Онзагера.

Метод активированного комплекса для жидкофазных реакций. Термодинамическая форма уравнения метода. Сольватация. Влияние растворителя на кинетическую константу. Зависимость от диэлектрической проницаемости. Влияние ионной силы электролита.

10. *Неразветвленные цепные реакции*

Процессы зарождения, продолжения и обрыва цепей. Кинетика установления стационарного режима протекания неразветвленной цепной реакции. Средняя длина цепи. Скорость цепной реакции. Лимитирующая стадия цепной реакции. Обрыв цепей на стенке реакционного сосуда. Диффузионный и кинетический режимы обрыва цепей на стенке. Примеры цепных реакций: реакция хлорирования водорода, разложение озона в атмосфере. Ингибирование цепных реакций.

11. *Разветвленные цепные реакции*

Разветвление цепей. Кинетика протекания разветвленной цепной реакции. Предельные явления. Концентрация радикалов, образующихся при протекании разветвленной цепной реакции. Реакция окисления водорода. Полуостров воспламенения. Механизмы разветвления цепей. Вырожденное разветвление. Низкотемпературное окисление углеводов. Энергетическое разветвление. Реакции фторирования водорода и хлорирования силана.

12. *Химическая индукция и катализ*

Химическая индукция. Сопряженные реакции. Фактор индукции. Катализ. Гомогенный катализ. Химические механизмы гомогенного катализа. Гетерогенный катализ. Основные стадии гетерогенной реакции. Адсорбция и десорбция. Особенности кинетики гетерогенных каталитических реакций.

Автокаталитические реакции.

13. *Фотохимические реакции*

Основные и возбужденные электронные состояния молекул. Поглощение света молекулами. Принцип Франка—Кондона. Закон Ламберта—Бера. Сечение поглощения, коэффициент поглощения, коэффициент

экстинкции, константа скорости фотовозбуждения. Первичные фотохимические процессы. Квантовый выход. Флуоресценция и фосфоресценция. Внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Вторичные процессы. Сенсибилизированные реакции.

Фемтохимия.

Двух- и многофотонные процессы.

Инфракрасная лазерная фотохимия.

14. *Радиационно-химические реакции*

Ионизирующие излучения. Доза излучения. Мощность дозы. Радиационно-химический выход. Образование быстрых электронов. Первичные радиационно-химические процессы. Ионизация и возбуждение электронным ударом. Особенности протекания радиационно-химических реакций в конденсированной фазе. Трековые эффекты. Линейная передача энергии. Термализация и сольватация заряженных частиц. Вторичные процессы. Рекомбинация ионов.

Литература

1. Красноперов Л.Н. Химическая кинетика. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1988.
2. Замараев К.И. Химическая кинетика. Курс лекций. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1994. Ч. 1–3.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
4. Эмануэль И.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1975.
5. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизмы газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
6. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М. Мир, 1983.
7. Холбрук К.А., Робинсон П. Теория мономолекулярных реакций. М. Мир, 1975.

Задания

Задание №1 (сдать до 1 апреля)

1. Константа скорости реакции атома хлора с молекулой силана измерялась при $T = 300\text{K}$ в условиях псевдопервого порядка (большой избыток силана, $[SiH_4]_0 \gg [Cl]_0$). Атомы хлора получались при импульсном фотоллизе S_2Cl_2 (степень диссоциации 1%). Кинетика исчезновения атомов хлора при различных давлениях силана приведена в таблице:

$$P_{SiH_4} = 0$$

$t/\text{мкс}$	0	50	100	150	200
$[Cl]$, произв. ед.	7,7	5,4	3,6	2,8	2,0

$$P_{SiH_4} = 1,1 \text{ мТорр}$$

$t/\text{мкс}$	0	50	100	150	200
$[Cl]$, произв. ед.	7,7	3,8	1,7	0,8	0,4

$$P_{SiH_4} = 2,3 \text{ мТорр}$$

$t/\text{мкс}$	0	25	50	75	100
$[Cl]$, произв. ед.	7,7	4,0	2,1	1,0	0,53

$$P_{SiH_4} = 3,2 \text{ мТорр}$$

$t/\text{мкс}$	0	25	50	75	100
$[Cl]$, произв. ед.	7,7	3,2	1,4	0,6	0,25

$$P_{SiH_4} = 5,4 \text{ мТорр}$$

$t/\text{мкс}$	0	25	50	75	100
$[Cl]$, произв. ед.	7,7	2,4	0,7	0,24	

За исчезновение атомов хлора ответственные следующие процессы:



Определить константу скорости k_1 . Использовать метод линейных анаморфоз, прямые проводить методом наименьших квадратов.

2. Константа скорости мономолекулярного распада хлористого этила



зависит от температуры следующим образом:

$t/^{\circ}C$	470	500	520	550	580
k/c^{-1}	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,0026	0,0081	0,026	0,111

Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции.

3. При реакции хлора с окисью азота в газовой фазе при 300 K скорость накопления хлористого нитрозила следующим образом зависит от давления реагентов:

$P_{NO}/\text{Торр}$	80	150	240	240	240
$P_{Cl_2}/\text{Торр}$	150	150	150	50	300
$\frac{d[NOCl]}{dt} \times 10^{-15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	2,3	8,1	21	6,9	42

Определить суммарный порядок реакции и порядок по реагентам. Написать стехиометрическое уравнение реакции, предполагая, что реакция протекает в одну стадию. Определить константу скорости реакции.

4. Известно, что при возбуждении атома брома в состояние $^2P_{1/2}$ константа скорости реакции его с молекулой фтористого метила $Br + CH_3F \rightarrow HBr + CH_2F$ возрастает в 2100 раз ($T = 373 \text{ K}$) по сравнению с реакцией атома брома в основном состоянии $^2P_{3/2}$. Используя принцип детального равновесия рассчитайте, чему будет равно отношение выходов атома брома в состояниях $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ в обратной реакции $HBr + CH_2F \rightarrow Br + CH_3F$ при той же температуре, если разница в энергии этих состояний составляет $\Delta E = E(^2P_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) = 3685 \text{ см}^{-1}$.
5. При 300 K в реактор идеального перемешивания объёмом 100 см^3 , откачиваемый насосом производительностью 10 л/с, подается гелий со скоростью подачи $12 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/с}$ и, как малая примесь, атомы хлора со скоростью подачи 2×10^{15} атомов в секунду. В момент времени $t = 0$ в реактор начинает поступать реагент RH со скоростью подачи 10^{18} молекул/с. Определите стационарное давление в реакторе, кинетику установления стационара и стационарную концентрацию атомов хлора. Атомы хлора участвуют в реакции $Cl + RH \rightarrow HCl + R$, $k = 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Учесть условие $[Cl] \ll [RH] \ll [He]$, расходом реагента в реакции пренебречь.

Задание №2 (сдать до 15 мая)

1. Для реакции $O^{16}(^3P_2) + HCl^{35} \rightarrow OH(^2\Pi) + Cl(^2P_{3/2})$ рассчитано сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Определены классическая величина активационного барьера $\varepsilon_0 = 7,4 \text{ ккал/моль}$ и следующие характеристики переходного

го состояния: комплекс $(O-H-Cl)^{\ddagger}$ — линейный с расстояниями $r^{\ddagger}(O-H) = 1,14 \text{ \AA}$ и $r^{\ddagger}(H-Cl) = 1,44 \text{ \AA}$, и частотами колебаний $\bar{\nu}_1^{\ddagger} = 484 \text{ см}^{-1}$, $\bar{\nu}_2^{\ddagger} = \bar{\nu}_3^{\ddagger} = 514 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитать константу скорости этой реакции по теории переходного состояния при температуре $T = 300 \text{ K}$. Параметры молекулы HCl : $r(H-Cl) = 1,27 \text{ \AA}$, $\bar{\nu} = 2990 \text{ см}^{-1}$. Кратность вырождения основного электронного состояния для активированного комплекса $g_{эл}^{\ddagger}$ принять равной кратности вырождения для основного электронного состояния реагентов, равной $g_{эл} = 5$.

Определить температурную зависимость предэкспонента константы скорости в пренебрежении вкладом колебательных статсумм. Какую температурную зависимость предсказывает теория переходного состояния для треугольного активированного комплекса?

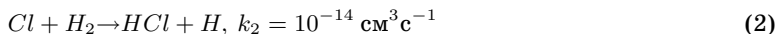
2. Рассчитать изменение константы скорости реакции $O^{16} + HCl \rightarrow OH + Cl$ при изотопном замещении H на D в молекуле хлористого водорода HCl при температуре $T = 300 \text{ K}$. Для расчета k_H/k_D использовать теорию переходного состояния. Параметры переходного состояния $(O-H-Cl)$ и молекулы HCl взять из условия задачи №6. Частоты колебаний комплекса $(O-D-Cl)$ равны $\bar{\nu}_1^{\ddagger} = 483 \text{ см}^{-1}$, $\bar{\nu}_2^{\ddagger} = \bar{\nu}_3^{\ddagger} = 368 \text{ см}^{-1}$, а частота колебаний молекулы DCl равна $\bar{\nu} = 2145 \text{ см}^{-1}$.

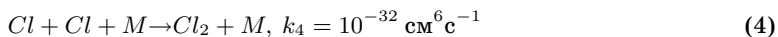
3. Рассчитать константу скорости реакции, лимитируемой диффузией, если взаимодействуют две частицы одинакового радиуса $r_1 = r_2 = 1,4 \text{ \AA}$:

- а) частицы нейтральные;
- б) частицы заряжены $z_1 = z_2 = 1$;
- в) частицы заряжены $z_1 = -z_2 = 1$.

Реакция протекает в водном растворе при 25°C ($\eta = 10^{-2} \text{ Пз}$, $\varepsilon = 81$).

4. В газовой смеси водорода и хлора ($[H_2]_0 = [Cl_2]_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) излучением ртутной лампы ($\lambda = 330 \text{ нм}$) интенсивностью $0,5 \text{ мВт/см}^2$ инициируется цепная реакция:





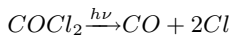
Рассчитать стационарную концентрацию атомов хлора и длину цепи реакции в начальный момент времени, полагая, что квазистационарный режим протекания реакции устанавливается мгновенно. Известно, что сечение поглощения фотона молекулой хлора на длине волны 330 нм равно $\sigma = 10^{-19} \text{ см}^2$, а квантовый выход атомов хлора при этом равен $\phi = 2$. Предполагается, что константа скорости k_4 не зависит от типа частицы M . Изменением интенсивности по длине реактора, связанным с поглощением, можно пренебречь.

5. Предполагается, что в разветвленной цепной реакции хлорирования силана имеет место энергетическое разветвление цепи по механизму:



Определить область воспламенения в координатах давление хлора — давление силана при 300 K, если $k_1 = 2 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_5 = k_6 = 100 \text{ с}^{-1}$, а вероятность того, что образовавшаяся в стадии (2) молекула SiH_3Cl будет обладать энергией, достаточной для диссоциации, равна $\alpha = 2,3 \times 10^{-3}$. Результат изобразить графически.

6. Найдите концентрацию атомов хлора в кювете с фосгеном $COCl_2$ ($PCOCl_2 = 1$ Торр, $T = 300\text{ K}$), образовавшихся в зоне «засветки» после действия импульса эксимерного лазера KrF ($\lambda = 248\text{ нм}$, энергия импульса 10 мДж , площадь сечения пучка 1 см^2). Известно, что молекула $COCl_2$ после поглощения кванта излучения (сечение поглощения $\sigma = 9 \times 10^{-20}\text{ см}^2$) распадается, давая 2 атома хлора:



Ослаблением интенсивности излучения по длине кюветы можно пренебречь.

7. При радиолизе жидкого этана с выходом 3,1 на 100 эВ образуются радикалы C_2H_5 , которые рекомбинируют при встрече $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$ с константой скорости $k = 6 \times 10^{10}\text{ л моль}^{-1}\text{ с}^{-1}$. Определить стационарную концентрацию радикалов C_2H_5 , если мощность дозы источника $10^{16}\text{ эВ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$.

IV курс

7-й семестр

СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Д-р физ.-мат. наук, профессор Дзюба Сергей Андреевич

Программа курса лекций, 36 часов, экзамен

Часть I. СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Понятие магнитного резонанса. Магнитные моменты электрона и ядер. Уровни энергии спина в магнитном поле. Условия магнитного резонанса. Макроскопическая намагниченность. Кинетические уравнения для населенностей в двухуровневой системе. Время спин-решеточной релаксации. Насыщение резонанса.

ЭПР в жидкости. Контактное взаимодействие. Уровни энергии радикала с одним ядром, правила отбора, спектр ЭПР. Спектр ЭПР для нескольких ядер. Точное решение спин-гамильтониана для атома водорода (формулы Брейта—Раби).

ЯМР в жидкости. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие. Система $A_n X_m$. Отсутствие спин-спинового взаимодействия для эквивалентных спинов. Основные правила построения и расшифровки спектров ЯМР. Система AB : уровни энергии, интенсивности и частоты переходов.

Контактное СТВ в органических радикалах. $C - H$ фрагмент. Соотношение Мак-Коннела. Расчет спиновых плотностей на атомных орбиталях с помощью метода Хюккеля. СТВ с β -протонами.

Природа химического сдвига. Диамагнитный и парамагнитный вклады. Формулы Лэмба и Рамсея. Тензорный характер химсдвига. Кольцевые электронные токи в циклических системах. Шкалы измерения химсдвига.

Природа ядерных спин-спиновых взаимодействий. Расчет для молекулы водорода.

ЯМР в твердых телах. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие ядер. Гамильтониан в сферических координатах. Уровни энергии и спектр ЯМР системы из двух эквивалентных спинов. Форма спектра в полиориентированной системе. Метод моментов. Вращение образца под магическим углом.

ЭПР радикалов в твердых телах. Магнитное электрон-ядерное диполь-дипольное взаимодействие. Уровни энергии, интенсивности и частоты переходов для взаимодействия с одним ядром. Предельный случай слабого СТВ, спутники.

ЭПР триплетных состояний. Органические молекулы в триплетном состоянии. Гамильтониан триплетного состояния. Расщепление в нулевом поле.

Спин-орбитальное взаимодействие и g -фактор в ЭПР. Поправки к гамильтониану в магнитном поле. g -Фактор радикала. Расщепление в нулевом поле.

ЭПР ионов переходных металлов. Теория кристаллического поля. Потенциал кристаллического поля. Ион Cu^{2+} в октаэдрическом комплексе с тетрагональным искажением.

Часть II. ДИНАМИКА СПИНОВ И СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Уравнения Блоха. Движение макроскопического магнитного момента. Ларморова прецессия. Уравнения Блоха. Вращающаяся система координат. Эффективное поле. Классическое описание резонанса. Стационарное решение уравнений Блоха. Поглощаемая мощность. Сигналы поглощения и дисперсии. Лоренцева форма линии. Насыщение.

Форма линии и молекулярное движение. Эффекты обмена в спектрах магнитного резонанса. Модифицированные уравнения Блоха. Медленный и быстрый обмены.

Спиновая релаксация. Спин-решеточная релаксация в двухуровневой системе. Функция корреляции случайного процесса. Поперечная релаксация: векторная модель. Адиабатический и неадиабатический вклады. Однородная и неоднородная ширины линий.

Двойной резонанс. Эффект Оверхаузера. ДЭЯР.

