




МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ФГБОУ ВО «ИГУ»  
Кафедра физической и коллоидной химии

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета, доц.  
 А.И. Вильмс  
«12» мая 2021 г.

Рабочая программа дисциплины

Наименование дисциплины **Б1.О.29 Квантовая химия с элементами строения вещества**

Направление подготовки **04.03.01 - Химия**  
Направленность: **Химия нефти и газа.**

Квалификация выпускника – **БАКАЛАВР**

Форма обучения **очная**

Согласовано с УМК\_химического  
факультета

Протокол № 6 от «17» мая 2021 г.

Председатель   
А.И. Вильмс.

Рекомендовано кафедрой физической и  
коллоидной химии:

Протокол № 6 от «12» мая 2021 г.

Зав. кафедрой   
Шмидт А.Ф.

Иркутск 2021 г.

1. Цели и задачи дисциплины (модуля)
2. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП.
3. Требования к результатам освоения дисциплины (модуля)
4. Объем дисциплины (модуля) и виды учебной работы
5. Содержание дисциплины (модуля)
  - 5.1 Содержание разделов и тем дисциплины (модуля)
  - 5.2 Разделы дисциплины (модуля) и междисциплинарные связи с обеспечиваемыми (последующими) дисциплинами (модулями)
  - 5.3 Разделы и темы дисциплин (модулей) и виды занятий
6. Перечень семинарских, практических занятий, лабораторных работ, план самостоятельной работы студентов, методические указания по организации самостоятельной работы студентов
  - 6.1. План самостоятельной работы студентов
  - 6.2. Методические указания по организации самостоятельной работы студентов
7. Примерная тематика курсовых работ (проектов) (при наличии)
8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля):
  - а) основная литература;
  - б) дополнительная литература;
  - в) программное обеспечение;
  - г) базы данных, поисково-справочные и информационные системы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля)
10. Образовательные технологии
11. Оценочные средства (ОС)

## I. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ:

### Цели:

формирование базовых представлений об основных законах микромира, изучение понятийного и математического аппарата квантовой механики, освоение фундаментальных понятий современной теории химического строения молекул, жидкостей, и кристаллов..

### Задачи:

- ознакомить студентов с основными положениями и базовым математическим аппаратом квантовой механики;
- разъяснить сущность методов приближенного решения уравнения Шредингера;
- раскрыть суть фундаментальных понятий и представлений современной теории химического строения молекул;
- рассмотреть основные методы определения электронной и пространственной структуры молекул;
- продемонстрировать возможности теории химического строения для выявления и прогнозирования взаимосвязей между химическим составом, строением и свойствами веществ на молекулярном, супрамолекулярном, жидком и кристаллическом уровнях организации их структуры.

## II. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП ВО

2.1. Учебная дисциплина Б1.О.29 – «Квантовая химия с элементами строения вещества» относится к обязательной части программы естественнонаучного цикла.

2.2. Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, умения и навыки, формируемые предшествующими дисциплинами:

- Б1.О.10 – «Математика»,
- Б1.О.11 – «Дополнительные главы математики»,
- Б1.О.12 – «Механика и молекулярная физика»,
- Б1.О.13 – «Электричество и магнетизм»,
- Б1.О.14 – «Оптика и строение атома»;
- Б1.О.23 – «Информатика и вычислительная техника».

2.3. Перечень последующих учебных дисциплин, для которых необходимы знания, умения и навыки, формируемые данной учебной дисциплиной:

- Б1.В.04 – «Физические методы исследования»,
- Б1.О.20 – «Органическая химия»,
- Б1.О.21 – «Органическая химия производных углеводов»,

Содержание курса входит в необходимый минимум профессиональных знаний выпускников химического факультета. Фундаментальные понятия и представления, рассмотренные в курсе «Квантовая химия с элементами строения вещества», будут использоваться в курсах «Физическая химия», «Органическая химия», а также во всех спецкурсах, в которых необходимо учитывать сведения об электронном и пространственном строении химических соединений. В сочетании с другими дисциплинами общего естественнонаучного цикла курс «Квантовая химия с элементами строения вещества» призван формировать у студентов целостную систему знаний о природе окружающего мира.

### III. ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Процесс освоения дисциплины направлен на формирование компетенций (элементов следующих компетенций) в соответствии с ФГОС ВО и ОП ВО по данному направлению подготовки 04.03.01 «Химия», профиль: химия нефти и газа:

#### Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине, соотнесенных с индикаторами достижения компетенций

Компетенция	Индикаторы компетенций	Результаты обучения
<b>ОПК-1</b> Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений	<b>ОПК-1.1</b> Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов	<b>Знать:</b> основные этапы и закономерности развития квантовой механики, ее основные положения и методы;
	<b>ОПК-1.2</b> Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии	<b>Знать:</b> качественные особенности аналитических решений уравнения Шредингера для простейших систем; <b>Уметь:</b> использовать понятийный и математический аппарат квантовой механики для интерпретаций данных о строении атомов и молекул,
<b>ОПК-3</b> Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники	<b>ОПК-3.1</b> Применяет теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности	<b>Знать:</b> возможности и границы применимости химических теорий; основные приближения, используемые для описания многоэлектронных систем. важнейшие теоретические модели и методы, используемые в химии для определения и анализа пространственной и электронной структуры молекул, жидкостей, и кристаллов; <b>Уметь:</b> использовать сведения о симметрии молекул и кристаллов при анализе взаимосвязей между их строением и важнейшими физико-химическими свойствами; обобщать результаты изучения физико-химических свойств веществ и предлагать их интерпретацию с учетом теоретического аппарата

<p><b>ОПК-3</b> Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники</p>	<p><b>ОПК-3.1</b> Применяет теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности</p>	<p>физической химии : определять строение сопряженных соединений в рамках простейшего варианта метода МО ЛКАО. <b>Владеть:</b> фундаментальными понятиями и представлениями современной теории химического строения молекул, жидкостей и кристаллов</p>
	<p><b>ОПК-3.2</b> Использует стандартное программное обеспечение при решении задач химической направленности</p>	<p><b>Знать:</b> взаимосвязи между симметрией молекулярных систем, их электрическими и магнитными свойствами; основные составляющие межмолекулярных взаимодействий, зависимости между строением и важнейшими физико-химическими свойствами жидкостей и кристаллов; основы электронного строения твердых тел и поверхностей. <b>Уметь:</b> определять строение несложных органических соединений по данным физико-химических методов (ИК, КР, УФ, масс - спектрометрия, ЯМР, ЭПР). <b>Владеть:</b> приемами определения точечных и простейших пространственных групп и использования методов теории групп для описания пространственного и электронного строения молекул. теоретическими представлениями и навыками использования результатов квантово-химических расчетов для предсказания и интерпретации электронно-колебательно-вращательных, ЭПР и ЯМР спектров;</p>
<p><b>ОПК-4</b> Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач</p>	<p><b>ОПК-4.3</b> Интерпретирует результаты химических наблюдений с использованием физических законов и представлений</p>	<p><b>Уметь:</b> пользоваться понятийным и математическим аппаратом квантовой механики для исследования простейших квантовых систем; <b>Владеть:</b> фундаментальными представлениями о строении атомных и молекулярных систем и природе химической связи</p>

#### IV. СОДЕРЖАНИЕ И СТРУКТУРА ДИСЦИПЛИНЫ

Трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 часов, в том числе 0,75 зачетных единиц, 27 часов на экзамен.