Химическая поляризация электронов и ядер. Радикальная пара, уровни энергии, возникновение ХПЭ. Кинетика синглет-триплетной конверсии в радикальной паре, возникновение ХПЯ. Δg и СТВ механизмы. Повторные контакты. Магнитный изотопный эффект. Влияние магнитного поля на скорость химических реакций.

Часть III. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Свободная индукция и спиновое эхо. Спад свободной индукции. Спиновое эхо. Первичное и стимулированное эхо. Метод Карра—Парселла—Мейбум—Гилл. Измерение T_1 . Модуляция сигналов спинового эха (для гомоядерной системы AX).

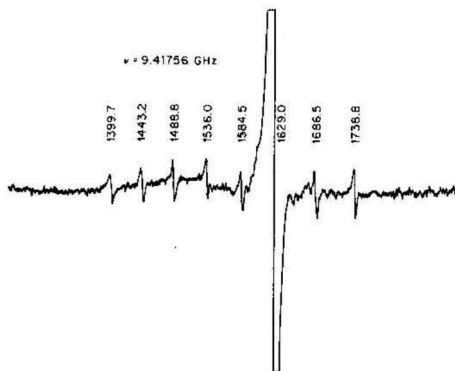
Импульсная Фурье-спектроскопия. Угол поворота и условие полного возбуждения спектра. Линейный отклик. Соответствие стационарных и Фурье-спектров. Выигрыш в чувствительности.

Двумерная Фурье-спектроскопия. Двумерное разделение химических сдвигов и скалярных взаимодействий. Двумерная корреляционная спектроскопия. ЯМР-томография, метод Фурье-интроскопии.

Программа семинарских занятий, 36 часов, зачет

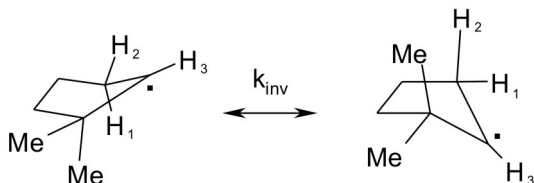
Канд. хим. наук Круппа Александр Иванович

1. Схематически изобразите ожидаемый спектр ЯМР первого порядка для каждой из следующих систем: а) AX_3 ; б) A_2X_2 ; в) A_3X_3 ; г) A_2X_4 .
2. В двухядерной системе (оба спина ядер равны $1/2$) резонансные частоты равны ω_1 и ω_2 , соответственно и энергия взаимодействия спинов J . Найдите энергии системы для следующих отношений δ/J : 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 и 10,0, где $\delta = \omega_1 - \omega_2$. Схематически изобразите спектры ЯМР для каждого случая, указав вычисленные интенсивности переходов.
3. Изобразите схематически друг над другом протонные спектры ЯМР соединений C_2H_5F , C_2H_5Cl , C_2H_5Br , C_2H_5OH , $C_2H_5NH_2$. Объясните изменение в положении резонанса CH_2 (метиленовых) и CH_3 (метильных) протонов.
4. Экспериментальные значения констант СТВ в изо-пропильном ($CH_3CH^\bullet CH_3$) радикале: H : 2,194 мТ и ^{13}C : 11,36 мТ для CH фрагмента; H : 2,469 мТ и ^{13}C : 4,67 мТ для CH_3 -групп. Оцените спиновые плотности на всех атомах в радикале. Какая спиновая плотность должна быть для радикала в целом.
5. На рисунке представлен спектр ЭПР Fe^{+} и Co^{2+} в MgO при 4.2 К.



В рамках теории возмущений второго порядка рассчитать изотропный спектр ЭПР иона Co^{2+} (электронная конфигурация $3d^7$, $g_{iso} = 4,280$, $A_{iso} = 290,55$ МГц, $S = 1/2$, $I_{Co} = 7/2$, $\gamma_{Co} = 0,63 \cdot 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$). Оценить насколько хорошо рассчитанный спектр соответствует экспериментальному. Найти g -фактор Fe^+ , используя экспериментальные значения частоты и величин магнитного поля переходов представленные на рисунке.

6. В рамках метода Хюккеля рассчитать спектры ЭПР пентадиенильного радикала ($CH_2 = CH - CH = CH - CH_2^\bullet$) и анион-радикала акролеина ($O = CH - CH = CH_2^\bullet$). В последнем случае кулоновские (α) и резонансные (β) интегралы для кислорода принять равными $\alpha_O = \alpha_C$ и $\beta_{CO} = 1,2 \cdot \beta_{CC}$.
7. 2,2-Диметилциклопентильный радикал имеет две инверсные конформации. Константы СТВ протона в 3 положении 1,5 мТ, а протонов CH_2 группы 2,0 и 1,0 мТ в экваториальном и аксиальном положении, соответственно.



Нарисовать спектр ЭПР данного радикала а) в отсутствии инверсии; б) при медленной инверсии ($K_{inv} \ll CTB$); в) при быстрой инверсии ($K_{inv} \gg CTB$). Для последнего случая оценить энергию активации инверсии кольца 2,2-диметилциклопентильного радикала, если ширина обменно-суженных компонент спектра при $T = 250 \text{ K}$ равна 0,25 мТ; при 300 — 0,15 мТ, а крайних компонент спектра 0,02 мТ при обеих температурах.

8. На рисунке приведен спектр ENDOR иона Co^{+} в MgO при 4,2 К. Частоты переходов приведены для центров первой производной. Регистрация по ЭПР переходу $M_s = \pm 1$, $M_I = +1/2$ в поле 1561 гаусс и частоте 9,563 ГГц, $g = 4,280$.
 - а) объясните, почему в спектре ENDOR наблюдается 4 линии;



- б) используя результаты расчетов уровней энергии во втором порядке теории возмущения из задачи, 5 определите экспериментальную изотропную константу СТВ.
- За счет расщепления в электростатическом поле окружения энергетические уровни p -электрона расположились следующим образом $E_z = E$, $E_x = E + \Delta_1$ и $E_y = E + 2\Delta_1$. Определить g -тензор основного состояния электрона. Константа спин-орбитального взаимодействия λ .
 - Найти сдвиг линии ЭПР за счет усредненного СТВ с быстро релаксирующим ядерным спином (сдвиг Дея). Что произойдет, если: а) ядерный резонанс насыщен; б) электронный резонанс насыщен и существует эффект Оверхаузера.
 - Молекулы CF_3H поместили в магнитное поле и подействовали 90° радиочастотным импульсом с несущей частотой ω . Получите выражение для сигнала свободной индукции (ССИ). Константа спин-спинового взаимодействия $J_{HF} = J$. Релаксацией пренебречь.
 - Для предыдущей задачи результат изобразить графически для случая резонанса на ядрах ^{19}F а) $\gamma_F H_0 = \omega$; и для случая резонанса на протонах б) $\gamma_H H_0 = \omega$, и в) $\gamma_H H_0 + 4J = \omega$.
 - Для задачи 12 предложите способ получения полного частотного спектра из ССИ, аналогичного спектру медленного прохождения (использовать возможность независимой регистрации ССИ в двух взаимно перпендикулярных направлениях (x и y)).
 - Нарисовать схематически спектр ЯМР ^{13}C молекулы ацетона. Константа спин-спинового взаимодействия $J_{^{13}C-H} = J$ для углеродов непосредственно связанных с протонами. Другими константами пренебречь. Что произойдет со спектром а) при постоянном насыщении протонного резонанса и б) при снятии насыщения протонного резонанса во время регистрации ССИ.
 - Как должен выглядеть спектр ЯМР PF_5 (тригональная бипирамида, ядра фтора образуют систему A_2X_3) а) при быстром внутримолекулярном обмене атомов фтора; б) при быстром межмолекулярном обмене аксиаль-

ными атомами фтора. Отдельно рассмотреть случаи резонанса на ядрах фтора ($^{19}F, I = 1/2$) и фосфора ($^{31}P, I = 1/2$).

16. Для стабильного радикала ди-трет-бутилнитроксида экспериментальные значения g -тензора

$$(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) = (2,0078, 2,0062, 2,0027)$$

и тензора СТВ атома азота $^{14}N (I = 1)$

$$(A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}) = (0,76, 0,60, 0,318).$$

Исходя из этих значений, оценить скорость электронной и ядерной релаксации в магнитном поле 0,3 Тл. Вязкость растворителя 1 спз, $T = 300\text{ K}$, гидродинамический радиус радикала 0,3 нм.

Литература

Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Часть 1, Спектры магнитного резонанса. Новосибирск. Изд-во НГУ, 1993; Часть II, Спиновая динамика и релаксация, Часть III, Импульсные методы. Новосибирск. Изд-во НГУ, 1997.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ

Канд. физ.-мат. наук, доцент Стась Дмитрий Владимирович

Программа курса лекций, 32 часа, экзамен

1. *Одноэлектронный атом. Геометрические свойства и их наглядное представление.*

Одноэлектронный атом как простейшая аналитически решаемая система. Атом водорода в нерелятивистском приближении. Приведение уравнения Шредингера к безразмерному виду, разделение переменных. Безразмерное уравнение на радиальную функцию $R(r)$. Анализ асимптотики его решений на бесконечности, асимптотически экспоненциальное затухание электронной плотности с удалением от ядра, уточнение асимптотики на бесконечности до $R(r) \sim r^{n-1} e^{-r/n}$. Анализ асимптотики в нуле: $R(r) \sim r^l$. Общий вид $R(r) \sim P_{n-l}^l(r) e^{-r/n}$, анализ степени полинома P_{n-l}^l и количества нулей при конечных r из асимптотик. Типичный вид радиальных функций водородоподобного атома. Восстановление размерных решений для конкретных задач: атом водорода и его тяжелых изотопов, атомы мюония и позитрония, водородоподобные ионы, зависимость характерных энергий и расстояний в таких системах от массы и заряда ядра, пределы применимости нерелятивистского приближения.

Базис сферических гармоник $|l, m\rangle$ — носитель сферической симметрии изолированного атома. Характерный вид гармоник, их зависимости от угловых переменных. Переход от базиса комплексных функций $|l, m\rangle$ к базису вещественных орбиталей $\{s, p_j, d_{ij}, \dots\}$. Контурные диаграммы орбиталей, радиальные и угловые узловые поверхности, условные знаки орбиталей, их направленность в пространстве, мнемоническое удобство индексов в $\{s, p_j, d_{ij}, \dots\}$ базисе. Орбитальное вырождение для кулоновского потенциала и аналитическое решение для полных волновых функций $|n, l, m\rangle$ и nL_ξ . Визуализация волновых функций в пространстве, различие в распределении электронной плотности между «похожими» функциями на примере $2p_z$ и $3p_z$.

Потеря сферической симметрии для атома, участвующего в образовании химической связи. Потеря классификации состояний по орбитальному моменту. Базис гибридных орбиталей и его удобство. Аналогия между p -функциями и компонентами полярного вектора, геометрическое построение sp^n -гибридных орбиталей.

2. *Электронное строение изолированного многоэлектронного атома.*

Классификация термов.

Многоэлектронный атом. Простейший пример квантовохимического расчета — сродство к электрону атома водорода. Анализ полученных результатов. Пределы применимости «точных» расчетов с водородоподобными функциями. Необходимость поиска приближений для многоэлектронных систем, позволяющих разделить переменные. Приближение самосогласованного поля, делаемые в нем допущения (одноэлектронное со сферически симметричным эффективным потенциалом) и масштаб вносимых при этом неточностей. Сохранение сферической симметрии и снятие орбитального вырождения из-за отклонения эффективного потенциала от кулоновского. «Разделение ролей» угловой и радиальной частей волновой функции в атоме при расчетах — правила отбора и поиск нулей в матричных элементах из анализа угловых частей и затем расчет ненулевых матричных элементов с радиальными функциями.

Необходимость полуэмпирической параметризации радиальных функций для аналитического расчета. Функции Слейтера, их физические корни, отличия от точных и связанные с этим ограничения. Эффективные заряд ядра и квантовое число для электрона в многоэлектронном атоме, оценки энергий и радиусов многоэлектронных атомов и ионов, их точность и полезность.

Электронная конфигурация атома. Порядок заполнения оболочек. Правило Клечковского ($n+l$). Несимметричность последовательности добавления и отрыва электронов в многоэлектронном атоме на примере ионизации d -элементов с отрывом s электрона. Необходимость обращения к экспериментальным данным для точного построения электронной конфигурации атома.

Потенциал ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность атома, их систематическое изменение при движении по периоду и по группе таблицы Менделеева. Характерные особенности при переходе на новые подоболочки. Устойчивость заполненных и наполовину заполненных оболочек.

3. *Классификация термов изолированного многоэлектронного атома.*

Иерархия взаимодействий в многоэлектронном атоме: кулоновское взаимодействие электронов с ядром, межэлектронное отталкивание, спин-орбитальное взаимодействие. Порядок наложения возмущений, предельные случаи LS - и jj -связи. Процедура сложения моментов. Сохранение полного момента изолированного атома.

Атом в приближении LS -связи. Приближение свободного спина, независимое сложение орбитальных моментов и спинов отдельных электронов в полные орбитальный момент L и спин S атома. Термы атома водо-

рода (один электрон), классификация «основное (X)/возбужденные ($A, B, \dots$)» состояния атома, возникновение формально одноименных термов, порождаемых разными электронными конфигурациями и необходимость указывать конфигурацию при символе терма. Расщепление по полному моменту при учете слабого спин-орбитального взаимодействия. Правила Гунда. Атомы гелия и бериллия, «нейтральность» полностью заполненных оболочек/подоболочек и возможность опускать их при рассмотрении термов. Возбужденный атом бериллия — порождение термов несколькими неэквивалентными электронами. Баланс числа состояний в старом и новом базисах. Кратности вырождения электронных конфигураций и термов.

Группы тождественных электронов, следствия принципа Паули. Сведения задачи о числе состояний к комбинаторной задаче о выборке без повторов. Построение полной таблицы Рассел—Саундерса для конфигурации p^2 и определение термов, порождаемых данной электронной конфигурацией — аналогия с простым сложением моментов. Нахождение термов для электронной конфигурации $n_1p^2n_2p^3$ — раздельная обработка конфигураций n_1p^2 и n_2p^3 с выписыванием укороченной (левый верхний угол с неотрицательными проекциями полного орбитального момента и спина) таблицы Рассел—Саундерса и затем сложение полученных при этом моментов. Появление формально одноименных термов внутри конфигураций при наличии более двух электронов из-за «потери степени свободы» при сложении более двух термов, аналогия с задачей о сложении трех спинов $1/2$. Нахождение термов для достаточно громоздкой электронной конфигурации d^3 . Регулярная последовательность выбора орбитальных проекций (например, по невозрастанию), «размножение» спиновых наборов для орбитальных наборов с различными проекциями, неубывание числа состояний при движении вниз по таблице Рассел—Саундерса для защиты от потери термов. Анализ результатов: отсутствие не только терма с максимальным возможным моментом (6), но и с минимально возможным моментом (0) как следствие принципа Паули, появление формально одноименных термов внутри группы эквивалентных электронов.

Построение термов для электронной конфигурации p^4 . Совпадения числа и типа термов с результатами для конфигурации p^2 , обязательное появление «спаренных» электронов, замена на задачу о термах конфигурации p^2 со сменой знака константы спин-орбитального взаимодействия — задачу о дырках. Нахождение основного состояния для конфигурации f^3 (ион Nd^{3+}) — обращение правил Гунда и поиск основного состояния атома без выписывания таблицы Рассел—Саундерса.

Приближение jj -связи и необходимость его введения: атомы тяжелых

элементов, высоковозбужденные состояния атомов, электроны внутренних оболочек. Построение термов jj -связи в простейшем случае конфигурации s^1 (единственный терм), конфигурации p^1 (два терма), выбор из них основного — с меньшим полным моментом единственного электрона. Построение термов jj -связи для конфигурации $s^1 p^1$: подсчет числа состояний, разбиение термов на группы по энергии с учетом доминирующего спин-орбитального взаимодействия, поиск основного состояния среди термов с определенным полным моментом всей конфигурации путем сопоставления с термами предельного случая LS -связи, пользуясь «внешностью» полного момента и его независимостью от деталей внутренних взаимодействий в системе. Использование корреляционных диаграмм для поиска терма основного состояния атома в случае jj -связи.

Аналогия в построении электронной оболочки атома в случае jj -связи и в приближении свободного спина: выделение групп тождественных электронов (с одинаковыми квантовыми числами l, s, j), подготовка состояний с определенным j с учетом их $(2j + 1)$ -кратного вырождения, расселение электронов с учетом принципа Паули. Классификация термов в случае jj -связи, их кратности вырождения, порядок расположения, корреляции с термами предельного случая LS -связи. Терм основного состояния атома в случае jj -связи.

Построение термов jj -связи для конфигурации p^2 — учет принципа Паули для эквивалентных электронов (с одинаковыми квантовыми числами l, s, j): подготовка состояний с определенным j с учетом их $(2j + 1)$ -кратного вырождения, расселение электронов с учетом принципа Паули. Построение для эквивалентных электронов «одномерного аналога» таблицы Рассел—Саундерса с одним бегущим индексом — проекцией j_z . Аналогия со стандартной процедурой сложения моментов, подсчет числа состояний в старом/новом базисе для контроля правильности определения термов. Построение термов для конфигурации p^3 : выделение групп тождественных электронов, их обработка с учетом принципа Паули, сложение полученных полных моментов без ограничений. Построение термов для конфигурации d^3 : построение укороченного аналога таблицы Рассел—Саундерса (только для неотрицательных проекций полного момента).

4. *Построение электронных волновых функций многоэлектронного атома.*

Спин-орбитали. Перестановочная симметрия многоэлектронной волновой функции. Детерминант Слейтера (ДС). Сопоставление элементов таблицы Рассел—Саундерса с ДС. ДС как базис многоэлектронных функций с определенными значениями проекций полного орбитального момента M_L и полного спина атома M_S , приведенных по перестано-

вочной симметрии тождественных электронов. Построение в явном виде (через одноэлектронные) функций ДС-базиса для электронной конфигурации p^2 , стандартная компактная нотация с опущенными индексами и фиксированным порядком электронов. Обсуждение того, что в случае единственной функции в клетке таблицы получаемый ДС будет собственной функцией не только операторов проекции полного спина и полного орбитального момента, но и самих операторов полного спина и полного орбитального момента, а при наличии более одной комбинации в клетке это не так, аналогия с базовой процедурой сложения моментов.

Построение из ДС функций с определенными значениями полного орбитального момента L и полного спина атома S — обобщение процедуры сложения моментов. Использование сохранения полной проекции при переходе из мультипликативного базиса в базис полного момента, лестничных операторов и условий ортогональности. Независимость сложения орбитального и спинового момента. Построение «внутренних» функций для конфигурации p^2 путем проращивания из крайних функций и использования условий ортогональности. Разложение собственных функций полного момента/полного спина по функциям ДС-базиса — некоторая внешняя работа в обмен на более компактную нотацию. Построение функции S -терма для конфигурации p^2 путем проращивания/ортогональности в базисе функций ДС-базиса.

Построение функций $|J, J_z, L, S\rangle$ из полученных функций $|L, M_L, S, M_S\rangle$ — еще одна итерация процедуры сложения моментов. Наложение внешнего поля как способ выбрать состояние с определенной проекцией из нескольких вырожденных состояний терма. Построение в явном виде волновой функции основного состояния электронной конфигурации p^2 в случае LS -связи с учетом слабого спин-орбитального взаимодействия. Симметричность состояний, отличающихся только знаком проекции момента, получение функций с отрицательным J_z путем построения парной ей функции с положительным J_z и затем сменой знака проекций у всех входящих в разложение функций.

Построение волновой функции основного состояния электронной конфигурации p^3 в случае LS -связи — кажущаяся сложной задача, решение которой выписывается сразу. Трехэлектронный ДС.

Построение волновой функции основного состояния конфигурации d^2 в случае jj -связи при наложении слабого магнитного поля. Алгоритм решения: поиск терма основного состояния, построение одноэлектронных функций полного момента и затем сборка из них требуемого ДС — универсальный способ получить многоэлектронную функцию из одноэлектронных. Решение задачи «с конца» — определение, какие одноэлектронные функции потребуются для построения искомой двухэлек-

тронной (ДС) и поиск только их. Проверка антисимметричности относительно перестановок электронов после получения готовой двухэлектронной функции в виде разложения по произведениям одноэлектронных — простой тест на ошибки в вычислениях. Полезность записи сложных функций в виде суммы приведенных по симметрии кусков.

Анализ процедуры построения функций $|J, J_z, L, S\rangle$ из одноэлектронных функций как последовательности переходов из базиса в базис: построение из одноэлектронных функций $|l, m\rangle$ мультипликативного базиса $|l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle \dots |l_n, m_n\rangle \rightarrow$ построение базиса приведенных по перестановочной симметрии функций с определенными значениями M_L и M_S , (принцип Паули, таблица Рассел—Саундерса, базис ДС) $\rightarrow$ построение базиса $|L, M_L, S, M_S\rangle$ (процедура сложения моментов, независимо для орбитального момента и спина) $\rightarrow$ построение базиса полного момента $|J, J_z, L, S\rangle$ (процедура сложения спинного и орбитального моментов).

5. *Поведение волновой функции при пространственных преобразованиях. Правила Вигнера—Витмера для двухатомных гетероядерных молекул.*

Операции пространственных преобразований, допускаемые изолированным атомом: поворот, отражение в плоскости, инверсия. Сведение операции отражения в плоскости к последовательности поворота и инверсии. Преобразование сферических координат при операциях поворота, инверсии и отражении, законы преобразования одноэлектронной одноцентровой функции $l, m\rangle$.

Законы преобразования электронной волновой функции многоэлектронного атома с определенным значением полного орбитального момента и свободным спином при операциях вращения, инверсии и отражения в плоскости. Четность многоэлектронной волновой функции. «Выделенность» оси z и формальная неэквивалентность отражений в плоскостях x и y .

Образование двухатомной гетероядерной молекулы при линейном сведении двух различных атомов в известных электронных состояниях. Приближение свободного спина. Аксиальная симметрия системы и сохранение проекции полного орбитального момента L_z на ось молекулы. Операция отражения σ относительно плоскости, содержащей ось симметрии. Исследование волновой функции образующейся молекулы в приближении невзаимодействующих атомов (мультипликативный базис). Подсчет числа состояний с различными возможными значениями L_z . Взаимные превращения пар состояний $\pm L_z \neq 0$ при отражениях, классификация термов двухатомной молекулы по $\Lambda = |L_z|$, двукратное вырождение при $\Lambda \neq 0$.

Построение приведенных по симметрии относительно отражений в плоскости функций с $\Lambda = 0$, выделенное состояние $(0, 0)$. Четность состояний с $\Lambda = 0$ относительно отражений, число $\Sigma^{\pm}$ термов, связь с состояниями исходных атомов.

Классификация термов двухатомной молекулы при учете слабого взаимодействия спин-ось в пренебрежении вращением (случай а по Гунду). Классификация по проекции полного момента на ось молекулы $\Omega = L_z + S_z$. Привязка направления оси квантования к направлению орбитального момента и несимметричность набора возможных значений Ω относительно нуля.

Важность симметричной классификации состояний системы, построенные на ней правила отбора. Правила отбора (для электрических дипольных переходов) для одноэлектронного атома, многоэлектронного атома, двухатомной гетероядерной/гомоядерной молекулы.

6. *Перестановочная симметрия электронной волновой функции двухатомной молекулы. Правила Вигнера—Витмера для двухатомных гомоядерных молекул.*

Операции пространственной симметрии электронного состояния двухатомной гомоядерной молекулы: поворот вокруг оси молекулы, отражение в плоскости, содержащей ось, инверсия относительно середины соединяющего атомы отрезка. Выбор удобного базиса атомных функций: набор детерминантов Слейтера независимо для каждого из атомов. Выбор удобного исходного базиса молекулярных функций: попарные произведения атомных функций (мультипликативный базис в приближении невзаимодействующих атомов).

Представление операции инверсии в центре молекулы I как последовательности операций инверсии в центре атома и трансляции на межатомное расстояние для каждого атома. Результат действия I на функцию мультипликативного базиса. Использование перестановок электронов для обращения операций трансляции и возвращения электронов в исходный атом. «Сцепление» спина с пространственными степенями свободы в результате сочетания инверсии/трансляции по пространственным координатам и перестановки электронов по пространственным и спиновым координатам.

Подпространства состояний молекулы с нечетными $\Lambda = |L_{1z} + L_{2z}|$, где $L_{1z} \neq L_{2z}$. Симметризация подпространств мультипликативного базиса, соответствующих каждой неупорядоченной паре $[L_{1z}, L_{2z}]$, относительно операции I с получением по $(2S + 1)^2$ g - и u -состояний, пробегающих все возможные значения проекций спинов S_1 и S_2 . Решение задачи о сложении моментов для спинов S_1 и S_2 в каждом из подпространств

$[L_{1z}, L_{2z}]_{g/u}$. Правила Вигнера—Витмера для нечетных Λ .

Подпространства состояний с четными Λ — появление дополнительных пар $[M, M]$ с $L_{1z} = L_{2z} = M$. Сведение задачи об инверсии в центре к задаче о симметрии волновой функции двух невзаимодействующих спинов относительно перестановки частиц и ее решение. Совпадение g/u четности дополнительного состояния с четностью его спина. Правила Вигнера—Витмера для четных $\Lambda \neq 0$.

Σ -термы и необходимость их классификации относительно операции отражения σ в плоскости, содержащей ось молекулы. Введение композитной операции $R = \sigma I$, анализ поведения функции Σ -терма относительно R . Сведение к задаче о перестановке спинов, равенство произведения четностей терма относительно σ и относительно I четности полного спина терма. Правила Вигнера—Витмера для Σ -термов.

Термы двухатомной гомоядерной молекулы, образующиеся при сведении одинаковых атомов в различных электронных состояниях, зарядовом или возбужденном. Обращение в задачу о разведении двухатомной молекулы на изолированные атомы, ион H_2^+ как простейший пример. g/u -Удвоение термов.

Опознавание задачи на классификацию термов: случаи различных атомов, одинаковых атомов в тождественных или различных электронных состояниях. Термы молекулы N_2 , получаемые при сведении двух атомов азота в невозбужденной электронной конфигурации, ионов N^+ и N^- , при однократном $s \rightarrow p$ возбуждении одного из атомов.

7. Описание образования связей в молекулах. Метод молекулярных орбиталей.

Образование химической связи как возмущение электронного состояния системы невзаимодействующих атомов. Описание связи в молекуле H_2 . Метод Гайтлера—Лондона. Симметризация двухэлектронных волновых функций с учетом спиновых ограничений. Зависимость энергии от спина, обменное взаимодействие, связывающие и антисвязывающие термы, их наглядная интерпретация на основе электронной плотности между ядрами. Обобщение подхода Гайтлера—Лондона — метод валентных связей, его успех и наглядность при описании ряда систем на примере σ -остовов углеводородов. Ограничения метода валентных связей: трудности распространения на более сложные системы, принципиальная неспособность описать строение ряда электронодефицитных/электроноизбыточных молекул на примере диборана, строение ароматических углеводородов, электронные спектры поглощения многих веществ. Необходимость делокализованного описания электронного строения молекулы.

Гамильтониан многоэлектронной многоцентровой системы. Необходимость введения упрощающих предположений для практических расчетов. Иерархия стандартных приближений и налагаемые ими ограничения: приближение свободного спина (отсутствие в молекуле тяжелых ядер и не слишком высокие степени возбуждения), адиабатическое приближение (отсутствие электронного вырождения), одноэлектронное приближение (пренебрежение электронными корреляциями), приближение МО ЛКАО (допущение о полноте базиса одноцентровых орбиталей), ограничение базиса функциями дискретного спектра (пренебрежение состояниями непрерывного спектра), выбор в качестве базиса конечного числа $s, p, d, \dots$ состояний изолированных атомов.

Эффективный одноэлектронный гамильтониан в теории МО ЛКАО. Вариационный вывод основных уравнений теории. Система уравнений и ее канонический вид. Основные параметры теории: кулоновские интегралы, резонансные интегралы, интегралы перекрывания, их типичные величины и связь с измеряемыми характеристиками.

Исследование общего решения секулярного уравнения для случая двухатомной молекулы, у которой в образовании связи участвует по одной орбитали от каждого атома. Сложности, связанные с ненулевым интегралом перекрывания, несовпадение «собственных значений» матрицы уравнений и энергий орбиталей, особенности нахождения молекулярных орбиталей и их нормировки. Связывающие, несвязывающие и разрыхляющие МО. Предельные случаи равенства энергий одноцентровых орбиталей (симметричная связь в гомоядерной молекуле H_2, F_2) и их большой разницы по сравнению с резонансным интегралом (несимметричная связь в молекуле HF), характерный вид связывающих и разрыхляющих орбиталей в этих случаях, интерпретация полярности связи в теории МО.

Приближение нулевого интеграла перекрывания и его следствия: ортогональность всех одноцентровых волновых функций, сведение секулярных уравнений МО ЛКАО к уравнениям стандартной вырожденной теории возмущений, симметричность связывающих и разрыхляющих орбиталей. Возможность разбиения атомных орбиталей на группы с близкими энергиями (псевдовырожденные системы). Возможность опустить из рассмотрения полностью заполненные внутренние оболочки. Аналогия со строением валентной оболочки атома.

8. Применение метода МО ЛКАО для описания строения двухатомных молекул.

Типы связей в двухатомной молекуле: σ , π , δ . Представление о необходимости интегрального перекрывания орбиталей атомов для образования связи между ними. Выделение групп орбиталей, взаимодействие между которыми обращается в ноль из-за симметричных запретов. Неподделанные пары в теории МО ЛКАО. Характерные величины σ , π , δ резонансных интегралов, их примерная пропорциональность интегралу перекрывания.

Диаграммы молекулярных уровней для гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода. Взаимодействие s и p орбиталей, инверсия уровней, ее качественное описание путем введения дополнительного взаимодействия молекулярных орбиталей, приводящего к их расталкиванию, и путем введения гибридных sp -орбиталей взаимодействующих атомов. Вырождение π орбиталей, парамагнетизм молекул B_2 и O_2 . Построение электронной конфигурации молекулы, аналогия со строением электронной оболочки атома. Энергия электронной конфигурации, изменение устойчивости молекулы при введении/удалении электрона со связывающей, несвязывающей и разрыхляющей орбитали. Формальный порядок связи. Относительная устойчивость нейтральных молекул и их ионов.