Из них реализуется с использованием дистанционных образовательных технологий 180 часов

Форма промежуточной аттестации: экзамен (дистанционно)

4.1 Содержание дисциплины, структурированное по темам, с указанием видов учебных занятий и отведенного на них количества академических часов

№ п/п	Раздел дисциплины/темы	Семестр	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа	Формы текущего контроля успеваемости; Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			Контактная работа преподавателя с обучающимися					
			Лекции	Семинарские (практические занятия)	Из них практическая подготовка	Консультации +КСР + КО		
1.	Основные положения квантовой теории	4	6	–	–	2	6	собеседование
2.	Точные решения для простейших систем		2	2	2	1	8	Проверка ПР-3, собеседование
3.	Приближенные методы решения уравнения Шредингера		2	–	–	1	4	Проверка ПР-5, собеседование
4.	Молекулярные системы. Разделение электронного и ядерного движений		2	–	–	1	4	
5.	Теория направленной валентной связи		2	1	1	1	6	Проверка ПР-7, собеседование
6.	Метод МО		6	1	1	2	8	Проверка ПР-8, собеседование
7.	Основы теории групп		2	2	2	1	6	

№ п/п	Раздел дисциплины/темы	Семестр	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа	Формы текущего контроля успеваемости; Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			Контактная работа преподавателя с обучающимися					
			Лекции	Семинарские (практические занятия)	Из них практическая подготовка	Консультации +КСР + КО		
8.	Общая характеристика методов исследования вещества		2	–	–	1	4	
9.	Вращательная спектроскопия		2	2	2	1	4	
10.	Колебания молекул		2	2	2	1	4	
11.	Электронное строение молекул.		2	2	2	1	6	
12.	Магнитные свойства молекул		2	2	2	1	8	
13.	Межмолекулярные взаимодействия		2	2	2	2	8	
14.	Электронное строение твердых тел и поверхностей		2	–	–	1	6	
<b>Итого часов</b>			<b>36</b>	<b>18</b>		<b>17</b>	<b>82</b>	<b>Экзамен</b>

#### 4.2 План внеаудиторной самостоятельной работы обучающихся по дисциплине

Семестр	Название раздела, темы	Самостоятельная работа обучающихся			Оценочное средство	Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы
		Вид самостоятельной работы	Сроки выполнения	Затраты времени (час.)		
4	Основные положения квантовой теории	Подготовка к собеседованию № 1		6	ПР-1, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (1, 2, 6, 10, 14)
4	Точные решения для простейших систем	Подготовка к собеседованию № 2		8	ПР-2, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (1, 2, 6, 10, 14, 15)
4	Приближенные методы решения уравнения Шредингера	Подготовка к собеседованию № 3		4	ПР-3, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (1, 2, 3, 11, 14)
4	Молекулярные системы. Разделение электронного и ядерного движений	Подготовка к собеседованию № 4		4	ПР-4, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (1,6,11)
4	Теория направленной валентной связи	Подготовка к собеседованию № 5		6	ПР-4, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (1,3,11)
4	Метод МО	Подготовка к собеседованию № 6		8	ПР-4, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (1, 3, 6, 12, 14)
4	Основы теории групп	Интерактивное ознакомление с основными операциями симметрии и типичными точечными группами симметрии молекул.		6	Тест, собеседование	см. список рекомендуемой литературы (9, 13, 18)
4	Молекулярная спектроскопия	Подготовка к собеседованию № 7			собеседование	см. список рекомендуемой литературы (4, 5, 7,



Семестр	Название раздела, темы	Самостоятельная работа обучающихся			Оценочное средство	Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы (9, 17)
		Вид самостоятельной работы	Сроки выполнения	Затраты времени (час.)		
	Общая характеристика методов исследования вещества	Решение задач		4		
	Вращательная спектроскопия	Решение задач		4		
	Колебания молекул	Изучение раздела «Решение квантово-механической задачи о гармоническом осцилляторе»		4		см. список рекомендуемой литературы (4, 5, 7, 9, 13, 17)
	Электронное строение молекул.	Построение симметризованных МО. Отнесение МО по НП точечной группы симметрии.		6		
	Магнитные свойства молекул	Решение задач на отнесение спектров ЯМР		8		
4	Межмолекулярные взаимодействия	Решение задач Подготовка к собеседованию № 8		8	ПР-5, собеседование	
4	Электронное строение твердых тел и поверхностей	Подготовка к собеседованию № 9		6	собеседование	см. список рекомендуемой литературы, (1)
Общая трудоемкость самостоятельной работы по дисциплине (час)				<b>82</b>		
<b>Бюджет времени самостоятельной работы, предусмотренный учебным планом для данной дисциплины (час)</b>				<b>82</b>		

## 4.3 Содержание учебного материала

### Содержание разделов и тем дисциплины

#### 1. Основные положения квантовой теории

Основные этапы становления квантовой теории. Дискретность излучения и поглощения света. Излучение абсолютно черного тела; гипотеза Планка. Законы фотоэффекта Эйнштейна. Эффект Комптона. Соотношение де Бройля. Дифракция электронов. Дискретность свойств атомно-молекулярных систем. Опыты Франка–Герца, Штерна–Герлаха. Спектральные серии водородоподобных атомов. Планетарная модель атома. Уравнение Шредингера.

Математический аппарат квантовой механики. Регулярные функции. Операторы. Свойства собственных значений и собственных функций самосопряженного оператора. Теоремы, связывающие системы собственных функций двух операторов с коммутационными отношениями между ними. Представление операторов в матричной форме.

Постулаты квантовой механики. Вероятностное толкование волновой функции. Способ описания наблюдаемых в квантовой механике величин. Операторы координаты, импульса, потенциальной энергии. Стационарное уравнение Шредингера. Возможные значения, получаемые при измерении физической величины. Точное и среднее значение. Соотношение неопределенностей как следствие постулатов. Соотношение неопределенностей Гейзенберга.

#### 2. Точные решения для простейших систем

Частица в потенциальном ящике. Постановка задачи. Разделение переменных. Одномерная потенциальная яма. Граничные условия. Квантование энергии.

Качественные оценки: потенциальная яма конечной глубины и устойчивость атома; двухъямный потенциал, туннельный эффект; потенциальная яма с параболическими стенками – гармонический осциллятор.

Водородоподобный атом. Квантовые числа. Классификация атомных орбиталей.

#### 3. Приближенные методы решения уравнения Шредингера

Основная теорема вариационного метода. Условие минимума энергии. Общая идея вариационного метода. Вариационный метод Ритца (линейный вариационный метод). Вековое уравнение.

Основная идея теории возмущений. Невозмущенная система, возмущение, поправки. Вывод уравнений для нахождения поправок первого и второго порядков. Определение поправок первого порядка к энергии и волновой функции в отсутствие вырождения. Определение поправок первого порядка к энергии при наличии вырождения. Снятие вырождения.

#### 4. Молекулярные системы. Разделение движения электронов и ядер.

Адиабатическое приближение и приближение Борна–Оппенгеймера. Принцип Франка–Кондона.

#### 5. Теория направленной валентной связи.

Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону. Постановка задачи. Невозмущенная система, оператор возмущения. Вид волновой функции с учетом принципа тождественности частиц. Вековое уравнение, физический смысл входящих в него интегралов. Симметричная и антисимметричная пространственные волновые функции, зависимость энергии соответствующих состояний от расстояния между ядрами. Учет спиновой составляющей волновой функции. Синглетное и триплетное состояния молекулы водорода.

Обобщение теории Гайтлера–Лондона. Симметрия волновой функции. Принцип Паули. Антисимметризованное произведение, определитель Слейтера. Метод локализованных электронных пар. Определение направленных валентностей по критерию максимума перекрытия. Концепция гибридизации. Канонические структуры и концепция резонанса.

#### 6. Метод молекулярных орбиталей

Одноэлектронное приближение. Метод самосогласованного поля. Метод Хартри–Фока. Одноэлектронные энергии, теорема Купменса.

Приближения метода МО ЛКАО. Рассмотрение молекулы водорода по методу МО ЛКАО. Понятие орбитали. Энергия и вид связывающих и разрыхляющих МО. Сравнение результатов методов МО и ВС. Ионные состояния.

Электронные конфигурации и корреляционные диаграммы двухатомных молекул. Квантовые числа и молекулярные орбитали. Симметрия молекулярных термов. Связывающие и разрыхляющие МО. Электронные конфигурации гомоядерных двухатомных молекул и их ионов. Порядок связи и прочность связи.

Гетероядерные двухатомные молекулы в методе МО. Зависимость энергии взаимодействия от энергий взаимодействующих АО и полярность образующейся связи.

Метод МО Хюккеля для непредельных углеводородных систем.  $\sigma$ - $\pi$ -приближение. Электронное распределение в молекулах этилена и бутадиена. Энергия делокализации. Заряды на атомах и порядки связей. Общее решение для линейных полиенов.

Анализ результатов расчета молекул циклобутана и бензола. Ароматичность и антиароматичность. Общее решение и диаграммы Фроста для циклических полиенов. Правило Хюккеля.

Введение гетероатомов в теорию Хюккеля. Молекула формальдегида.

Связь электронного строения с реакционной способностью. Теория граничных орбиталей. Концепция жестких и мягких кислот и оснований. Путь реакции и координата реакции на поверхности потенциальной энергии. Переходное состояние. Симметрия реагентов, переходного состояния и продуктов реакции. Принцип сохранения орбитальной симметрии Вудворда – Хоффмана.

#### 7. Основы теории групп

Элементы симметрии. Группы элементов симметрии.

Точечные группы. Представление групп. Неприводимые представления. Таблицы характеров. Формулы приведения. Операторы проектирования.

Симметрия и матричные элементы. Прямое произведение.