Нахождение электронных термов двухатомных гомоядерных молекул, аналогия с построением таблицы Рассел—Саундерса для атома. Детерминанты Слейтера для двухатомных молекул. Определение g/u и $+/-$ четностей молекулярных орбиталей и многоэлектронной функции, использование $\pi_{+/-}$ и $\pi_{x,y}$ орбиталей. Нахождение терма основного состояния, аналоги правил Гунда для молекул. Термы молекулы O_2 и ее однозарядных ионов.

Изоэлектронные системы, молекулы N_2 и CO . «Перекося» схемы уровней и молекулярных орбиталей при переходе к гетероядерным молекулам. Необычные электронные свойства молекулы CO и их объяснение в рамках теории МО ЛКАО.

9. Применение метода МО ЛКАО для описания строения простых многоатомных молекул.

Линейные трех- и четырехатомные молекулы. Термы комплекса $HO - OD$, которые могут быть получены при линейном аксиальном сведении двух радикалов в своих основных состояниях. Термы линейного иона HFH^- , которые могут быть получены при линейном аксиальном сведении молекулы HF и гидрид-иона в своих основных состояниях.

Построение диаграммы молекулярных уровней линейной симметрич-

ной молекулы ABA с центром инверсии путем симметризации орбиталей комплекса $A - A$ относительно операции инверсии и вкладывании в середину атома B . Определение орбиталей, взаимодействие между которыми разрешено /запрещено по симметрии. Нахождение несвязывающих орбиталей как орбиталей, не сопрягающихся по симметрии ни с одной из доступных приведенных по симметрии орбиталей атомов-партнеров. Баланс числа молекулярных орбиталей и числа атомных орбиталей, из которых они получены. Разделение σ - и π -орбиталей. Электронное строение молекул BeH_2 и CO_2 .

Электронное строение плоской симметричной молекулы BF_3 . Валентное состояние атома бора. Разделение σ -остова и π -системы молекулы. Описание σ -связей в методе молекулярных орбиталей и в методе валентных связей с использованием гибридных sp^2 -орбиталей атома бора. Локализованные σ -связи и делокализованные π -связи. Предоставление атомом бора вакантной p -орбитали для образования π -связи. Неподеленные пары атомов фтора. Схема уровней и электронная конфигурация молекулы. Доминирующая роль π -системы в определении химических и спектроскопических свойств молекулы.

10. Метод Хюккеля для ароматических π -систем. Графический подход.

Точность отделения π -системы ароматического углеводорода от его σ -остова исходя из соотношения Макконелла для констант СТВ на α -протонах в ароматических радикалах. Дополнительные приближения метода МОХ: равенство нулю всех резонансных интегралов между несмежными атомами, равенство между собой всех кулоновских и всех ненулевых резонансных интегралов. Параметры теории α , β , x . Канонический вид уравнений МОХ и детерминанта Хюккеля (ДХ). Лобовое решение для этилена, аллильного и циклопропенильного радикалов. Нахождение энергии π -системы.

Абстрактная математическая формулировка проблемы. Представление π -системы молекулярным графом. Постановка задачи о графическом решении ДХ. Инвариантность ДХ относительно линейного невырожденного преобразования базиса.

Линейный граф с одинарными ребрами и соответствующий ему определитель. Построение по индукции характеристического многочлена, его специальный вид с определенной четностью, симметричность решений относительно $x = 0$, наличие нулевого корня для нечетной цепочки. Линейные сопряженные полиены.

Линейный граф с кратными ребрами и соответствующий ему определитель — удобная промежуточная конструкция. Построение по индукции характеристического многочлена и его специальный вид. Общие прави-

ла написания характеристического многочлена (развернутого определителя) для произвольного линейного графа.

Симметризация базиса, в котором записан ДХ, при наличии у молекулярного графа плоскости отражения, и ее графическое представление как разрезание графа по плоскости симметрии. Случай разрезания графа через вершины. Примеры для циклических (бензол), линейных (нечетный полиен) и разветвленных π -систем. Правило суммирования ребер. Разбиение графа на произведение графов меньшего порядка и соответствующее распадение ДХ на блоки.

Операция псевдоотражения графа и соответствующее ей преобразование базиса, в котором записан ДХ, на примере графа нафталина и линейной цепочки с кратными связями. Правило суммирования ребер.

Операция отражения с разрезанием графа по ребрам и соответствующее ей разбиение ДХ на блоки на примере графов циклопропенильного радикала и фульвена. Появление в ДХ сдвинутых диагональных элементов и их представление ориентированными петлями у вершин графа.

Правило устранения петель и соответствующее преобразование ДХ. Получение полного характеристического уравнения с потерей четности относительно замены знака x .

ДХ для ароматической системы с гетероатомами. Задание гетероатома изменением кулоновского интеграла на занимаемом им центре. Сведение ДХ для гетероароматической системы к графу с петлями.

Графическое решение ДХ для многоцентровых систем с использованием всех полученных методов.

11. *Метод Хюккеля для ароматических π -систем. Системы специального вида.*

Симметричные полносвязные системы. Альтернативный подход к решению задачи на собственные значения и собственные функции матрицы: поиск сначала векторов из соображений симметрии и затем определение по ним собственных значений. Возврат от уравнения на ДХ $|A - \lambda E| = 0$ к системе уравнений $As = \lambda s$. Топологическая матрица системы. Свобода в сдвиге λ и связанная с этим возможность дополнительной симметризации матрицы A . Приведение матрицы A к матрице, полностью заполненной единицами, наличие у нее собственного вектора $(1, 1, \dots, 1)$ с собственным значением, равным порядку матрицы n . Наличие $n - 1$ -кратного нулевого собственного значения.

Циклические π -системы на примере графа бензола. Сведение задачи к виду $As = \lambda s$ с матрицей A специального вида. Порождение n собственных векторов n корнями n -ой степени из единицы, нахождение соответствующих им собственных значений действием топологической мат-

рицы на вектора. Общее выражение для уровней энергии и волновых функций циклической π -системы. Мнемоническое правило о вписывании молекулярного графа циклической системы в окружность радиуса 2β . Правило Хюккеля $4n + 2$.

Обобщение рассмотренных случаев: циркулянтные матрицы, их собственные векторы и собственные числа.

Представление графа цепочки длины n как антисимметричной части, полученной при разрезании циклического графа длины $2n + 2$. Получение уровней энергии и волновых функций линейной системы из выражений для циклической системы. Мнемоническое правило о вписывании линейного графа в окружность радиуса 2β .

Альтернантные системы. Топологический признак альтернантности. Стандартные правила разметки графа. Специальный вид ДХ для альтернантной системы, его преобразование к блочному виду и специальный вид получаемой при этом системы линейных уравнений.

Теорема парности для уровней энергии и волновых функций альтернантной системы, анализ рассмотренных ранее систем с этой точки зрения. Число нулевых уровней, связь с числом меченых и немеченых атомов. Процедура нахождения коэффициентов волновой функции нулевого уровня в случае, когда он всего один. Нечетные альтернантные системы и нахождение распределения спиновой плотности в радикалах.

12. *Реакционная способность молекул. Метод возмущенных орбиталей.*

Индексы реакционной способности и их расчет в теории МО ЛКАО: парциальный и полный π -заряд на центре, парциальные и полные порядки связей, индекс свободной валентности и его связь с суммарным порядком образуемых центром связей и спиновой плотностью на центре. Единичный π -заряд на каждом центре системы альтернантной π -системы: частные примеры и общая теорема.

Выражение полной энергии π -системы через π -заряды и порядки связей. Первая вариация энергии по кулоновскому и резонансному интегралам, ориентирующий эффект π -заряда. Вторая вариация энергии по α_i, β_i , поляризуемости и их ориентирующее влияние.

Введение заместителей в π -систему. Индуктивные заместители. Введение эффективного одноцентрового оператора взаимодействия на центре с заместителем и рассмотрение эффекта заместителя в рамках теории возмущений с введенным оператором возмущения на базисе молекулярных орбиталей. Снятие орбитального вырождения при введении заместителя и его эффект в перераспределении спиновой плотности в π -радикалах.

Рассмотрение взаимодействия двух π -систем в рамках теории возмущений с эффективным одноцентровым оператором возмущения. Мезомер-

ные заместители. Взаимодействие четных и нечетных π -систем, эффекты первого и второго порядков. Взаимодействие по нескольким центрам. Объединение и разъединение π -систем: рекомбинации радикалов и относительная устойчивость геометрических изомеров. Еще один взгляд на правило $4n + 2$ Хюккеля, пределы его применимости.

13. *Использование аппарата теории групп в методе МО ЛКАО. Точные группы симметрии и точечные группы молекул.*

Аксиоматика и основные операции абстрактной теории групп. Приводимые и неприводимые представления групп, их связь с классификацией состояний системы. Основные свойства неприводимых представлений и их характеров, связь со структурой группы.

Точные группы симметрии гамильтониана молекулярной системы. Перестановочная симметрия ядер. Инверсионная симметрия. Полная перестановочно-инверсионная (ПИ) группа молекулы. Порядок ПИ группы и ее практическая бесполезность для классификации состояний большинства молекул из-за огромных кратностей вырождения.

Физически реализуемые операции симметрии из полной ПИ группы молекулы, их соответствие изолированной яме на поверхности потенциальной энергии молекулы. Жесткие и нежесткие молекулы, условность такой классификации. Группа молекулярной симметрии (МС) молекулы как подгруппа физически реализуемых преобразований ПИ группы. Построение ПИ и МС групп для молекулы этилена.

Точечные группы (ТГ) как группы симметрии абсолютно жестких неврашающихся геометрически правильных тел. Изоморфизм ТГ и МС для жестких молекул. Возможность использования ТГ, соответствующей равновесной конфигурации ядер молекулы, для классификации состояний жесткой молекулы.

Основные операции точечной группы: вращение, отражение, инверсия, зеркальный поворот. Геометрические свойства операций точечных групп. Связь операций отражения, поворота и инверсии. Размножение вертикальных плоскостей и перпендикулярных осей второго порядка, проходящих через главную ось.

14. *Генеалогия и структура точечных групп. Группы симметрии реальных систем. Таблица характеров неприводимых представлений группы.*

Построение точечных групп низшей и средней симметрии последовательным добавлением элементов симметрии. Группы C_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} . Абелевы и неабелевы группы. Порядок группы. Инвариантные подгруппы и фактор-группы по ним. Прямое произведение групп, выделение подгрупп $\{E, \sigma_h\}$ и $\{E, i\}$. Изоморфизм групп. Разбиение

группы на классы эквивалентности. Характер как функция класса. Двухсторонние оси. Число и размерности неприводимых представлений группы.

Отнесение молекулы к точечной группе. Характерные элементы групп и последовательность их поиска. Возможные различия в группах при описании электронного и колебательного состояний молекулы. Невалентные взаимодействия и вызываемые ими особенности геометрического строения молекул. Заслоненные и заторможенные конформации этана, неплоскость π -системы полифениленов, транс/гош-конформеры алканов. Примеры молекул: изомеры замещенных этилена, этана, бензола, аллена и т. д.

Стандартная классификация неприводимых представлений (НП) точечных групп по размерности (A/E), поведению относительно поворотов вокруг главной оси (A/B), отражений в вертикальной (A_1/A_2) и горизонтальной (A'/A'') плоскостях, инверсии в центре (A_g/A_u). Получение таблицы характеров неприводимых представлений группы последовательным «проращиванием», начиная с простейшей циклической группы C_n и вводя последовательно новые элементы, используя операции прямого произведения групп, выделения фактор-группы, а также изоморфизма групп C_{nv} и D_n . Сохранение генеалогии НП при таком подходе и их естественные обозначения. Использование соотношений ортогональности для характеров неприводимых представлений для проверки полученной таблицы характеров и поиска (вспоминания) одного-двух недостающих элементов таблицы.

Построение таблицы характеров неприводимых представлений для групп C_{2v} , D_{2h} , D_{3h} , D_{6h} .

15. *Построение представления на базисе и разложение его на неприводимые. Приведение базиса по симметрии и снижение размерности задачи. Правила отбора и таблица разрешенных переходов.*

Молекула H_2O , группа C_{2v} . Выбор базиса атомных функций, на котором будет строиться представление. Построение представления в виде матриц для каждого элемента группы, разложение его на неприводимые с использованием соотношения ортогональности для характеров. Введение проектора на неприводимое представление. Приведение исходного базиса атомных функций по симметрии с получением симметризованных функций, которые можно было построить из наглядных соображений.

Циклическая молекула H_3 , группа D_{3h} . Построение представления на s -функциях трех атомов водорода в виде столбцов взаимных преобразований функций для каждого элемента группы. Разложение представления

на неприводимые, приведения базиса по симметрии, ортогонализация функций, преобразующихся по двумерному представлению.

π -Система циклопропенильного радикала, группа D_{3h} , приближение Хюккеля. Построение представления на базисе трех p -функций в виде характеров классов, без выписывания развернутой таблицы. Разложение представления на неприводимые, симметризация и ортонормирование базиса. Перевод детерминанта Хюккеля в новый базис с автоматической диагонализацией. Построение схемы уровней радикала с групповыми дескрипторами молекулярных орбиталей. Построение электронных конфигураций нейтрального радикала и его катиона в основных состояниях, определение их термов. Полная симметрия заполненных оболочек, аналогия с электронным строением и классификацией термов атома, содержащего один электрон сверх заполненных оболочек.

Построение электронной конфигурации аниона циклопропенильного радикала с двумя электронами на дважды вырожденной e'' орбитали. Построение представления группы на мультипликативном базисе двухэлектронных волновых функций: построение квадрата характера неприводимого представления, выделение из него симметричной и антисимметричной частей, разложение их по неприводимым представлениям и приписывание спиновой мультиплетности. Аналогия с электронным строением и классификацией термов атома, содержащего несколько эквивалентных электронов сверх заполненных оболочек. Построение приведенной по симметрии двухэлектронной волновой функции проектированием на соответствующие неприводимые представления группы.

Построение электронной конфигурации однократно возбужденного циклопропенильного радикала и нахождение порождаемых ею термов. Аналогия с электронным строением и классификацией термов атома, содержащего несколько групп эквивалентных электронов сверх заполненных оболочек.

Правила отбора в общем виде. Сведение произвольного скалярного интеграла по всему пространству к интегралу от проектора на полносимметричное представление группы молекулы. Тожественное равенство нулю интеграла в случае, когда подынтегральное выражение преобразуется по представлению, не содержащему в себе полносимметричное. Важный частный случай матричных элементов операторов, определение представления подынтегрального выражения как прямого произведения представлений, по которым преобразуются входящие в матричный элемент функции и оператор. Нахождение неприводимых представлений, по которым преобразуются компоненты оператора дипольного момента в группе D_{3h} . Построение таблицы разрешенных переходов для группы D_{3h} . Определение поляризации линии поглощения для циклоп-

ропенильного радикала.

Молекула нафталина, группа D_{2h} , приближение Хюккеля. Разбиение базиса 10 p -орбиталей на три отдельно преобразующиеся набора из $2+4+4$ функций. Непосредственное определение характеров приводимого представления для каждого из наборов без выписывания собственно представления в любом виде. Разложение представлений на неприводимые и приведение базиса по симметрии. Выбор в симметризованном базисе наборов функций, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению ($3+3+2+2$) и выписывание одного из блоков 3×3 приведенного по симметрии детерминанта Хюккеля с использованием только молекулярного графа нафталина. Построение по полученному детерминанту Хюккеля графа, его графическое решение, получение энергий и нахождение молекулярных орбиталей соответствующей симметрии как линейных комбинаций трех функций симметризованного базиса.