#### 8. Общая характеристика методов исследования вещества

Атомно-молекулярная теория строения вещества. Строение молекул. Длины связей, валентные и торсионные углы. Потенциальные кривые и потенциальные поверхности. Энергия диссоциации двухатомной молекулы – спектроскопическая и химическая. Энергия нулевых колебаний.

Дифракционные методы. Спектроскопические методы. Характеристики излучения: длина волны, частота, волновое число. Спектральные диапазоны. Заселенность возбужденных уровней. Уравнение Больцмана. Качественный вид электронно-колебательного и колебательно-вращательного спектров.

Взаимодействие света с веществом. Абсорбционная спектроскопия. Интенсивность дипольного излучения. Интеграл дипольного момента перехода. Поляризуемость молекул. Спектроскопия комбинационного рассеяния.

## 9. Вращательные спектры.

Вращательное движение молекул. Моменты инерции. Типы волчков. Вращательный спектр жесткой двухатомной молекулы. Вращательные постоянные. Определение межъядерного расстояния из вращательного спектра. Влияние изотопного замещения. Вращательный спектр симметричного волчка. Эффект Штарка. Вращательные спектры КР линейных молекул. Спиновые эффекты. Ортоводород и параводород.

## 10. Колебания молекул.

Структура уровней гармонического осциллятора. Качественный вид собственных функций. Зависимость спектра гармонического осциллятора от прочности связи и массы связанных атомов. Влияние ангармоничности. Число колебательных степеней свободы многоатомной молекулы. Симметрия нормальных колебаний и интенсивность полос ИК и КР. Принцип альтернативного запрета. Колебательные спектры, характеристические частоты, область «отпечатков пальцев».

Колебательно-вращательные спектры. Двухатомные молекулы. Линейные молекулы. Симметричные волчки.

## 11. Электронное строение молекул.

Молекулярные орбитали. Энергия МО. Симметрия МО. Построение симметризованных МО молекул  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ .

Ионизация молекул. Вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации. Принцип Франка–Кондона. Теорема Купманса. Фотоэлектронная спектроскопия. Интерпретация ФЭС молекул  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ .

Возбужденные состояния молекул. Классификация электронных переходов. Хромофоры и ауксохромы. Батохромный и гипсохромный сдвиг. Спектры электронных переходов. Интенсивность переходов и правила отбора. Электронный, спиновый и франк-кондоновский факторы. Вибронные переходы. Люминесценция.

## 12. Магнитные свойства молекул.

Эффект Зеемана. Угловой и спиновый момент. Магнитный момент. Магнетон Бора. Ларморова прецессия. Магниторезонансная спектроскопия: ЭПР и ЯМР.

Электронное строение комплексов переходных металлов. Теория кристаллического поля. Комплексы сильного и слабого поля. Магнитные свойства КПП. Спектрохимический ряд. Теория поля лигандов. Спектры электронных переходов. Теорема Яна–Теллера, проявления эффекта Яна–Теллера в КПП.

## 13. Межмолекулярные взаимодействия.

Энергия ковалентного взаимодействия. Потенциал Леннард-Джонса.

Кулоновское взаимодействие заряженных частиц. Ионные кристаллы. Энергия решетки. Постоянная Маделунга. Электростатическая свободная энергия иона по Борну, энергия сольватации иона. Зависимость растворимости ионов от полярности среды. Борновская энергия диполя.

Ион-дипольное взаимодействие. Диполь-дипольное взаимодействие. Усреднение по вращениям: энергия Кеезома. Взаимодействия, связанные с поляризуемостью.

Дисперсионные силы. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

Силы отталкивания. Ван-дер-Ваальсовы радиусы. Плотная упаковка, и температура плавления.

Строение жидкостей. Функция распределения. Водородные связи. Структура жидкой воды, «память» воды.

#### 14. Электронное строение твердых тел.

Модель свободных электронов: сплошной спектр, плотность состояний, уровень Ферми. Зоны в кристалле: функции Блоха, зона Бриллюэна. Проводники, полупроводники и диэлектрики.

Одномерные системы. Зона Бриллюэна для полиена. Зонная структура цианоплатинов, проводимость, плотность состояний.

Зонная структура поверхности. Адсорбция CO на поверхности металла. Взаимодействие МО с зоной. Активационный барьер хемосорбции. Диссоциативная адсорбция.

#### 4.3.1. Перечень семинарских, практических занятий и лабораторных работ

п/п	№ раздела и темы дисциплины	Наименование семинаров, практических и лабораторных работ	Трудо-емкость (час.)	Из них практическая подготовка	Оценочные средства	Формируемые компетенции
1	2	3	4	5	6	7
1.	1	Математический аппарат и основные положения квантовой механики	2	2	ПР-1, собеседов	ОПК-1.1 ОПК-4.3
2.	3	Точные решения для простейших систем	2	2	ПР-2, собеседов	ОПК-1.2 ОПК-3.1
3.	4	Приближенные методы решения уравнения Шредингера	2	2	ПР-3, собеседов	ОПК-3.1
4.	5	Образование химической связи в молекуле водорода	2	2	ПР-4, собеседов	ОПК-3.1
5.	6	Электронное строение линейных и циклических полиенов	2	2	собеседов	ОПК-4.3
6.	6	Точечные группы симметрии	2	2	Тест	ОПК-4.3
7.	7,8	Симметрия и молекулярная спектроскопия.	2		собеседов	ОПК-3.2 ОПК-4.3
8.	7,9	Межмолекулярные взаимодействия.	2	2	ПР-5 собеседов	ОПК-4.3
9.	10	Зонная теория твердых тел	2	2	собеседов	ОПК-3.1 ОПК-4.3

#### 4.3.2. Перечень тем (вопросов), выносимых на самостоятельное изучение самостоятельной работы студентов

№ пп/п	Тема	Задание	Формируемая компетенция	ИДК
1	1, 2	Проработка контрольных вопросов собеседования № 1 (см. вопросы текущего контроля).	ОПК-1 ОПК-4	ОПК-1.1 ОПК-4.3
2	3	Проработка контрольных вопросов собеседования № 2	ОПК-1 ОПК-4	ОПК-1.1 ОПК-4.3
3	4	Проработка контрольных вопросов собеседования № 3	ОПК-1 ОПК-4	ОПК-1.2 ОПК-4.3
4	5	Проработка контрольных вопросов собеседования № 4	ОПК-1 ОПК-4	ОПК-1.2 ОПК-4.3
5	6	Проработка контрольных вопросов собеседования № 5	ОПК-3 ОПК-4	ОПК-3.1 ОПК-4.3
6	6	Проработка контрольных вопросов собеседования № 6	ОПК-3 ОПК-4	ОПК-3.1 ОПК-4.3
7	7,8	Проработка контрольных вопросов собеседования № 7	ОПК-4	ОПК-4.3
8	7,9	Проработка контрольных вопросов собеседования № 8	ОПК-4	ОПК-4.3
9	7-9	Проработка контрольных вопросов собеседования № 9	ОПК-4	ОПК-4.3
10	10	Подготовка к коллоквиуму	ОПК-3 ОПК-4	ОПК-3.1 ОПК-4.3

#### 4.4. Методические указания по организации самостоятельной работы студентов

Самостоятельная работа студентов, связанная с закреплением теоретического материала в виде подготовки к собеседованиям коллоквиумам, проводится во внеаудиторное время.

В ходе подготовки рекомендуется:

- Повторить лекционный материал по демонстрационным слайдам. Этот демонстрационный материал представлен в ЭИОС ИГУ.
- При необходимости обратиться к рекомендованной учебной литературе.
- Проработать контрольные вопросы по собеседованиям (представлены в ЭИОС ИГУ)
- При необходимости обратиться за консультацией к преподавателю.

#### 4.4. Примерная тематика курсовых работ (проектов) (при наличии)

Выполнение курсовых работ не планируется

## **V. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **а) основная литература**

1. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Учеб. пособие. / В.Г.Цирельсон.–М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.– 495 с. Режим доступа ЭБС издательства «Лань».
2. Мелешина А.М. Курс квантовой механики для химиков / А.М. Мелешина.–М.: Высшая школа, 1980.– 215 с.
3. Грибов Л. А., Муштакова С. П. Квантовая химия.– М.: Гардарика, 1999.– 390 с.
4. Практикум по физической химии. Физические методы исследования : учеб. пособие / под ред.: М. Я. Мельникова, Е. П. Агеева, В. В. Лунина. - М. : Академия, 2014. - 526 с.
5. Калашников, Н. П. Практикум по решению задач по общему курсу физики. Основы квантовой физики. Строение вещества. Атомная и ядерная физика / Н. П. Калашников. - Москва : Лань", 2014. - Режим доступа: ЭБС "Издательство "Лань".

### **б) дополнительная литература**

6. Трофимов А.Б. Введение в квантовую химию: учеб. пособие / А.Б. Трофимов.– Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013.– 192 с.
7. Пентин, Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии : учеб. пособие / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. - М. : Мир : Бином. Лаборатория знаний, 2008. - 398 с.
8. Харгиттаи И. Симметрия глазами химика : Пер. с англ. / И. Харгиттаи, М. Харгиттаи.– М.: Мир, 1989.– 496 с.
9. Камышов, В. М. Строение вещества [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. М. Камышов, Е. Г. Мирошникова, В. П. Татауров. - 3-е изд., стер. - Электрон. текстовые дан. - [Б. м.] : Лань, 2018. - 236 с. - Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/105983>. - ЭБС "Лань". - неогранич. доступ. - ISBN 978-5-8114-2313-2 : Б. ц.



### **в) периодические издания (при необходимости)**

### **г) список авторских методических разработок: (**

10. Кобычев В.Б. Квантовая механика для химиков. Конспекты лекций. Часть I. / В. Б. Кобычев, А. Б. Трофимов, Н. М. Витковская,– Иркутск: Издательство ООО «Издательство «Аспринт», 2015. – 120 с.
11. Кобычев В.Б. Квантовая механика для химиков. Конспекты лекций. Часть II. / В. Б. Кобычев, А. Б. Трофимов, Н. М. Витковская,– Иркутск: Издательство ООО «Издательство «Аспринт», 2018. – 124 с.
12. Кобычев В.Б. Квантовая механика для химиков. Конспекты лекций. Часть III. / В. Б. Кобычев, А. Б. Трофимов, Н. М. Витковская,– Иркутск: Аспринт, 2022. – 170 с.
13. Витковская Н.М. Основы теории групп и ее химические приложения: учеб. пособие / Н.М. Витковская, В.Б. Кобычев.– Иркутск: Аспринт, 2014. – 107 с.

#### **д) базы данных, информационно-справочные и поисковые системы**

14. <http://www.qchem.ru/lectures/>

Курс лекций по квантовой механике и квантовой химии, подготовленный д.х.н., проф. С.Л. Хурсаном (БашГУ)

15. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/borschevskii/1part.pdf>

А.Я. Борщевский Структура атомных частиц. Водородоподобные атомы.

16. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/borschevskii/2part.pdf>

А.Я. Борщевский Структура атомных частиц. Многоэлектронные атомы.

17. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kovba-pupyshev/welcome.html>

В.М.Ковба, В.И.Пупышев Двухатомные молекулы: спектры и молекулярные постоянные.

18. <http://symmetry.otterbein.edu/index.html>

Англоязычный обучающий ресурс, позволяющий освоить технику определения точечной группы симметрии молекул, в том числе для достаточно сложных систем.

### **VI. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

#### **6.1. Учебно-лабораторное оборудование:**

Помещения для проведения лекционных и практических занятий, укомплектованные необходимым оборудованием, а именно:

- аудитории, оснащенные мультимедийными средствами, для проведения аудиторных и практических занятий ауд. 5, 402, 426 оборудованы мультимедийными проекторами (InFocus IN 105 (3D Ready), настенными экранами, ноутбуками Samsung NP 300T5A-A0FRU.
- компьютерный класс химического факультета (ауд. 209) оборудован 12 ПК с установленным пакетом MS Office. Имеется локальная сеть.

#### **6.2. Программное обеспечение:**

##### **Лицензируемое ПО:**

- MS Excel в составе MS Office - 2016

##### **Свободно распространяемые программы:**

- Firefly – программа неэмпирических расчетов [Alex A. Granovsky, Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)];
- Molecular Modeling and Simulation Kit (MaSK) для визуализации результатов расчетов Firefly, наглядного представления строения молекул и вида МО.

#### **6.3. Технические и электронные средства:**

Все читаемые лекции сопровождаются презентациями, доступными для студентов в системе ЭИОС ИГУ.

При подготовке иллюстративного материала использованы перечисленные выше программные средства – MS Office, Firefly, MASK.

### **VII. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

В процессе изучения дисциплины используются как традиционные, так и



инновационные технологии, активные и интерактивные методы и формы обучения. При прохождении дисциплины «Квантовая химия с элементами строения вещества» предусмотрены:

1) лекции с применением

- а) технологий объяснительно-иллюстративных объяснений.
- б) объяснительно-иллюстративного метода с элементами проблемного изложения;
- в) разбора конкретных ситуаций.

2) практические занятия, во время которых студентами закрепляются навыки решения элементарных задач квантовой механики, имеющих химическое приложения, обсуждаются особенности их решений, качественное поведение микросистем при изменении их параметров. Во время сдачи коллоквиумов обсуждаются вопросы лекций, проводится решение типовых и ситуационных задач;

3) самостоятельная работа студентов, включающая подготовку к практическим занятиям в форме изучения теоретического материала лекций и анализа типовых решений с использованием средств табличного процессора EXCEL, подготовку к текущему контролю успеваемости;

4) консультирование студентов по изучаемым теоретическим и практическим вопросам.

К активным формам обучения относятся:

- Контрольные вопросы и мини-дискуссии в ходе изложения лекционного материала. Такие «спонтанные» обсуждения (на самом деле, конечно же, планируемые) способствуют построению связей между различными частями читаемого курса и формированию целостной картины курса в целом.
- Групповое обсуждение сложных вопросов курса и типичных ошибок при выполнении проверочных работ.

#### Наименование тем занятий с использованием активных форм обучения:

	Тема занятия	Вид занятия	Форма / Методы интерактивного обучения	Кол-во часов
1	Математический аппарат и основные положения квантовой механики.	практич.	собеседование / групповая дискуссия	1
2	Точные решения для простейших систем	практич	собеседование / групповая дискуссия	1
3	Приближенные методы решения уравнения Шредингера	практич	собеседование / групповая дискуссия	1
	Молекулярные системы. Разделение электронного и ядерного движений	практич	собеседование / групповая дискуссия	1
	Теория направленной валентной связи	практич	собеседование / групповая дискуссия	1
	Метод молекулярных орбиталей	практич	собеседование / групповая дискуссия	1
	Молекулярная спектроскопия	практич	собеседование / групповая дискуссия	2
	Теория симметрии	практич	Тестирование	1
	Межмолекулярные	практич	собеседование /	1

	взаимодействия, конденсированная фаза		групповая дискуссия	
Итого часов				10

### VIII. ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

**Материалы для проведения текущего и промежуточного контроля знаний студентов:**

№ п\п	Вид контроля	Контролируемые темы (разделы)	Компетенции, компоненты которых контролируются
	Выполнение письменной проверочной работы (ПР), собеседование	Постулаты и математический аппарат квантовой механики	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Выполнение ПР, собеседование	Точные решения для простейших систем	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Выполнение ПР, собеседование	Приближенные методы решения уравнения Шредингера	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Выполнение ПР, собеседование	Теория направленной валентной связи	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Выполнение ПР, собеседование	Метод молекулярных орбиталей	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Тестирование	Теория симметрии	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Собеседование	Молекулярная спектроскопия	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Собеседование	Спектроскопия магнитного резонанса	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Собеседование	Межмолекулярные взаимодействия, конденсированная фаза	ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4
	Экзамен		ОПК-1, ОПК-3, ОПК-4

## Демонстрационный вариант ПР № 5

1. Оцените энергию сольватации NaCl по Борну в воде ( $\epsilon = 78,5$ ) и ацетоне ( $\epsilon = 21$ ). Примите ионные радиусы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  равными 0.095 и 0.181 нм.
2. На каком расстоянии энергия взаимодействия катиона натрия (ионный радиус 0.95 Å) с водой (ван-дер-Ваальсов радиус 1.40 Å, дипольный момент 1,85 Д) при комнатной температуре (300 К) сравняется с  $kT$ ? А в водном растворе?
3. Оцените энергию взаимодействия метана (поляризуемость  $\alpha = 2,6 \cdot 4\pi\epsilon_0 \text{ Å}^3$ ) с катионом  $\text{Na}^+$  на расстоянии 4 Å в единицах  $kT$ .
4. Выполняется ли правило Трутона для бензола? Для фенола? Чем объяснить сильное отклонение в случае фенола?
5. Удельная теплота плавления твердого аргона составляет 29,48 кДж/кг, а удельная теплота кипения – 163,5 кДж/кг. На основании правила Трутона оцените температуру кипения жидкого аргона. Сравните с экспериментальной оценкой (найдите сами).
6. Рассчитайте энергию взаимодействия (в ккал/моль) ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  на расстоянии ионных радиусов (2,76 Å) в вакууме, бензоле ( $\epsilon = 2,3$ ) этаноле ( $\epsilon = 24,3$ ), воде ( $\epsilon = 78,5$ ).