Анализ общей процедуры применения аппарата теории групп в расчетах по методу МО ЛКАО: опознание точечной группы молекулы $\rightarrow$ построение классов эквивалентных элементов группы $\rightarrow$ построение таблицы характеров неприводимых представлений группы $\rightarrow$ выбор базиса атомных орбиталей $\rightarrow$ построение на нем представления $\rightarrow$ разложение его на неприводимые представления группы $\rightarrow$ симметризация базиса по полученным неприводимым представлениям $\rightarrow$ перевод секулярного детерминанта в симметризованный базис с разбиением на блоки меньшей размерности $\rightarrow$ решение секулярного детерминанта для каждого из полученных блоков, получение энергий и молекулярных орбиталей системы.

16. Теория кристаллического поля. Точечные группы высшей симметрии. Редукция групп.

Постановка задачи: атом-комплексобразователь в поле регулярно расположенных точечных зарядов-лигандов. Потенциал кристаллического поля. Конкретный пример иона $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ — один d -электрон в октаэдрическом окружении.

Теоретико-групповой анализ: расщепление уровней при понижении симметрии. Редукция группы на подгруппу. Пример снятия вырождения в циклопропенильном радикале при искажении правильного треугольника. Группы высшей симметрии: тетраэдра T , T_d и октаэдра O , O_h , их структура и генеалогия. Построение таблиц характеров их неприводимых представлений. Наличие более одной оси выше второго порядка и связанное с этим наличие трехмерных представлений.

Группы тетраэдра и октаэдра как подгруппы полной группы вращений.

Характеры операций пространственных преобразований представления на базисе сферических гармоник. Построение приводимого представления на базисе $5d$ -функций в группе O_h , разложение его на неприводимые, отнесение d -орбиталей центрального атома по симметрии. Интуитивное расположение двукратно и трехкратно вырожденного уровня по энергии, исходя из степени взаимодействия d -электрона с зарядами лигандов.

Пространственное искажение октаэдра и дальнейшее снижение симметрии иона. Редукция группы O_h на свои подгруппы D_{4h} , C_{4v} и вызванное этим дальнейшее расщепление уровней.

Атом-комплексобразователь с несколькими d -электронами. Иерархия взаимодействий в теории кристаллического поля. Межэлектронное отталкивание и поле лигандов как возмущение к кулоновскому взаимодействию электрона с центральным ионом. Порядок наложения возмущений, предельные случаи слабого и сильного поля лигандов, аналогия со случаями LS - и jj -связи в изолированном атоме. Построение схемы уровней в случаях слабого и сильного поля лигандов, нахождение электронных термов для центрального атома с двумя d -электронами. Магнитные свойства d -элементов. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы в случае сильного поля лигандов.

Процедура количественного расчета расщепления в кристаллическом поле, система с одним d -электроном. Разложение потенциала кристаллического поля по сферическим гармоникам, сведение бесконечного ряда к сумме конечного числа дающих ненулевой вклад слагаемых, выделение и расчет ненулевых матричных элементов в секулярном детерминанте, нахождение уровней энергии и их отнесение по симметрии. Электростатический сдвиг уровней и их расщепление.

Программа семинарских занятий, 34 часа, зачет

Задачи 1

1. Исследуйте качественно возможность наличия связанных состояний в поле с асимптотикой $U(r) \sim -\beta/r^\alpha$, $r \rightarrow \infty$. Рассмотрите частные случаи: кулоново поле, осциллятор, вандерваальсово взаимодействие, экранированный кулон, потенциал Морзе. Если связанные состояния имеются, конечно или бесконечно их число?
2. Исследуйте, при каких α, β возможно падение частицы на центр в поле с асимптотикой $U(r) \sim -\beta/r^\alpha$, $r \rightarrow 0$?

3. Исследуйте, при каких условиях $U(r)$ можно рассматривать как возмущение для свободно движущейся частицы?
4. Найдите вероятность возбуждения иона с одним электроном при изменении его заряда ядра на 1 ($Z \rightarrow Z \pm 1$; $H \rightarrow He^+; He^+ \rightarrow H$).
5. Найдите энергию и потенциал ионизации иона H^- вариационным методом.
6. Найдите поправку к энергии $1s$ -уровня в атоме водорода при учете конечного размера ядра. Считайте ядро шаром, по объему которого равномерно распределен заряд.
7. Определите потенциал ионизации мюония, атома дейтерия и иона гелия, если эта величина известна для атома водорода. Найдите $\langle U \rangle$ и $\langle T \rangle$ в основных состояниях этих частиц.
8. Найдите электрический потенциал, создаваемый атомом водорода в основном состоянии.
9. Найдите среднее электрическое поле атома водорода в $2p$ состоянии с определенным значением $m = 0$ проекции момента электрона на ось z на больших расстояниях от атома.
10. Качественно определите расщепление уровней с главным квантовым числом $n = 4, 5, 6 \dots$ атома водорода в электрическом поле.
11. Рассчитайте величину дипольного момента перехода $1s \rightarrow 2p$ для атома водорода.
12. Найдите уровни энергии и нормированные волновые функции стационарных состояний плоского и сферического осцилляторов $U(r) = \alpha r^2/2$ определите кратности вырождения уровней.
13. Оцените по порядку величины характерные размеры, энергии, скорости, времена и магнитные поля для водородоподобного иона. Как они зависят от заряда иона? Когда и почему становятся несправедливыми такие оценки?
14. Оцените по порядку величины характерные времена электронного, колебательного и вращательного движений для двухатомной молекулы.
15. В сосуде, заполненном смесью водорода и гелия при низком давлении, горит разряд, приводящий к образованию атомов водорода, дейтерия (если он присутствует, то в следовых количествах), и ионов He^+ . У вас имеется возможность снять один оптический спектр в видимой/УФ области в узком диапазоне длин волн (~ 1 нм). Предложите область, в которой нужно записывать спектр, и укажите необходимое спектральное разрешение прибора, требуемое для идентификации всех трех частиц.

16. На находящуюся при 4 K подложку заморожен молекулярный кристалл из молекул HD . Найдите среднеквадратичное смещение атомов H и D , считая, что вращение молекул в кристалле в этих условиях полностью заморожено. Известно, что самая интенсивная линия в ИК спектре поглощения для молекулы HD находится примерно на 4000 см^{-1} .
17. Найдите зависимость $\langle r^n \rangle$ от Z в модели Томаса-Ферми.
18. Найдите зависимость характерной величины орбитального момента электрона и энергии полной ионизации атома от Z в модели Томаса-Ферми.
19. Постройте слейтеровские орбитали для иона ${}_{18}\text{Ar}^{2+}$ (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^4$).
20. Используя слейтеровские функции, определите размеры атома и ионов Fe^0 ($1,24\text{ \AA}$), Fe^{1+} , Fe^{2+} ($0,80\text{ \AA}$), Fe^{3+} ($0,67\text{ \AA}$), Fe^{4+} .
21. Первый потенциал ионизации атома кислорода равен $13,614\text{ эВ}$, серы — $10,357\text{ эВ}$, селена — $9,75\text{ эВ}$. Дайте качественное объяснение этому изменению. Оцените потенциал ионизации, если в приближении слейтеровских функций средняя энергия $\langle E \rangle$ электрона, находящегося на орбитали с главным квантовым числом n , дается выражением $\langle E \rangle = -\left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 \frac{e^2}{2a_0}$.
22. Найдите первый потенциал ионизации и потенциал ионизации $3d$ электронов атомов железа, никеля и цинка в приближении слейтеровских орбиталей и сравните полученные значения с опытными данными.
23. Найдите первый потенциал ионизации и сродство к электрону атомов натрия и калия в приближении слейтеровских орбиталей и сравните полученные значения с опытными данными.
24. Постройте рентгеновские спектры атомов элементов первого периода в приближении слейтеровских орбиталей и сравните полученные значения с опытными данными.
25. Расстояние между ионами K и Cl в кристалле KCl равно $3,14\text{ \AA}$. Определите ионные радиусы этих частиц.
26. Постройте вещественные s , p , d , f функции из соответствующих сферических гармоник, припишите им говорящие индексы. Если s , p , d функции канонизированы, то для f функций имеется несколько широко используемых наборов, например, так называемые «высокосимметричный» и «низкосимметричный» базисы. Что это такое и зачем они нужны?
27. Постройте p -функции в направлении $(1, 1, 0)$, $(1, 1, 1)$; в произвольном направлении, задаваемом углами α , β , γ между вектором и осями x , y и z .

28. Выразите в явном виде одноцентровые sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридные орбитали, используя в качестве базиса набор функций $\{s, p_x, p_y, p_z\}$.
29. Кроме sp^n -гибридов могут быть построены и оказываются полезными и s, p, d гибридные орбитали. В качестве примеров можно привести «тетраэдрические» sd^3 орбитали, «квадратные» sp^2d -орбитали и «октаэдрические» sp^3d^2 -орбитали. Как их построить из набора функций $\{s, p, d\}$?
30. Изобразите качественно радиальные и угловые функции для состояний водородоподобного иона до $n = 3$ включительно.
31. Найдите орбитальные волновые функции системы из двух электронов, находящихся на орбиталях n_1p и n_2p . Запишите полные волновые функции для этой системы с учетом спина электронов в виде слейтеровских детерминантов.
32. Найдите среднее значение операторов L_x, L_z, L^2 в состояниях p_x, p_y, p_z ?
33. Найдите явный вид операторов L_x, L_y, L_z, L_+ и L_- как функций углов Θ, ϕ и их производных.
34. Определите результат действия оператора L_+ на функцию Y_{lm} .
35. Определите результат действия операторов L_x, L_z, L^2 на функции $d_{x^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$.
36. Разложите произведение $Y_{1m_1}Y_{1m_2}$ на сферические гармоники для случаев $m_1 = 1$ и $m_2 = 1$; $m_1 = 1$ и $m_2 = 0$; $m_1 = 1$ и $m_2 = -1$.
37. Определите, какие комбинации квадратов проекций спина электрона на оси x, y, z могут одновременно иметь определенные значения.
38. Постройте электронные конфигурации атомов элементов 1–4 периодов, объясните регулярности и нерегулярности в заполнении электронных оболочек атомов с увеличением атомного номера.
39. Постройте качественно зависимости потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов элементов первых периодов, объясните регулярности и нерегулярности в построенной зависимости и сравните со справочными данными.
40. Укажите возможные электронные конфигурации ионов $3d$ элементов, ответственных за парамагнетизм солей металлов, и соответствующие им магнитные моменты.

Задачи 2

1. Найдите кратность вырождения и четность электронных конфигураций $s^1p^1d^1, s^2p^2d^2$ и т. д.

2. Найдите термы, порождаемые электронными конфигурациями p^2 , d^3 , s^1p^1 , $s^1p^1d^1$ и т. д.
3. Найдите термы, порождаемые электронной конфигурацией p^3 в случаях LS - и jj -связи, укажите в обоих случаях терм основного состояния.
4. Постройте диаграмму уровней с учетом слабого спин-орбитального взаимодействия для конфигураций p^2 , d^2 , p^1d^1 и т. д.
5. Найдите полное количество различных термов, порождаемых электронной конфигурацией l^n .
6. Найдите полное количество различных термов каждой возможной мультиплетности, порождаемых электронной конфигурацией l^n .
7. Найдите спин-орбитальное расщепление основного терма конфигураций d^4 , d^5 , d^6 и т. д.
8. Найдите терм основного состояния и его энергию для электронной конфигурации l^n в случае LS - и jj -связи.
9. Электронная конфигурация атома железа $3d^64s^2$. В приближении LS -связи найдите все порождаемые ею термы и укажите терм основного состояния с учетом заметного для железа спин-орбитального взаимодействия с константой $|\lambda|$. Из эксперимента известно, что для иона Fe^+ основным термом является ${}^6D_{9/2}$. Какой из валентных электронов атома железа (d или s) удаляется при такой ионизации?
10. Активным веществом твердотельного лазера на неодимовом стекле (длина волны генерации 1,064 мкм, из которой нелинейным преобразованием получают 2, 3, 4 гармоники, типичный коэффициент преобразования в одном кристалле $\sim 30\text{--}40\%$) служит ион Nd^{3+} , электронная конфигурация $4f^3$. Найдите терм основного состояния иона в приближении LS -связи, укажите его кратность вырождения. Постройте схему уровней, возникающих из терма основного состояния при наложении спин-орбитального взаимодействия с константой $|\lambda|$. Известно, что оптическая генерация в таком лазере возникает на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow$ один из термов мультиплета основного состояния — разрешен/запрещен такой переход? Почему в этом случае для описания электронного состояния иона в твердом теле можно использовать язык свободного атома?
11. Найдите разрешенные электронные переходы из термов 1S , 2P , 3D и т. д.
12. Определите, на сколько подуровней расщепляются термы 2D , 3F , 4G и т. д. в сильном и слабом магнитных полях.
13. Найдите результат действия операторы L^2 , S^2 и J^2 на функции термов ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ электронной конфигурации p^1 .

14. Выпишите все слейтеровские определители для метастабильного однократно возбужденного ($1s \rightarrow 2s$) состояния атома гелия, для основного состояния атома лития.
15. Выполните процедуру последовательного перехода из базиса в базис для электронной конфигурации p^2 : постройте из одноэлектронных функций $|l, m\rangle$ мультипликативный базис $|l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle \rightarrow$ постройте базис приведенных по перестановочной симметрии функций с определенными значениями M_L и M_S , $\rightarrow$ постройте базис $|L, M_L, S, M_S\rangle \rightarrow$ постройте базис полного момента $|J, J_z, L, S\rangle$.
16. Найдите в явном виде волновую функцию основного состояния электронной конфигурации p^2 в случае LS -связи при учете слабого спин-орбитального взаимодействия.
17. Найдите в явном виде волновую функцию основного состояния электронной конфигурации d^2 в случае LS -связи при учете слабого спин-орбитального взаимодействия и еще более слабого внешнего постоянного магнитного поля.
18. Выпишите в явном виде функции основного терма электронной конфигурации p^3 в случае LS -связи.
19. Выпишите в явном виде волновые функции нижнего по энергии мультиплета конфигурации $s^1 p^1$ в случае LS -связи.
20. Найдите в явном виде волновую функцию основного состояния электронной конфигурации d^2 в случае jj -связи в слабом внешнем постоянном магнитном поле.
21. Найдите законы преобразования электронных состояний двухатомной молекулы, получаемой при сведении атомов A и B с известными электронными конфигурациями, находящихся в состояниях $^{2S_A+1}L_A, ^{2S_B+1}L_B$ под действием операций отражения в плоскости, содержащей ось молекулы, и инверсии в центре соединяющего атомы отрезка.
22. Найдите термы, которые могут возникнуть при сближении следующих пар атомов в основных состояниях: $C + O$; $O + H$; $O + F$, $B + N$, $S + Cl$.
23. Определите кратности вырождения термов $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Pi$, $^4\Phi_u$ для двухатомных молекул.
24. Найдите термы молекулы NO , образуемой при сведении атомов в основных электронных состояниях, с учетом слабого, но конечного взаимодействия спин-ось (случай а по Гунду).
25. Имеется 10 одинаковых орбитальных моментов $l = 1$. Найдите, сколько раз встретится значение полного момента $L = 1$ (сколько различных

мультиплетов и сколько различных индивидуальных состояний) для такой системы, если не учитывать тождественности частиц.