## Вопросы для собеседования № 1

**Тема 2.** 1. Математический аппарат и основные положения квантовой механики

1. Будет ли функция  $c_1 \sin ax + c_2 \cos ax$  собственной функцией оператора  $\frac{d^2}{dx^2}$ ?
2. Линеен ли оператор  $\mathcal{A}f(x) = f^2(x)$ ?
3. Вычислите  $\sum_{n=1}^5 a_n \delta_{3n}$ . Запишите общее решение для  $\sum_k a_k \delta_{mk} =$
4. Покажите, что если оператор  $\mathcal{A}$  эрмитов, то собственные значения оператора  $\mathcal{A}^2$  неотрицательны.
5. Постулат 1 вводит способ описания квантовой системы.
  - Дайте формулировку первого постулата.
  - Что описывает волновая функция  $\psi(x,y,z,t)$  для одной частицы?
  - Почему необходимо, чтобы  $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ ?
6. Постулат 2 связан с изменением волновой функции от времени. Сформулируйте его.
7. Постулат 3 определяет способ описания наблюдаемых в квантовой механике величин.
  - Дайте формулировку третьего постулата.
  - Как определяется оператор координаты?
  - Как определяется оператор  $x$ -составляющей импульса?
  - Почему эти операторы должны быть самосопряженными?
8. Постулат 4 определяет возможные значения, получаемые при измерении физической величины  $F$ . Сформулируйте его.
9. Постулат 5 определяет среднее значение величины  $F$  для системы, находящейся в состоянии  $\psi$ .
  - Чему равно это среднее значение для произвольной функции  $\psi$ ?
  - Чему равно это среднее значение для функции  $\psi$ , являющейся собственной функцией оператора физической величины  $F$ ?
  - Сформулируйте теоремы, связывающую коммутацию операторов физических величин  $A$  и  $B$  и наборы соответствующих этим операторам собственных функций.
  - Как связан пятый постулат с соотношением неопределенностей Гейзенберга?

## Вопросы для собеседования № 2

### Тема 2. Точные решения для простейших систем

1. Запишите уравнение Шредингера для трехмерного потенциального ящика. Разделите переменные. Запишите три независимых уравнения. Почему  $E = E_x + E_y + E_z$ ?
2. Перепишите уравнение для  $X(x)$  в виде уравнения на собственные значения. Покажите, что функция  $X(x) = c_1 \sin bx + c_2 \cos bx$  является собственной функцией этого уравнения. Что будет собственным значением этого уравнения? Какие значения могут принимать  $c_1$ ,  $c_2$  и  $b$ ? Какие значения может принимать энергия  $E_x$ ? Может ли быть  $E_x = 0$ ?
3. Какое значение принимает  $X(x)$  вне потенциальной ямы? на стенках потенциальной ямы? Почему? Какие значения могут принимать при этих ограничениях  $c_1$ ,  $c_2$  и  $b$ ? Какие значения может принимать энергия  $E_x$ ? Может ли частица в потенциальной яме находиться в покое?
4. С использованием EXCEL
  - Найдите разность энергий второго и третьего энергетических уровней потенциальной ямы ширины  $A$ .
  - Проанализируйте, как меняется расстояние между уровнями по мере роста  $n$ . Как меняется расстояние между уровнями с увеличением ширины ямы? Что будет при увеличении ширины ямы до макроскопических размеров?
  - Как меняется энергия основного состояния при уменьшении ширины ямы? Как это связано с соотношением неопределенностей Гейзенберга?
  - Постройте графики  $X(x)$  и  $X^2(x)$  для  $n = 1, 2, 3$ .
  - Для квадратного ( $a = b$ ) двумерного потенциального ящика постройте вырожденные волновые функции для  $n_x = 1, n_y = 2$  и  $n_x = 2, n_y = 1$ .
5. Для потенциального ящика, имеющего форму куба, найдите кратность вырождения при совпадении двух квантовых чисел. Какова максимальная кратность вырождения?
6. Что такое водородоподобный атом? Запишите для водородоподобного атома уравнение Шредингера, включающее движение электронов и ядер. Почему необходимо исключить движение ядра? Как это можно сделать?
7. Запишите электронное уравнение Шредингера в декартовых координатах. Какие трудности возникают при его решении?
8. Что такое сферические координаты? Каковы пределы их изменения? Запишите уравнение Шредингера в сферических координатах и разделите переменные.
9. Решите уравнение для  $\Phi(\varphi)$ . Покажите, что это уравнение имеет дискретный спектр. Какие значения может принимать  $m_l$ ?
10. Какие значения может принимать квантовое число  $l$ ? Какие значения при заданном  $l$  может принимать  $m_l$ ? Как обозначаются атомные функции с  $l = 2$ ?
11. Постройте сечение гармоники  $Y_{1,0}$  для  $\varphi = 0$ . Как выглядит в пространстве  $Y_{1,0}^2$ ? Как выглядит  $Y_{1,1}^2$ ? Получите **вещественные** гармоники из  $Y_{1,1}$  и  $Y_{1,-1}$ .
12. С использованием EXCEL
  - Постройте графики  $R_{10}$  и  $R_{10}^2$ . Можно ли по этим графикам предсказать размер атома водорода?
  - Как определяется вероятность  $Q_{nl}(r)$  обнаружить электрон на поверхности сферы радиуса  $r$ ? Постройте вид  $Q_{10}$  и  $Q_{20}$ .
  - Сколько узлов содержит  $R_{nl}$ ? Приведите на одном графике вид  $R_{30}$ ,  $R_{31}$ ,  $R_{32}$  и  $R_{33}$ . Одинаково ли положение главных максимумов функций  $Q_{30}$ ,  $Q_{31}$ ,  $Q_{32}$  и  $Q_{33}$ ?

13. Дайте интерпретацию формуле Бальмера для спектра водорода:  $\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ .  
 $R$  – постоянная Ридберга,  $\lambda$  – длина волны, а что такое  $2^2$ ? Какие значения может принимать  $n$ ?
14. Энергия основного состояния атома водорода равна 13,6 эВ. Рассчитайте энергию основного состояния катиона  $\text{He}^+$ .

### Вопросы для собеседования № 3

#### Тема 3. Приближенные методы решения уравнения Шредингера.

- Метод теории возмущений. Основная идея теории возмущений.
  - Что такое невозмущенная система? В каком виде записывается оператор Гамильтона возмущенной системы? Каково условие применимости теории возмущений?
  - В каком виде записываются волновые функции возмущенной системы?
  - В каком виде записываются значения энергий возмущенной системы?
- Получите уравнения для нахождения поправок первого и второго порядков.
- Предполагая, что все энергетические уровни невозмущенной системы невырождены,
  - Выведите выражение для поправки первого порядка к энергии. Нужно ли знать поправки к волновой функции для определения поправки первого порядка к энергии?
  - Определите поправку первого порядка к волновой функции. Почему эти выражения неприменимы в случае вырожденной невозмущенной системы?
- Пусть теперь  $k$ -й уровень невозмущенной системы  $n$ -кратно вырожден.
  - Выведите уравнения для нахождения поправки первого порядка к энергии. Сколько всего будет таких уравнений?
  - Запишите вековой определитель для трехкратно вырожденной системы.
  - Что означает утверждение: «под действием возмущения вырождение снимается»?
- Вариационный метод. Что такое функция, оператор, и функционал?
- Сформулируйте (с использованием понятия функционала и без него) основную теорему вариационного метода.
- Докажите эту теорему.
- В каком случае может оказаться, что величина  $E = \int \psi \hat{H} \psi d\tau = E_0$ ?
- Изложите основную идею вариационного метода, не прибегая (пока) к явному заданию вида пробной функции. Рассмотрите два варианта:
  - Мы имеем на выбор несколько пробных функций. Как выбрать среди них наилучшую? Что будет, если среди этих функций окажется и точная собственная функция?
  - Мы предполагаем, что наша функция имеет первоначально заданный вид  $\psi = c_1 e^{\alpha_1 r} + c_2 e^{\alpha_2 r}$ . Как убедиться, что параметры  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  выбраны наилучшим образом?
- Как строится пробная функция в вариационном методе Ритца? Что при этом полагается известным? Что нужно найти? На основании чего отыскиваются коэффициенты разложения? Получите соответствующие уравнения для общего случая бесконечного набора.
- Запишите все уравнения для разложения  $\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4$ .
- Что называется тривиальным решением полученной системы уравнений? Что такое вековой определитель?
- Проиллюстрируйте решение задачи для случая  $\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$ , полагая функции  $\phi_1$  и  $\phi_2$  ортонормированными, а интегралы  $H_{11} = H_{22}$ . Найдите выражения для энергии (сколько значений энергии будет найдено?) и соответствующих волновых функций.