26. Спиновое состояние системы из двух электронов описывается волновой функцией $\psi = \alpha\beta$. Укажите, какие значения полного спина и с какими вероятностями можно обнаружить при измерении.
27. Спиновая функция системы из N электронов имеет вид $\psi = \alpha \dots \alpha \beta \dots \beta$ (n штук α -функций и $N - n$ штук β -функций). Найдите среднее значение квадрата суммарного спина и вероятности различных значений полного спина S в частных случаях $n = 1$ и $n = N - 1$.
28. Определите вид спинового оператора S_n проекции на ось n для электрона. Чему равно среднее значение проекции спина на ось n в состоянии с определенной проекцией спина на ось z : $S_z = \pm 1/2$? Каковы вероятности проекции $\pm 1/2$ на направление n в указанных состояниях?
29. Найдите в явном виде спиновые функции для системы из трех нетождественных частиц со спинами 1 , $1/2$ и $1/2$.
30. Спины N частиц, равные каждый s , складываются в результирующий спин $S = Ns$. Найдите суммарный спин любых $2, 3, \dots, n$ частиц в указанном состоянии.
31. Покажите действие операторов $(S_{1x} \pm S_{2x})$, $(S_{1y} \pm S_{2y})$ и $(S_{1z} \pm S_{2z})$ на спиновые функции синглетного и триплетного состояний двух электронов. Какие операторы смешивают эти состояния?
32. Найдите число состояний с различными возможными значениями полного спина и с различными возможными значениями проекции полного спина для N тождественных частиц со спином $1/2$.
33. Три тождественных бозона со спином $s = 1$ находятся в одинаковых орбитальных состояниях с волновой функцией $\varphi(r)$. Определите число и напишите в явном виде нормированные волновые функции возможных независимых состояний системы.
34. Система состоит из двух слабовзаимодействующих частиц с координатными функциями ψ_1 и ψ_2 . Запишите полную волновую функцию системы для следующих случаев: а) неразличимые частицы со спином $1/2$; б) различимые частицы со спином $1/2$; в) неразличимые частицы со спином 1 ; г) частицы со спинами $s_1 = 1/2$; $s_2 = 1$.
35. Моменты двух слабовзаимодействующих подсистем $l_1 = l_2 = l$ складываются в полный момент L . Покажите, что волновая функция $\Psi_L(m_1, m_2)$ состояния системы с определенным значением величины L в $l_{1z}l_{2z}$ представлении обладает определенной симметрией по отношению к перестановке местами величин m_1, m_2 . Как зависит от L характер такой симметрии волновой функции?

36. Для системы из двух одинаковых частиц со спином s найдите число различных спиновых состояний, симметричных и антисимметричных по отношению к перестановкам спиновых переменных частиц. Каков характер симметрии спиновых состояний с определенным значением суммарного спина обеих частиц?
37. Найдите термы молекулы N_2 , которые могут возникнуть при ее образовании из а) двух атомов азота, имеющих основную электронную конфигурацию; б) двух атомов азота, один из которых имеет однократно возбужденную ($s \rightarrow p$) электронную конфигурацию; в) ионов N^+ и N^- , имеющих основную электронную конфигурацию.
38. Найдите молекулярные термы, которые могут возникнуть при сближении двух ионов золота Au^{3+} , находящихся в основных состояниях, и образовании кластера Au_2^{6+} .
39. Найдите молекулярные термы, которые могут возникнуть при симметричном сближении двух атомов фтора и гидрид-иона H^- с образованием линейного иона FHF^- .
40. Найдите возможные термы молекулярного иона водорода H_2^+ , а также возможные для них значения момента орбитального момента электрона относительно центра молекулы.

Задачи 3

1. Приведите часто используемые единицы измерения энергии и примерные соотношения между ними. Приведите характерные значения энергий в естественных для них единицах, сравните их между собой. Для двухатомной молекулы оцените энергии $E_{эл}$, $E_{кол}$, $E_{вращ}$; межъядерное расстояние, амплитуду нулевых колебаний, характерные периоды и скорости электронных и ядерных движений.
2. Определите частоту колебаний и упругую постоянную k для двухатомной молекулы, если потенциальная энергия системы описывается функцией Морзе:

$$U(r - r_e) = D_e[1 - \exp(-\beta(r - r_e))].$$
3. Оцените изменение энергии связи в молекуле при переходе от H_2 к D_2 . Как изменяется при этом межатомное состояние?
4. Постройте диаграмму молекулярных уровней, основные и однократно возбужденные электронные конфигурации для молекул H_2 , HCl , C_2 , N_2 , NO , CO , F_2 .
5. Найдите термы основных электронных конфигураций молекул H_2 , HCl , O_2 , O_2^- , O_2^+ .

6. Найдите основной терм молекулярного иона Mo^{2+} — (электронная конфигурация иона $Mo^{2+} - 4d^4$).
7. Получите правила отбора для электронных переходов в двухатомных молекулах.
8. Найдите разрешенные электронные переходы из термов: $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Pi$, $^4\Phi_u$, $^2\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta_u$, $^3\Pi_u$.
9. Найдите разрешенные электронные переходы для ионов O_2^- , F_2^- , NO^- , находящихся в своих основных состояниях.
10. Рассмотрите электронную структуру двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода ($n = 2$) и получите качественно порядок расположения молекул по их устойчивости.
11. Рассмотрите относительную устойчивость ионов/молекул в тройках $\{H_2^+, H_2, H_2^-\}$, $\{He_2\}^{+,0,-}$, $\{Be_2\}^{+,0,-}$, $\{C_2\}^{+,0,-}$, $\{N_2\}^{+,0,-}$, $\{O_2\}^{+,0,-}$, $\{F_2\}^{+,0,-}$, найдите формальные порядки связей.
12. Определите основной терм радикала OD . Какие термы могут возникнуть у линейного комплекса $H - O \dots O - D$ при образовании его из радикалов в основных состояниях?
13. Орбитали каких типов (по симметрии) могут возникать при сближении двух атомов элементов второго периода ($n = 2$)?
14. При рассмотрении структуры уровней гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода в районе молекул N_2 , O_2 происходит «инверсия уровней» — орбитали π_u и σ_g^+ меняются местами на шкале энергий. Предложите эксперимент, позволяющий определить тип высшей занятой орбитали в молекуле N_2 . Нужно ли делать какие-либо оговорки при интерпретации его результатов? Можно ли из эксперимента такого типа делать выводы о расположении уровней в молекуле O_2 ?
15. Покажите, что в двухатомной гомоядерной молекуле в приближении МО ЛКАО проигрыш в энергии при образовании разрыхляющих орбиталей всегда не меньше, чем выигрыш в энергии при образовании связывающих орбиталей, и поэтому системы с полностью заполненными оболочками (например, молекула He_2) в основном состоянии неустойчивы относительно распада на атомы. При каких условиях достигается равенство в энергетическом балансе?
16. Покажите, что в двухатомной гомоядерной молекуле в приближении МО ЛКАО в пренебрежении неортогональностью орбиталей, центрированных на разных атомах, электроны заполненных внутренних оболочек не участвуют в образовании связи.

17. Как и какое количество «валентных» (локализованных двухэлектронных, с учетом кратностей) связей могли бы образовать атомы H, Li, B, N, O, F, S, Ar ? Как зависит склонность к образованию связи от атома — партнера по связи? Может ли количество формально образуемых связей быть увеличено сверх валентного предела за счет делокализации электронов связи (образования «металлической» связи)?
18. Объясните строение электронодефицитной молекулы диборана $H_3B - BH_3$ и электроноизбыточного молекулярного иона FHF^- с точки зрения теории молекулярных орбиталей, найдите формальные порядки связей.
19. Распределение электронной плотности при образовании связи в молекуле H_2 может быть рассмотрено двумя способами: прямым построением двухэлектронных детерминантов Слэйтера из одноцентровых орбиталей двух атомов $\{\varphi_A \varphi_B\} \times \{\alpha, \beta\}$, или построением симметризованных одноэлектронных двухцентровых орбиталей $\varphi_{\pm} \sim \varphi_A \pm \varphi_B$ и затем построением детерминантов Слейтера из симметризованных молекулярных орбиталей. Постройте полный набор Слэйтеровских функций обоими способами, постройте из них наборы функций с определенным полным спином, и покажите, что два способа описания эквивалентны. Какие функции («конфигурации») отвечают за образование связи?
20. Образование связи в молекуле H_2 может быть просто аналитически рассмотрено в двух предельных случаях, методом Гайтлера—Лондона (приближение валентных связей, ВС) и методом делокализованных двухцентровых молекулярных орбиталей (приближение МО ЛКАО), дающих для распределения электронной плотности в основном состоянии выражения вида $\varphi_A \varphi_B + \varphi_B \varphi_A$ и $(\varphi_A + \varphi_B)^2$ соответственно. Обе функции можно улучшить, добавив «конфигурации» с требуемыми свойствами симметрии и оптимизируя их веса. Какие конфигурации и с какими весами нужно добавить к функциям ВС и МО, чтобы они перешли друг в друга?
21. Часто можно встретить утверждение, что в методе МО электронные корреляции недооцениваются, а в методе ВС переоцениваются. На примере молекулы H_2 поясните, что при этом имеется в виду. На примере диссоциации молекулы H_2 разберитесь, какой из предельных случаев (методы МО или ВС) лучше передает поведение двухядерных систем на больших расстояниях. Учтите, что практически все двухатомные гомоядерные молекулы диссоциируют гомолитически.
22. Рассмотрите образование связи в молекулярном ионе H_2^+ вариационным методом, используя в качестве пробных функций линейные комбинации чистых $1s$ орбиталей двух атомов водорода: запишите гамильтони-

ан, функционал энергии с учетом нормировки функций, варьированием получите секулярное уравнение, найдите его корни и соответствующие нормированные собственные функции, выделите кулоновский, обменный интегралы и интеграл перекрывания и рассчитайте их (поможет тождество $\frac{e^{-k_0 r}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{k^2 + k_0^2} d\vec{k}$).

23. Почему в атомах основное состояние имеет максимально возможную для данной электронной конфигурации мультиплетность, а в молекулах электроны (как участвующие в образовании связи, так и остающиеся у атомов в виде «неподеленных пар»), как правило, спариваются? Выгодно ли спаривание само по себе, или это «побочный эффект», вызванный иными причинами? Работают ли в молекулах правила Гунда?
24. Может ли потенциал ионизации молекулы быть больше, меньше, равным потенциалу ионизации входящих в нее атомов? Если да — приведите примеры и поясните их «принцип действия», если нет — объясните почему.
25. Всегда ли основное состояние двухатомной молекулы получается при сведении атомов, находящихся в основном состоянии? Если нет — приведите примеры и поясните их «принцип действия», если да — объясните почему.
26. Определите электронные термы двухатомных молекул, образующихся при сведении а) двух атомов серы и б) атомов бериллия и кислорода в основных состояниях. Могут ли при этом получиться основные состояния молекул? Если нет, предложите возможное возбужденное состояние одного из атомов в паре (электронную конфигурацию внешней оболочки и соответствующий ей терм атома), при котором возможно образование молекулы в основном состоянии. Для справок: потенциалы ионизации атомов $I(S) = 10,4 \text{ eV}$, $I(O) = 13,6 \text{ eV}$, $I(Be) = 9,3 \text{ eV}$; энергии связи внутренних электронов $I(S, 3s) = 20,2 \text{ eV}$, $I(O, 2s) = 28,5 \text{ eV}$, $I(Be, 1s) = 123,6 \text{ eV}$.
27. Рассмотрите электронное строение линейных симметричных трехатомных молекул BeH_2 , CO_2 , N_3 : постройте качественно молекулярные орбитали, схему уровней энергии, составьте электронные конфигурации и найдите термы основных состояний молекул и их однозарядных ионов.
28. Рассмотрите электронное строение плоской симметричной четырехатомной молекулы BF_3 : постройте качественно молекулярные орбитали, расположите их в порядке возрастания энергии и заселите электронами.
29. Рассмотрите электронное строение симметричной тетраэдрической молекулы CH_4 . Что можно сказать о строении ионов NH_4^+ и BH_4^- , молекулы CF_4 ?

30. Какую геометрию имеют трехатомные молекулы BeH_2 , H_2O , Li_2O , CO_2 , NO_2 , OF_2 , четырехатомные молекулы BH_3 , NH_3 в основных состояниях?
31. Как изменяется геометрия молекул в рядах NH_3 , PH_3 , SeH_3 , и H_2O , H_2S , H_2Se ?
32. Почему нормальная молекулярная форма азота и кислорода — двухатомные молекулы, а фосфора и серы — соответственно тетраэдры P_4 и «короны» S_8 ?
33. Почему существуют устойчивые молекулы SF_6 и PCl_5 , хотя для атомов — гомологов (кислорода и азота) существуют лишь молекулы OF_2 и NCl_3 ?
34. Постройте диаграмму молекулярных уровней (линейной) молекулы Li_2O , постройте качественно и классифицируйте ее молекулярные орбитали, постройте электронные конфигурации и найдите термы основного состояния нейтральной молекулы и ее однозарядных катион- и анион-радикалов. Что можно сказать об относительной устойчивости ионов/молекул в тройке $\{Li_2O^+, Li_2O, Li_2O^-\}$ и почему?
35. Найдите электронную конфигурацию и терм основного состояния молекулы O_2 , укажите, в какие состояния возможен из него электрический дипольный переход, и постройте возможную электронную конфигурацию конечного состояния для такого перехода.
36. Постройте графически молекулярные орбитали и схему уровней (гипотетической) линейной молекулы O_3 , укажите термы основного состояния молекулы, ее аниона и дианиона.
37. Рассчитайте простейший двухцентровый интеграл — интеграл перекрытия для двух изолированных состояний — в двух ситуациях: взяв в качестве атомных орбиталей простейшие экспоненциальные функции (модель базиса типа STO) и простейшие гауссовы функции (модель реально используемых контрактированных базисов типа 6-31G). Обратите внимание, насколько упрощается расчет для гауссовых функций.
38. Объясните, из чего складывается дипольный момент двухатомной гетероатомной молекулы. Рассчитайте гомеоплярный дипольный момент для формально симметричной волновой функции двухатомной системы ($\phi = \alpha\varphi_A + \beta\varphi_B$, $\alpha = \beta$), взяв в качестве атомных орбиталей простейшие гауссовы функции.
39. Объясните «странные» электронные свойства молекулы CO (очень маленький дипольный момент, несмотря на значительное различие в электроотрицательности участвующих в связи атомов, причем с формаль-

ным положительным концом на атоме кислорода, очень высокую координирующую способность по углероду) с точки зрения теории молекулярных орбиталей. По этой причине углекислый газ — довольно сильный яд для всего дышащего и для катализаторов, а карбонильная группа — широко распространенный лиганд.

40. Рассмотрите качественно структурную жесткость одинарной, двойной и тройной связей углерод-углерод относительно вращения вокруг оси связи. Какими (электронными) воздействиями можно ее регулировать? Для комплексов переходных металлов существуют связи и более высокого порядка. Первым таким примером был биядерный ион $[Re_2Cl_8]^2$: проведенные для него рентгеноструктурные исследования дали структуру в виде квадратной призмы — как отсюда следует вывод о наличии четверной связи рений-рений?

Задачи 4

1. Найдите уровни энергии для ряда хюккелевых систем, которые могут быть полностью решены с использованием только графических методов.
2. Найдите собственные числа и вычислите определители матриц, которые могут либо быть приведены к матрицам, допускающим полное графическое решение (см. предыдущую задачу), либо к одной из систем специального вида: полносвязной, циркулянтной и т. д.

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 3 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & 2 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 & \sqrt{3} & 2 \\ 2 & \sqrt{3} & 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 2 & \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}$$

3. Напишите факторизованные уравнения для нахождения уровней энергии для π -систем ряда гетероароматических структур или структур с мезомерными заместителями, которые могут быть представлены графами с петлями, допускающими достаточно глубокую факторизацию.

4. В приближении Хюккеля найдите в явном виде молекулярные орбитали, рассчитайте π -заряды, порядки связей, индексы свободной валентности и спиновые плотности для ряда π -систем, допускающих компактное точное решение для коэффициентов молекулярных орбиталей, а также их катион(-радикалов) и анион(-радикалов).
5. Найдите распределение спиновой плотности в $1/2$ -метил-, $1/2$ -трифторметил-аллильном радикале, в анион- и катион-радикалах пиридина, толуола и трифторметилбензола.
6. Найдите распределение π -заряда в молекулах анилина, фенола и гидроксизетилена.

Задачи 5

1. Покажите, что произведение двух поворотов вокруг пересекающихся осей есть снова поворот. Вокруг какой оси и на какой угол?
2. Покажите, что наличие оси n -го порядка приводит к появлению n экземпляров проходящей через нее плоскости или перпендикулярной ей оси второго порядка.
3. Постройте все точечные группы низшей (абелевы) и средней (содержащие не более одной оси порядка выше второго) симметрии, соблюдая их генеалогию. Найдите порядки групп, выделите в них подгруппы, инвариантные подгруппы и классы эквивалентных элементов.
4. Найдите все операции симметрии и определите группу симметрии молекул: NH_3 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CH_3 , SF_6 .
5. Определите группы изомеров замещенных этилена, бензола, нафталина, конформеров этана и замещенных этана.
6. Постройте таблицу умножений операций симметрии для групп C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} .
7. Постройте таблицы неприводимых представлений для группы C_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} при четных и нечетных n .
8. Найдите вид МО молекул H_2O и NH_3 с помощью теории групп.
9. Рассмотрите электронное строение плоской симметричной молекулы BF_3 с помощью теории групп. Постройте МО, образующие σ -остов и π -систему молекулы.
10. Рассмотрите электронное строение бензола и его ион-радикалов с помощью теории групп. Постройте электронные конфигурации и определите порождаемые ими термы.

11. Покажите, что скалярный интеграл по всему пространству эквивалентен интегралу от проектора на единичное представление группы. Сформулируйте общий вид правил отбора.
12. Найдите характеры симметричного и антисимметричного прямого произведений представлений $[E \times E]$ в группах C_{3v} и D_{3h} . По каким неприводимым представлениям они преобразуются? Постройте симметризованные двухэлектронные волновые функции для этих представлений с учетом спина.
13. Определите неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты оператора дипольного момента и орбитального момента в группах C_{3v} и D_{3h} .
14. Постройте таблицы разрешенных переходов для группы C_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} при четных и нечетных n .
15. С помощью теории групп найдите МО и уровни энергии π -систем циклобутадиена, бензола, нафталина, коронена. бензильного радикала в приближении Хюккеля.
16. Постройте группы высшей симметрии — тетраэдра T , T_d и октаэдра O , O_h — проращиванием из группы V . Разберитесь с их структурой, построьте таблицы характеров неприводимых представлений.
17. Найдите характеры операций пространственных преобразований представления на базисе сферических гармоник
18. Определите, на какие неприводимые представления распадется представление T_2 группы T_d при понижении симметрии от T_d до C_{3v} .
19. Определите, на какие электронные состояния расщепляются термы конфигурации p^2 в поле правильного квадрата.
20. Качественно изобразите поведение энергии d -орбиталей при понижении симметрии от сферической до тетраэдрической и затем при искажении правильного тетраэдра до правильного квадрата.
21. Найдите расщепление термов 4G_g и 4G_u в поле октаэдра.
22. Определите электронные состояния конфигураций e^2 и t_2^2 в поле тетраэдра.
23. Найдите все термы конфигурации $p^2 d^8$, определите основной терм и укажите характер его расщепления в поле лигандов, образующих квадрат.
24. Найдите расщепление d -орбиталей в поле, имеющем симметрию D_3 .
25. Определите термы конфигурации $e^3 t_2^2$ для тетраэдрического комплекса.

Образцы вопросов для подготовки к экзамену

По курсу проводится письменный экзамен, в который входят практические задачи и теоретические вопросы, по уровню и стилю соответствующие материалам для самостоятельной работы. В середине семестра проводится контрольная в формате экзамена для получения представления о предстоящем экзамене. Вариант контрольной приводится ниже.

Контрольная 1

1. Найдите термы, порождаемые электронной конфигурацией p^3 в случаях LS - и jj -связи, укажите в обоих случаях терм основного состояния.
2. Найдите термы молекулы N_2 , которые могут возникнуть при ее образовании из а) двух атомов азота, имеющих основную электронную конфигурацию; б) двух атомов азота, один из которых имеет однократно возбужденную ($s \rightarrow p$) электронную конфигурацию; в) ионов N^+ и N^- , имеющих основную электронную конфигурацию.
3. Постройте диаграмму молекулярных уровней (линейной) молекулы Li_2O , постройте качественно и классифицируйте ее молекулярные орбитали, постройте электронные конфигурации и найдите термы основного состояния нейтральной молекулы и ее однозарядных катион- и анион-радикалов. Что можно сказать об относительной устойчивости ионов/молекул в тройке $\{Li_2O^+, Li_2O, Li_2O^-\}$ и почему?
4. Найдите структуру уровней кубана и октаэдрана в приближении Хюккеля, укажите кратности вырождения основного состояния нейтральных систем и их однозарядных катионов и анионов.
5. Найдите законы преобразования электронных состояний двухатомной молекулы, получаемой при сведении атомов A и B с известными электронными конфигурациями, находящихся в состояниях ${}^{2S_A+1}L_A$, ${}^{2S_B+1}L_B$ под действием операций отражения в плоскости, содержащей ось молекулы. Введите классификацию термов молекулы по отношению к этой операции.
6. Дайте определение альтернантной системы, предложите удобный топологический признак альтернантности, докажите теорему парности для альтернантных систем и покажите, что дипольный момент альтернантной π -системы равен нулю.

Литература

- I. Банкер Ф.Р. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
- II. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.
- III. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
- IV. Вудворд Р., Гоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
- V. Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И. Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1981.
- VI. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967.
- VII. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
- VIII. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
- IX. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
- X. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики, Квантовая механика. М.: Наука, 1974. Т.3.
- XI. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
- XII. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
- XIII. Пойа. Д. Математика и правдоподобные рассуждения. М.: Наука, 1975.
- XIV. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
- XV. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.

Магистратура

9-й семестр

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Д-р физ.-мат. наук, старший преподаватель Суровцев Николай Владимирович

Программа курса лекций, 36 часов, экзамен

ВВЕДЕНИЕ

1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

- 1.1. **Различные реализации конденсированных сред.** Жидкости, кристаллы, аморфные материалы, стекла, жидкие кристаллы, сегнетоэлектрики, пластические кристаллы, ориентационные стекла, полимеры.
- 1.2. **Описание микроскопической структуры конденсированных сред.** Ближний, средний, дальний порядок. Симметрия. Способы описания локального и дальнего порядка.
- 1.3. **Колебательные возбуждения в конденсированных средах.** Континуальное приближение для коллективных возбуждений. Молекулярные колебания. Дискретное приближение для коллективных возбуждений, оптические фононы. Влияние ангармонизма.
- 1.4. **Динамический отклик материала. Релаксация.** Тепловое движение, флуктуации. Корреляционная функция. Флуктуационно-диссипационная теорема. Релаксационное движение.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ

- 2.1. **Метод рассеяния при изучении атомной структуры.** Закон Брэгга. Структурный фактор и фактор Дебая—Уоллера. Рассеяние в кристаллах, жидкостях, жидких кристаллах.
- 2.2. **Экспериментальные методы:** рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов. Принцип метода. Схема экспериментальной установки. Особенности метода.
- 2.3. **Экспериментальные методы исследования локальной атомной структуры.** EXAFS, Мессбауровская спектроскопия, позитрон-аннигиляционная спектроскопия, генерация второй гармоники.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

- 3.1. Неупругое рассеяние нейтронов. Колебательный спектр.** Принцип метода. Схема эксперимента. Структурный фактор, когерентное и некогерентное рассеяние. Экспериментальные установки. Многофонное рассеяние, требование к образцам. Плотность колебательных состояний, зависимость от волнового вектора рассеяния.
- 3.2. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей.** Схема эксперимента. Экспериментальные установки. Особенность рассеяния на мессбауэровских ядрах. Некоторые экспериментальные результаты.
- 3.3. Метод комбинационного рассеяния (КР) света для изучения колебательного спектра.** Принцип метода. Правила отбора по типу колебаний и по волновому вектору. Вид спектра в различных материалах. Схема эксперимента, особенности методики, примеры экспериментальных установок, требования к образцам. Особые случаи КР.
- 3.4. Поглощение инфракрасного света.** Принцип метода и основные формулы. Схема эксперимента, особенности методики, примеры экспериментальных установок, требования к образцам. Нарушение правил отбора, низкочастотный спектр.
- 3.5. Методы исследования акустических спектров.** Звуковые волны и их затухание. Ультразвуковые методы. Рассеяние Мандельштама—Бриллюэна. Низкотемпературные теплоемкость и теплопроводность, обратная задача для нахождения акустического спектра. Случай аморфных материалов, теплоемкость от двухуровневых систем.
- 3.6. Спектроскопия упруго-вязкостного и диэлектрического отклика.** Исследования вязкости и упруго-вязкостного отклика. Диэлектрическая спектроскопия. Аппаратура, требование к материалам. Примеры исследований, используемые термины при описании результатов эксперимента.
- 3.7. Релаксационный спектр. Неупругое рассеяние нейтронов.** Принцип метода, схемы эксперимента, экспериментальные установки. Сравнение поведения релаксационного отклика в спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов с другими экспериментальными методами.
- 3.8. Оптические методы исследования релаксационного отклика.** Низкочастотное КРС, интерферометрия Фабри—Перо, фотон-корреляционная спектроскопия. Вынужденное релеевское рассеяние. Релаксационный отклик в оптических методах, сравнение с другими методами для жидкостей, кристаллов вблизи фазового

перехода. Косвенные методы: ориентационное уширение линий КРС, фотолюминесцентные методы. Некоторые примеры.

9, 11-й семестры

КВАНТОВАЯ КИНЕТИКА

Канд. физ.-мат. наук Морозов Виталий Алексеевич

Программа курса лекций, 36 часов, экзамен

1. *Формализм матрицы плотности*

Необходимость матрицы плотности для описания квантовой подсистемы. Свойства матрицы плотности. Уравнение Неймана. Лиувиллевское пространство, супероператоры. Приближение внешнего поля.

Гироскопическая модель двухуровневой системы. Ориентация и выстроенность трехуровневой системы.

2. *Методы описания случайных процессов*

Вероятностное пространство, случайные величины, корреляционные функции и спектральные плотности.

Гауссовские и марковские случайные процессы. Уравнения Ланжевена, Феллера, Фоккера—Планка.

Стохастические дифференциальные уравнения. Интегралы Ито и Стратоновича. Метод коррелирующей компоненты при усреднении стохастических дифференциальных уравнений.

3. *Динамические системы в случайном внешнем поле*

Теория линейного отклика. Флуктуационно-диссипативная теорема. Расщепление корреляций в случае быстофлуктуирующих воздействий. Стохастическая теория возмущений.

Пуассоновский шум. Суммирование по случайным траекториям. Ударная теория. Марковская теория внезапной модуляции.

Уравнения для парциальных матриц плотности. Немарковское обобщение.

4. *Кинетика многочастичных химических процессов в конденсированной фазе*

Кинетические уравнения диффузионно-контролируемых реакций в жидкой фазе. Миграционно-ускоренные реакции. Теория встреч. Метод корреляционных форм в теории встреч. Учет трехчастичных эффектов и модификация теории встреч. Физический смысл перенормировок.

Далекие асимптотики химической кинетики, флуктуационная кинетика.

Кинетика переноса энергии в неупорядоченной среде. Приближение CTRW.

5. *Кинетика магнито-спиновых явлений в жидкой фазе*

Магнитные эффекты в кинетике рекомбинации радикальных пар, триплет-триплетной аннигиляции.

Химическая поляризация ядер и электронов. Модель Адриана в теории ХПЭ. Формирование ХПЭ по триплет-дублетному механизму. Кросс-релаксационные эффекты в быстропротекающих процессах с участием парамагнитных частиц

6. *Колебательная химическая кинетика*

Механизмы гомогенных колебательных химических реакций. Кинетические режимы химических колебаний. Химические волны.

Предельные циклы, странные аттракторы, переход к хаосу. Меры фрактальной размерности странных аттракторов. Псевдофазовое пространство и теорема Такенса.

Задание

1. Рассчитать интенсивность и сдвиг двухквантового резонанса ЭПР в параллельном СВЧ поле для радикала с одним магнитным ядром.
2. Квантовая частица с массой m находится в основном состоянии в поле с потенциалом $U = -U_0\delta(x)$. К системе прикладывается слабое быстрофлуктуирующее случайное поле $V(t)$, причем $\langle V(t) \rangle = 0$. Найти кинетику истечения частицы из ямы и сравнить ее со случаем $V(t) = \text{const}$.
3. Выполнить переход в область стохастической теории возмущений в рамках марковской теории внезапной модуляции.
4. На двухуровневую систему, имеющую времена релаксации T_1 , T_2 и равновесную разность заселенностей уровней n_0 , действует поперечное резонансное поле с диффундирующей фазой $V(t) = V_0 \cdot \cos \phi(t)$, где $d\phi(t)/dt = \omega_0 + \xi(t)$ и $\xi(t)$ — стандартный белый шум: $\langle \xi(t) \rangle = 0$; $\langle \xi(t)\xi(t+\tau) \rangle = 2D\delta(\tau)$. Найти стационарную заселенность двухуровневой системы.
5. Исследовать кинетику адиабатической релаксации двухуровневой системы под действием немарковского продольного дихотомического шума с функцией распределения между прыжками $\psi(t) = \text{const}/(t^2 + 1)$
6. Найти связь между вероятностью гомогенной рекомбинации в донорно-акцепторной паре и константой скорости гомогенной реакции в общем случае произвольной дистанционной зависимости вероятности реакции.

Литература

1. Бурштейн А.И. Лекции по курсу Квантовая кинетика Новосибирск. НГУ, 1968
2. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения, М. Мир, 1983
3. ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии, М. Высшая школа, 1990
4. Репке Г. Неравновесная статистическая механика, М. Мир, 1990
5. Александров И.В. Теория магнитной релаксации, М. Наука, 1975
6. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосибирск. Наука, 1978
7. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов, М.: Мир, 1990
8. Мун Ф. Хаотические колебания, М.: Мир, 1990

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Профессор, д-р хим. наук Грицан Нина Павловна

Программа курса лекций, 32 часа, экзамен

1. *Основные понятия и приближения квантовой химии. Уравнения самосогласованного поля*

Основные приближения теории: нерелятивистское приближение, адиабатическое приближение, орбитальное приближение. Понятие самосогласованного поля (ССП). Детерминант Слэйттера. Вариационный подход и вывод уравнений Хартри—Фока. Инвариантность оператора Фока относительно линейных преобразований базиса спин-орбиталей и диагонализация матрицы собственных значений. Канонические молекулярные орбитали (МО), виртуальные МО. Теоремы Купманса и Бриллюэна. Молекулы с замкнутыми и открытыми электронными оболочками. Уравнения ограниченного и неограниченного метода Хартри—Фока.