#### Вопросы для собеседования № 4

**Тема 4.** Молекулярные системы. Разделение электронного и ядерного движений.

**Тема 5.** Теория направленной валентной связи

1. Запишите полное уравнение Шредингера для молекулы водорода.
2. С какой целью вводится приближение Борна-Оппенгеймера? В чем оно состоит? Запишите оператор Гамильтона для молекулы водорода с учетом этого приближения.
3. Рассмотрите молекулу  $H_2$  по теории возмущений:
  - Что рассматривается в качестве невозмущенной системы?
  - Чему равна энергия невозмущенной системы?
  - Как выглядит гамильтониан невозмущенной системы?
  - Что будет рассматриваться в качестве оператора возмущения? Что описывает каждый член оператора возмущения?
  - Что такое «принцип тождественности частиц»? Является ли этот принцип свойством только квантовых объектов?
  - Как записать волновую функцию невозмущенной системы с учетом тождественности электронов?
  - Почему следует использовать теорию возмущений с учетом наличия вырождения?
4. Запишите вековое уравнение.
5. Запишите выражения для интегралов  $S_{ij}$ .
6. Запишите кулоновский и обменный интегралы, объясните их физический смысл.
7. Запишите вековой определитель для системы  $H_2$ . Получите выражения для  $E_S$  и  $E_A$ .
8. Получите выражения для волновых функций  $\psi_S$  и  $\psi_A$ . Что означают индексы  $S$  и  $A$ ?
9. Постройте зависимость  $E_S$  и  $E_A$  от расстояния между ядрами. Как выглядит зависимость энергии от расстояния при учете только кулоновских взаимодействий?
10. Какие ограничения налагает на волновую функцию принцип Паули?
11. Почему связанное состояние молекулы может быть образовано только парой электронов с противоположными спинами?
12. Запишите полную волновую функцию основного состояния  $^1\Sigma_g^+$  молекулы  $H_2$ , используя определитель Слейтера для спиновой части.
13. Запишите волновую функцию метода ВС молекулы  $H_2$  в виде двух определителей.
14. Волновая функция вида  $\Phi_0 = c_0 \left\{ \left| 1s_A \overline{1s_B} \right| - \left| \overline{1s_A} 1s_B \right| \right\}$  недооценивает вклад ионных структур. Как записать волновую функцию, учитывающую ионные вклады? Как определить вклад каждой структуры в волновую функцию молекулы  $H_2$ ?
15. Запишите волновую функцию метода ВС для молекулы  $HF$  с представлением всех детерминантов в виде  $\left| 1s_F \overline{1s_F} \right|$ . Какова размерность этих детерминантов?
16. Сколько детерминантов потребуется для описания молекулы  $:C=O$ ? молекулы  $HCN$ ?

#### Вопросы для собеседования № 5

**Тема 6.** Одноэлектронное приближение. Основы метода МО.

1. Запишите электронное уравнение Шредингера для атома гелия. Какие члены этого уравнения зависят от координат обоих электронов?
2. С какой целью вводится одноэлектронное приближение? Запишите набор одноэлектронных уравнений для атома гелия.
3. В каком виде записывается полная волновая функция метода Хартри? Чему равна энергия многоэлектронной системы по Хартри? Как они запишутся для атома гелия?
4. Метод самосогласованного поля: проблема записи уравнений Хартри и способ решения.

5. В каком виде из одноэлектронных орбиталей строится полная волновая функция, соответствующая принципу Паули?
6. Запишите определитель Слейтера для атома лития в состоянии  $1s^2 2s^1$ .
7. Перечислите приближения метода МО ЛКАО.
8. Рассмотрите молекулу  $H_2$  по методу МО ЛКАО:
  - Как записываются одноэлектронные МО?
  - Запишите полную волновую функцию для основного состояния молекулы водорода.
  - Запишите набор уравнений Рутаана.
  - Найдите энергии и вид  $\sigma_g$  и  $\sigma_u^*$  МО. Что означают символы  $g$  и  $u$ ?
9. Сравните полную волновую функцию метода МО для основного состояния молекулы водорода с функцией, полученной в методе ВС. В чем различие полученных функций?
10. Постройте схему МО для молекулы  $He_2$ . Почему такая молекула неустойчива? Будет ли устойчив ион  $He_2^+$ ?
11. Постройте схему МО молекулы  $N_2$ . Каков порядок связи в этой молекуле? Как изменится длина связи при переходе от  $N_2$  к  $N_2^+$ ?
12. Постройте схему МО молекулы  $O_2$ . Почему молекула кислорода парамагнитна? Каков порядок связи в этой молекуле? Как изменится длина связи при переходе от  $O_2$  к  $O_2^+$ ?
13. Известно, что энергия связи уменьшается в ряду  $N_2 > O_2 > F_2$  (225, 118 и 37 ккал/моль, соответственно). Объясните эту закономерность.
14. Постройте схему МО молекулы  $LiH$  ( $PI_{Li} = 5,4$  эВ;  $PI_H = 13,6$  эВ). Как распределена в этой молекуле электронная плотность?
15. Постройте схему МО молекулы  $HF$  ( $PI_F = 17,4$  эВ). Как распределена в этой молекуле электронная плотность?
16. Какая из молекул более полярна:  $LiF$  или  $HF$ ? Почему?
17. Какие приближения использует метод МО ЛКАО Хюккеля?
18. Рассчитайте молекулу этилена по методу Хюккеля. Чему равна полная энергия  $\pi$ -системы? Чему равна энергия  $\pi$ -связи? Какова энергия  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода?
19. Рассчитайте энергию молекулы бутадиена по методу Хюккеля. Какого значения полной энергии  $\pi$ -системы можно было ожидать для системы из двух изолированных  $\pi$ -связей? Какова энергия  $\pi$ -системы для двух сопряженных  $\pi$ -связей?
20. Как в методе Хюккеля определяется величина заряда на атоме? Как в методе Хюккеля определяется величина порядка связи? Рассчитайте порядки связей в молекуле бутадиена. Почему порядок связи  $C_2-C_3$  отличен от нуля? Как согласуется этот результат с экспериментальными данными о длинах связей в молекуле бутадиена?
21. Как в методе Хюккеля определяется индекс свободной валентности? Рассчитайте индексы свободной валентности для углеродных атомов бутадиена. Как полученный результат согласуется с данными о протекании реакции бромирования бутадиена?
22. Найдите общее решение для энергии линейных полиенов. Как представить полученное решение графически? Рассчитайте энергию делокализации в молекуле октатетраена  $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$ .
23. Рассчитайте энергетические уровни молекулы бензола. Чему равна энергия делокализации в этой молекуле?
24. Рассчитайте энергетические уровни молекулы циклобутадиена. Чему равна энергия делокализации в этой молекуле?
25. Используя диаграммы Фроста для циклических полиенов объясните правило ароматичности Хюккеля.
26. Как рассматриваются гетероатомы в методе Хюккеля? Как видоизменяются диагональные элементы? Как видоизменяются внедиагональные элементы? Рассчитайте энергию молекулы формальдегида по методу Хюккеля. Сравните энергию  $\pi$ -связей в этилене и формальдегиде.

## Вопросы для собеседования № 6

**Тема 8.** Общая характеристика методов исследования вещества.

**Тема 9.** Вращательная спектроскопия.

**Тема 10.** Колебания молекул.

**Тема 11.** Электронное строение молекул.

1. Строение молекул. Длины связей, валентные и торсионные углы. Охарактеризуйте торсионные углы C1-C-C-C1 для устойчивых конформаций 1,2-дихлорэтана.
2. Приближение Борна-Оппенгеймера. Потенциальные кривые. Спектроскопическая энергия диссоциации двухатомной молекулы. Химическая энергия диссоциации двухатомной молекулы. Энергия нулевых колебаний.
3. Дифракционные методы. Почему молекулу невозможно исследовать под микроскопом? Что исследуют с применением рентгеноструктурного анализа? Какие экспериментальные и теоретические сложности при этом возникают?
4. Каковы преимущества газовой электронографии? Какой длине волны соответствует энергия электрона, разгоняемого при разности потенциалов 10000 эВ? 50000 эВ?
5. Каковы преимущества нейтронографии? Что препятствует повсеместному применению этого метода?
6. Спектроскопические методы. Что отличает спектроскопические методы от дифракционных?
7. Характеристики излучения: длина волны, частота, волновое число. Спектральные диапазоны.
8. Заселенность возбужденных уровней. Уравнение Больцмана. Качественный вид электронно-колебательного и колебательно-вращательного спектров. Почему для колебательно-вращательных спектров характерно наличие двух ветвей, а для электронно-колебательных – только одной?
9. Интенсивность дипольного излучения. Интеграл дипольного момента перехода. Дипольный момент молекулы. Дипольный момент и симметрия.
10. Поляризуемость молекул. Тензор поляризуемости, эллипсоид поляризуемости. Спектроскопия комбинационного рассеяния.
11. Чисто вращательные спектры. Вращательное движение молекул. Моменты инерции. Типы волчков. Вращательный спектр жесткой двухатомной молекулы. Вращательные постоянные. Определение межъядерного расстояния из вращательного спектра. Влияние изотопного замещения. Поправка на нежесткость молекулы.
12. Вращательный спектр симметричного волчка. Эффект Штарка.
13. Вращательные спектры КР линейных молекул. Спиновые эффекты. Ортоводород и параводород. Спектры O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.
14. Колебания молекул. Структура уровней гармонического осциллятора. Качественный вид собственных функций. Зависимость спектра гармонического осциллятора от прочности связи. Зависимость спектра гармонического осциллятора от массы связанных атомов. Влияние ангармоничности.
15. Число колебательных степеней свободы многоатомной молекулы. Нормальные координаты и матрица Гессе. Нормальные колебания молекулы воды и CO<sub>2</sub>.
16. Симметрия нормальных колебаний и интенсивность полос ИК и КР. Принцип альтернативного запрета. Колебательные спектры, характеристические частоты, область «отпечатков пальцев». Определение симметрии молекулы по данным ИК и КР спектров.
17. Колебательно-вращательные спектры. Двухатомные молекулы. Линейные молекулы. Симметричные волчки.
18. Основные приближения метода МО ЛКАО. Молекулярные орбитали. Энергия МО.
19. Симметрия МО. Построение симметризованных МО молекулы H<sub>2</sub>O. Формула приведения. Операторы проектирования.



20. Построение симметризованных МО молекулы  $\text{NH}_3$ . Какая точечная группа соответствует молекуле аммиака? Каким НП точечной группы отвечают АО атома азота? Как запишутся характеры приводимого представления для трех АО атомов водорода? На какие НП разбивается данное приводимое представление? Постройте симметризованные линейные комбинации АО атомов водорода. Выполните ортогонализацию вырожденных МО по Шмидту. Какого порядка следования МО следует ожидать, исходя из их узловой структуры?
21. Построение симметризованных МО молекулы  $\text{CH}_4$ . Какая точечная группа соответствует молекуле метана? Каким НП точечной группы отвечают АО атома углерода? Как запишутся характеры приводимого представления для четырех АО атомов водорода? На какие НП разбивается данное приводимое представление? Какова максимальная кратность вырождения уровней в молекуле метана?
22. Ионизация молекул. Вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации. Принцип Франка–Кондона. Теорема Купманса. Нарушения теоремы Купманса (релаксация, эффект Яна–Теллера).
23. Фотоэлектронная спектроскопия. Интерпретация ФЭС молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ . Объясните количество и форму наблюдаемых полос в спектрах. Ионизацией с каких МО обусловлена каждая из полос?
24. Возможные формы и взаимное расположение потенциальных кривых основного и возбужденных состояний. Несвязанные возбужденные состояния. Характеристики состояний (структура, спин, мультиплетность, время жизни).
25. Классификация состояний по энергии, по симметрии, по заполнению МО.
26. Обозначения возбужденных состояний. Классификация состояний двухатомных молекул. Классификация состояний молекулы водорода. Какой терм соответствует состоянию ( $1\sigma_g 2p\sigma_g$ ) молекулы водорода?
27. Классификация электронных переходов. Классификация Малликена. В чем отличие  $N \rightarrow Q$  переходов от  $N \rightarrow V$  переходов? Нарисуйте соответствующие потенциальные кривые, предскажите различие в форме соответствующих полос электронно-колебательного спектра.
28. Классификация Каша. Основные типы электронных переходов. К какому типу классификации Малликена относятся  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  в молекуле формальдегида?
29. Покажите, что в результате  $n \rightarrow \pi^*$  перехода в молекуле формальдегида образуется состояние  $^1A_2$ . Какое состояние образуется в результате  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода?
30. Хромофоры и ауксохромы. Батохромный и гипсохромный сдвиг.
31. Спектры электронных переходов. Интенсивность переходов и правила отбора. Электронный, спиновый и франк-кондоновский факторы. Почему в результате  $n \rightarrow \pi^*$  перехода в молекуле формальдегида образуется состояние  $^1A_2$ , а не  $^3A_2$ ?
32. Разрешенные и запрещенные  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы в молекуле бутадиена. В каком случае интеграл дипольного момента перехода отличен от нуля? Будет ли разрешен или запрещен  $n \rightarrow \pi^*$  переход в молекуле формальдегида?

### Вопросы для собеседования № 7

#### Тема 12. Магнитные свойства молекул.

1. Эффект Зеемана. Угловой и спиновый момент.
  - Выведите коммутационные отношения между операторами проекций углового момента. Покажите, что квадрат углового момента и любая его компонента могут быть измерены одновременно. Что при этом будет известно о двух других составляющих?
  - Что является собственными функциями и собственными значениями оператора проекции углового момента на  $z$ ? Что является собственными функциями и собственными значениями оператора квадрата углового момента? Какова кратность вырождения при заданном  $l$ ? Чему равна величина  $S^2$  для электрона?

2. Магнитный момент. Гиромагнитное отношение. Магнетон Бора. Ядерный магнетон, его величина для ядра  $^1\text{H}$ .
3. Ларморова прецессия. Частота ларморовой прецессии. Два подхода к измерению резонансной частоты. Сравните характерные частоты электронного и протонного резонанса. Магниторезонансная спектроскопия: ЭПР и ЯМР.
4. Спектры ЭПР.
  - Какова типичная величина расщепления энергетического уровня электрона под действием поля 0,33 Тл? Каково при этом соотношение заселенностей уровней при комнатной температуре? Почему все-таки удается наблюдать спектры ЭПР? Что такое спин-решеточная релаксация?
  - g-Фактор. Чем объяснить, во многих случаях g-фактор близок к величине 2,00232 для свободного электрона?
  - Тонкая и сверхтонкая структура спектров.
  - Чем обусловлена тонкая структура спектров ЭПР? Сколько линий будет в спектре для  $\text{Mn}^{2+}$  ( $^6\text{S}_{5/2}$ )? Для  $\text{Fe}^{2+}$  ( $^5\text{D}_2$ )?
  - Чем обусловлена СТС спектров ЭПР? Какие ядра чаще всего выступают в качестве источника СТС? Предскажите структуру сигнала анион-радикала циклооктатетраена. Каково должно быть соотношение между интенсивностями пиков?
  - Проанализируйте спектр низкого разрешения радикала  $(\text{CH}_2\text{OH})^\cdot$ . Где преимущественно локализован неспаренный электрон? На основании чего сделан такой вывод? Предскажите вид спектра  $(\text{CH}_2\text{OH})^\cdot$  при высоком разрешении. Будет ли спектр анион-радикала бугадиена представлен триплетом квинтетов или квинтетом триплетов (Вид МО бугадиена рассматривался нами неоднократно)?
5. Спектры ЯМР.
  - Химический сдвиг. Чем обусловлен химический сдвиг сигнала? Расположите в порядке возрастания х.с. относительно ТМС: бензол, циклогексан, 1,4-диоксан, ацетон, диметилсульфоксид, трихлороацетальдегид,
  - Как зависит величина х.с. от рабочей частоты? Почему для химического сдвига используются такие единицы, как м.д.?
  - Интенсивность сигнала. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность сигналов. Предскажите вид ЯМР-спектра этанола.
  - Константы спин-спинового взаимодействия, геминальные, вицинальные и дальнедействующие КССВ. В чем измеряются КССВ? Как они зависят от рабочей частоты? Применение КССВ для анализа структуры.