2. *Неэмпирические методы*

Представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации базисных функций. Вывод уравнений Хартри—Фока—Рутаана. Знакомство с различными типами базисных функций. Методы расчета молекулярных одно- и двухэлектронных многоцентровых интегралов. Особенности расчетов молекул с тяжелыми атомами; эффективные основные потенциалы. Критерии сходимости итерационного процесса. Анализ заселенностей по Малликену. Расчет электронной и спиновой плотности.

3. *Методы учета электронной корреляции*

Многодетерминантные волновые функции. Методы ограниченного и полного КВ. Методы КВ с варьированием одноэлектронных функций — многоконфигурационные методы СП. Расчет корреляционных эффектов в рамках теории возмущений. Метод кластерного разложения.

4. *Полуэмпирические методы*

Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Методы полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием: CNDO, INDO. Методы, основанные на приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием: MNDO, AM1 и PM3. Проблема параметризации. Иерархия полуэмпирических методов расчета молекул.

5. Теория функционала плотности

Основы теории, представления об электронной плотности. Модели Томаса—Ферми и Томаса—Ферми—Дирака, как предшественники современной теории функционала плотности; вывод уравнений. Основные теоремы теории функционала плотности (ТФП). Введение гипотетической системы невзаимодействующих электронов и вывод уравнений Кона—Шэма. Приближение локальной плотности. Обменные и корреляционные функционалы. Локальные и градиентно-скорректированные функционалы плотности. Принцип адиабатического соединения, гибридные методы, трех параметрические функционалы.

6. Учет влияния среды в квантово-химических расчетах

Метод супермолекулы. «Псевдоконтинуальные» модели: модели точечных зарядов и точечных диполей. Рассмотрение среды, как диэлектрического континуума: модель Онзагера и модель поляризованного континуума Томаши.

7. Знакомство с методом молекулярной механики

Основы теории: потенциальная энергия молекулярных систем, понятие силового поля. Методы параметризации на примере метода AMBER и семейства методов MM3-MM5. Области применения методов молекулярной механики.

8. Применение современных методов квантовой химии

Возможности современных квантово-химических программ. Логическая структура типичных неэмпирических (*ab initio*) и полуэмпирических программ расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем. Методы оптимизации геометрии молекул. Расчет поверхностей потенциальной энергии и моделирование химических реакций. Методы расчетов ИК спектров и термодинамических характеристик молекул. Методы расчета магнитно-резонансных параметров. Расчеты электронных спектров поглощения и свойств возбужденных состояний. Достоверность получаемых результатов.

Программа семинарских занятий, 16 часов, зачет

Аспирант Киселев Виталий Георгиевич

1. Знакомство с широко доступными программными продуктами Chem.3D и HyperChem, позволяющими проводить оптимизацию геометрии молекул методами молекулярной механики и полуэмпирическими квантово-химическими методами. Проведение расчетов геометрии и распределения электронной плотности органических соединений (4 ак. часа).

2. Знакомство с пакетом программ GAUSSIAN98, позволяющим проводить расчеты неэмперическими и полуэмперическими квантовохимическими методами и методами теории функционала плотности. Знакомство с программой GaussView, позволяющей создавать входные файлы и визуализировать результаты расчетов (4 ак. часа).
3. Проведение с использованием пакета программ GAUSSIAN98 расчетов ИК спектров и термодинамических характеристик молекул, магнитно-резонансных параметров радикалов и электронных спектров поглощения и свойств возбужденных состояний молекул (8 ак. часов).

Литература

1. Грицан Н.П. Квантовая химия. Основы теории. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2001. Ч.1. 144 с.
2. Майер И. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и выводы формул. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006, 384 С.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
4. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
5. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
6. Цюлике Л. Квантовая химия. М.: Мир, 1976. Т. 1.
7. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979.
8. Счастнев П.В. Теория электронных оболочек. Новосибирск: НГУ, 1973. Ч. 1-3.
9. Шембелов Г.А., Устынчук Ю.А., Мамаев В.М. и др. Квантовохимические методы расчета молекул. М.: Химия. 1980.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов на/Д.: Феникс, 1997.
11. Слэйтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
12. Cramer C.J. Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models. NY: J. Wiley and Sons, 2002, 542 p.
13. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory Of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford University Press, 1989.
14. Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density Functional Theory. Berlin: Springer, 1990.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Д-р физ.-мат. наук, профессор Докторов Александр Борисович

Программа курса лекций, 48 часов, экзамен

I. Описание квантовых систем

1. *Основы квантостатистического описания*

Матрица плотности. Матричное представление. Смешанное представление. Чистые и смешанные состояния.

2. *Квантовоклассическое рассмотрение*

Соответствие Вейля. Интегральное представление оператора плотности, средние значения физических величин и функции Вигнера. Основное уравнение в pg -пространстве. Квантовоклассическое приближение. Полуклассическое приближение.

3. *Адиабатическое приближение*

Разделение движений быстрой и медленной подсистем. Базисные функции адиабатического приближения. Адиабатическая классификация электронных состояний. Матричные элементы в базисе адиабатических состояний. Пересечение адиабатических термов. Адиабатические термы двухатомной молекулы. Поверхность потенциальной энергии системы реагирующих атомов. Система трех атомов.

4. *Неадиабатическая связь*

Критерий применимости адиабатического приближения. Классификация неадиабатических переходов. Вероятность неадиабатических переходов. Переходы между пересекающимися адиабатическими термами. Предиссоциация. Столкновения второго рода. Неадиабатические переходы при наличии квазипересечения адиабатических термов. Адиабатические термы.

II. Теория газофазных реакций

1. *Полуклассическая теория столкновений*

Описание столкновения двух частиц. Сечения и константа скорости реакции. Критерий бинарности и равновесности. Сечения некоторых процессов. Простейшие модели химических реакций. Элементы квантовой теории столкновений. Инвариантность относительно обращения времени и принцип детального баланса. Метод переходного состояния.

2. Термическая релаксация

Неравновесные и квазиравновесные химические реакции. Кинетические уравнения, описывающие обмен энергией при столкновениях. Модели слабых и сильных столкновений. Ступенчатое возбуждение. $T - T$ - и $T - R$ -обмен. $T - V$ -обмен. $V - V$ -обмен. Перенос энергии электронного возбуждения и внутримолекулярный перенос.

3. Мономолекулярные реакции

Активация и дезактивация молекул. Схема Линдемманна. Модификация подхода. Теория Слейтера. Теория Хиншельвуда и Касселя. Теория Райса—Рамспергера—Касселя—Маркуса (РРКМ). Неадиабатические реакции.

4. Бимолекулярные реакции

Реакции рекомбинации атомов и радикалов и реакции присоединения. Обменные реакции. Сечения обменных реакций.

III. Введение в теорию реакций в жидких растворах

1. Особенности протекания реакций в конденсированных средах

Структура теории.

2. Теория элементарного акта

Элементарный акт переноса энергии. Элементарный акт неадиабатического переноса электрона в полярных жидкостях. Задача Крамерса.

3. Основы теории реакций, зависящих от подвижности реагентов

Стохастические процессы. Марковские процессы. Стохастическое усреднение отклика. Необратимые реакции $A + B \rightarrow C$ изолированных пар реагентов (геминальные реакции). Объемные необратимые псевдомономолекулярные реакции $A + B \rightarrow B$. Реакции $A + B \rightarrow B$ неизолированных пар реагентов. Бинарное приближение.

4. Кинетика диффузионно-зависимых реакций

Статические реакции. «Дистанционные» и «контактные» реакции. Переходная стадия кинетики. Немарковская поправка к кинетическому закону действующих масс. Реакция диссоциации. Обратимые ассоциативно-диссоциативные реакции. Кинетические схемы протекания «контактных» реакций.

Литература

1. Докторов А. Б. Основы теории элементарных реакций. Новосибирск. Изд-во НГУ, 1993.

2. Кондратьев В. Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизмы газофазных реакций. М.: Наука, 1975.
3. Робинсон П., Хольбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
4. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И. и др. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
5. Туницкий Н. Н. Диффузия и случайные процессы. М.: Наука, 1970.
6. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
8. Тейлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975.

ФИЗИКА ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Программа курса лекций, 32 часа, экзамен

Д-р хим. наук, профессор Наберухин Юрий Исаевич

Часть I. Статистическая теория

Формализм функций распределения. Выражение термодинамических величин через парную функцию распределения. Измерение парной корреляционной функции на основе экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов. Координационное число и его изменение с температурой и плотностью.

Иерархия уравнений БГКИ для функций распределения. Прямая корреляционная функция и уравнение Орнштейна—Цернике. Условия замыкания для получения приближённых интегральных уравнений: приближения Перкуса—Йефика, гиперцепное и Мартынова—Саркисова.

Компьютерное моделирование свойств жидкости методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Фазовый переход кристалл-жидкость. Результаты моделирования для твёрдых сфер и потенциала Леннарда—Джонса и сравнение их с приближёнными интегральными уравнениями.

Часть II. Структурные модели жидкостей

Что такое структура жидкости? Мгновенная и собственная структуры (I-, V- и F-структуры). Соотношение статистического и структурного описания. Порядок в беспорядке. Квазикристаллы.

Закономерности нерегулярных плотных упаковок сферических частиц (концепция Бернала): политетраэдрические псевдодря и локальная пятикратная симметрия в простых жидкостях. Подход к изучению структуры с точки зрения статистической геометрии. Многогранники Вороного и симплексы Делоне. Тетраэдрические и кварт-октаэдрические симплексы как основные структурные элементы простых жидкостей. Изучение закономерностей взаимного расположения структурных элементов на больших расстояниях как перколяционная проблема на сетках Вороного и Делоне. Фрактальная структура перколяционных кластеров. Локальная неоднородность атомных упаковок. Связь подвижности и структуры. Сущность аморфного состояния. Структура пустого межатомного пространства.

Моделирование структуры воды. Аномалии в свойствах воды (плотность, теплоёмкость, парная корреляционная функция) и их структурная интерпретация. Модель Самойлова. Модель нерегулярной тетраэдрической сетки водородных связей. Критерии водородной связи в компьютерном эксперименте. Результаты компьютерного моделирования структуры воды; перколяционный анализ на сетках Вороного. Соотношение между структурами воды и аморфных полупроводников типа германия и кремния. Структурная неоднородность воды. Полиморфизм аморфных фаз воды. Проблема второй критической точки.

Литература

1. Наберухин Ю.И. Структура простых жидкостей. Статистическая теория. Новосибирск: НГУ, 1978.
2. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. Новосибирск: НГУ, 1981.
3. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических упаковок. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2000.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
5. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961.
6. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978.
7. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. М.: Металлургия, 1980.
8. Полухин В.А., Ухов Ф.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. М.: Наука, 1981.
9. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.

СПИНОВАЯ ХИМИЯ

Д-р физ.-мат., профессор наук Пуртов Петр Александрович

Программа курса лекций, 32 часа, экзамен

1. **Введение в спиновую химию.** Роль электронных и ядерных спинов в свойствах вещества (теория Гайтлера—Лондона, орто- и пара- водород, спиновый запрет в радикальных реакциях). Поляризация электронных и ядерных спинов. Влияние внешних магнитных полей на химические реакции. Магнитный изотопный эффект. Спиновый катализ.
2. **Модель радикальных пар (РП).** Клеточный эффект для квантового выхода фотораспада молекул в растворах. Геминальные и диффузионные РП. Статистика парных столкновений. Бирадикалы. Мицеллизованные РП. Спиновое состояние РП. Квантовая когерентность. Синглет- триплетные переходы. Взаимодействие спинов с внешними магнитными полями. Сверхтонкое взаимодействие. Обменное взаимодействие. Парамагнитная релаксация. Рекомбинация РП. Основное уравнение спиновой химии.
3. **Влияние магнитных полей на химические реакции.** Вероятность геминальной рекомбинации РП в сильных магнитных полях. Формула Салихова. Полевая зависимость вероятности рекомбинации. Экспериментальные примеры магнитного эффекта в радикальных реакциях. Слабое магнитное поле как возможная причина нарушения устойчивости далеких от равновесия стационарных состояний. Магнитный изотопный эффект. Рекомбинация РП при наличии спинового катализатора. Магнитобиология. Ориентирующее влияние магнитного поля. Магнитные эффекты в газофазных реакциях. Магнитная преддиссоциация.
4. **Химическая поляризация ядер (ХПЯ).** Спектроскопические проявления ХПЯ: интегральный эффект (поляризация), мультиплетный эффект (выстроенность). ХПЯ в сильных магнитных полях. Правила Каптейна. Особенности ХПЯ в слабых магнитных полях. Ядерное спин-спиновое взаимодействие в продуктах рекомбинации, спектр ХПЯ. ХПЯ в последовательных радикальных парах. Эффект памяти. Поляризация ядер в рекомбинации бирадикалов. Кинетика ХПЯ. ХПЯ в переключаемом внешнем поле.
5. **Химическая поляризация электронных спинов (ХПЭ).** Спектроскопические проявления электронной поляризации: ХПЭ в РП и ХПЭ в радикалах, вышедших из клетки. ХПЭ в сильных магнитных полях. Векторная модель. Теория спектров ХПЭ. Антифазная составляющая

спектра. Электронно-ядерная выстроенность в нулевом магнитном поле. Поляризация электронных спинов в реакционном центре фотосинтеза. Квантовые осцилляции интенсивности линии ЭПР. Перенос поляризации электронных спинов от предшествующей пары на последующую.

6. *Магнитно-резонансные методы регистрации короткоживущих промежуточных состояний химических реакций.* Резонансное влияние переменного магнитного поля на спиновую динамику РП. Оптическое детектирование спектров ЭПР. Стимулированная поляризация ядер. Спектроскопия пересечения уровней.

Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
2. Салихов К.М., 10 лекций по спиновой химии. Казань: УНИПРЕСС, 2000.
3. Сухенко С.А., Пуртов П.А., Салихов К.М.. Проявление пересечения уровней энергии спинов радикальных пар в магнитных эффектах и в эффектах химической поляризации ядер. Хим. физика, 1 (1983) 21 - 27.
4. Докторов А.Б., Пуртов П.А., Кинематическое приближение в теории геминальной рекомбинации радикальных пар. Хим. физика, 6 (1987) 484 - 491.
5. Михайлов С.А., Пуртов П.А.. Кинематическое приближение в теории стимулированной поляризации ядер в рекомбинации радикалов. Теоретич. и эксперим. химия, 24 (1988) 519 - 527.
6. Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З. Динамическая и стимулированная поляризация ядер в фотохимических радикальных реакциях. Успехи химии, 69 (2000) 1009-1031.
7. Purtov P.A., External magnetic fields as a possible cause of stability disturbance of stationary states far from equilibrium in reactions involving radical pairs. Appl. Mag. Res., 2004, v. 26, p. 83 - 97.