### Вопросы для собеседования № 8

#### Тема 13. Межмолекулярные взаимодействия.

1. Межмолекулярные взаимодействия. Потенциал Леннарда-Джонса.
2. Кулоновское взаимодействие заряженных частиц. Ионные кристаллы. Энергия решетки. Постоянная Маделунга.
3. Электростатическая свободная энергия иона по Борну, энергия сольватации иона. Зависимость растворимости ионов от полярности среды. Борновская энергия диполя.
4. Ион-дипольное взаимодействие. Диполь-дипольное взаимодействие. Усреднение по вращениям: энергия Кеззома.
5. Межмолекулярные взаимодействия, связанные с поляризуемостью.
6. Дисперсионные силы. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

7. Межмолекулярные взаимодействия: силы отталкивания. Ван-дер-Ваальсовы радиусы. Плотная упаковка, и температура плавления.
8. Строение жидкостей. Функция распределения. Водородные связи. Структура жидкой воды, «память» воды.

### Вопросы для собеседования № 9

#### Тема 14. Электронное строение твердых тел и поверхностей.

##### 1. Модель свободных электронов

Сплошной спектр электронного газа, плотность состояний, уровень Ферми. Зоны в кристалле: функции Блоха, зона Бриллюэна, запрещенная зона. Проводники, полупроводники и диэлектрики.

##### 2. Одномерные системы.

Энергетические уровни циклического полиена, диаграммы Фроста. Зона Бриллюэна для полиена. Функции Блоха, число узлов  $k$ -и функции.

##### 3. Зонная структура цианоплатинатов.

Постройте схему энергетических уровней валентных  $5d$ - и вакантных  $6p$ -АО изолированного плоскокватратного комплекса  $[\text{PtL}_4]^{2-}$ . Постройте зонную структуру для заслоненной стопки  $[\text{PtL}_4]^{2-}$ . Рассмотрите узловую структуру функций Блоха при  $k = 0$  для  $d(z^2)$  и  $p_z$  орбиталей. Почему при переходе к  $k = \pi/a$  энергия  $d$  повышается, а энергия  $p_x$  понижается? Почему  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  образуют более широкую зону, чем  $d_{xy}$ ? Чем объяснить возникновение проводимости стопок  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  при окислении?

##### 4. Приведенные зоны. Пайерлсовское искажение в одномерной цепочке. Заслоненные и шахматные стопки $[\text{PtL}_4]^{2-}$ .

##### 5. Зонная структура поверхности.

Особые точки зон поверхности ( $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$ ). Построение зонной структуры поверхности. Адсорбция  $\text{CO}$  на поверхности металла. Взаимодействие  $\text{MO}$  с зоной: сходство и различие с взаимодействием  $\text{ВЗМО}$ – $\text{НВМО}$ . Активационный барьер хемосорбции. Диссоциативная адсорбция.

### Примерный перечень вопросов и заданий к экзамену

#### Вопросы:

1. Регулярные функции. Комплексно сопряженные функции. Нормированные функции. Ортогональные функции.
2. Операторы. Сумма операторов. Произведение операторов. Обратный оператор. Коммутатор.
3. Линейные операторы. Собственные функции и собственные значения линейного оператора. Вырожденные собственные функции. Докажите, что произвольная линейная комбинация вырожденных собственных функций линейного оператора также является его собственной функцией с тем же собственным значением.
4. Самосопряженные операторы. Покажите, что оператор импульса является самосопряженным.
5. Теорема о собственных значениях самосопряженного оператора.
6. Теорема о собственных функциях самосопряженного оператора.
7. Теоремы, связывающие системы собственных функций двух операторов с коммутационными отношениями между ними.
8. Разложение функций в ряд. Представление, базис, представители. Ортогональные и нормированные базисные наборы. Условие нормировки волновой функции, разложенной

в ряд. Выражение для определения коэффициента  $c_i$  разложения функции  $\psi$  в ряд по собственным функциям  $\varphi_i$  самосопряженного оператора.


9. Представление операторов в матричной форме. Вид оператора в собственном представлении. Как будет выглядеть оператор  $\hat{B}$  в  $\hat{A}$  представлении, если  $[\hat{B}, \hat{A}] = 0$ ?
10. Получите стационарное уравнение Шредингера, исходя из уравнения Максвелла для распространения световой волны. Какое допущение при этом придется сделать?
11. Постулаты квантовой механики. Вероятностное толкование волновой функции. Почему  $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ ?
12. Постулаты квантовой механики. Способ описания наблюдаемых в квантовой механике величин. Операторы координаты, импульса, потенциальной энергии. Стационарное уравнение Шредингера.
13. Постулаты квантовой механики. Возможные значения, получаемые при измерении физической величины. Точное и среднее значение.
14. Постулаты квантовой механики. Соотношение неопределенностей как следствие постулатов. Теорема о собственных функциях коммутирующих операторов.
15. Соотношение неопределенностей Гейзенберга.
16. Частица в потенциальном ящике. Трехмерный случай: разделение переменных.
17. Частица в потенциальном ящике. Одномерная потенциальная яма. Граничные условия. Квантование энергии.
18. Частица в потенциальном ящике. Одномерная потенциальная яма, качественные результаты: Как меняется расстояние между уровнями по мере роста  $n$ ? Как меняется расстояние между уровнями с увеличением ширины ямы? Как меняется энергия основного состояния при уменьшении ширины ямы?
19. Частица в потенциальном ящике. Трехмерный случай: вырождение уровней.
20. Водородоподобный атом. Постановка задачи. Отделение переменных, связанных с движением ядер. Разделение пространственных переменных. Вид лапласиана в сферических координатах можно получить у экзаменатора.
21. Энергия и квантовые числа водородоподобных атомов. Вид волновых функций водородоподобных атомов. Различные способы представления радиальной зависимости.
22. Основная теорема вариационного метода.
23. Общая идея вариационного метода. Вариационный метод Ритца: формулировка задачи.
24. Вариационный метод Ритца: от уравнения Шредингера – к вековому уравнению.
25. Основная идея теории возмущений. Невозмущенная система, возмущение, поправки. Вывод уравнений для нахождения поправок первого и второго порядков.
26. Теория возмущений: определение поправок первого порядка к энергии в отсутствие вырождения.
27. Теория возмущений: определение поправок первого порядка к волновой функции в отсутствие вырождения.
28. Теория возмущений: определение поправок первого порядка к энергии при наличии вырождения. Снятие вырождения.
29. Уравнение Шредингера для молекулы водорода. Приближение Борна-Оппенгеймера. Электронное уравнение Шредингера для молекулы водорода.
30. Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону: постановка задачи, невозмущенная система, оператор возмущения. Вид волновой функции. Принцип тождественности частиц.
31. Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону: вековое уравнение, физический смысл входящих в него интегралов.
32. Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону: основные результаты. Симметричная и антисимметричная пространственные волновые функции, зависимость энергии соответствующих состояний от расстояния между ядрами.
33. Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону: учет спина. Принцип Паули.

34. Понятие спина. Волновая функция системы тождественных частиц. Бозоны и фермионы. Принцип Паули. Определитель Слэйтера.
35. Момент импульса. Оператор момента импульса. Оператор квадрата углового момента. Коммутационные соотношения. Почему при ненулевой величине углового момента его вектор не может быть направлен вдоль выделенной оси  $z$ ?
36. Спиновый момент электрона. Собственные функции и собственные значения  $\mathcal{S}^2$  и  $\mathcal{S}_z^2$ .
37. Матрицы Паули. Спиновые состояния системы двух электронов.
38. Метод ВС. Волновая функция молекулы водорода в методе ВС.
39. Метод ВС. Молекулы  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $BeH_2$ . Валентное состояние атома.
40. Метод ВС. Концепция гибридизации. Концепция резонанса. Канонические структуры. Правило Румера. Ионные структуры.
41. Метод Хартри: Одноэлектронное приближение, вид волновой функции, выражение для энергии. Метод самосогласованного поля.
42. Приближения метода МО ЛКАО.
43. Рассмотрение молекулы водорода по методу МО ЛКАО. Понятие орбитали. Энергия и вид связывающих и разрыхляющих МО.
44. Рассмотрение молекулы водорода: сравнение результатов методов МО и ВС.
45. Гетероядерные двухатомные молекулы в методе МО. Зависимость энергии взаимодействия от «расстояния» между взаимодействующими АО и полярность образующейся связи.
46. Введение  $\pi$ -приближения на примере молекулы этилена: разделение общей задачи на подзадачи о  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронах.
47. Основные приближения метода Хюккеля. Рассмотрение молекулы этилена по методу Хюккеля.
48. Рассмотрение молекулы бутадиена по методу Хюккеля. Энергия делокализации.
49. Рассмотрение молекулы бутадиена по методу Хюккеля. Заряды на атомах и порядки связей.
50. Рассмотрение аллильной системы  $[CH_2=CH-CH_2]$  в рамках метода Хюккеля. Несвязывающие МО. Распределение зарядов в аллильном катионе и аллильном анионе.
51. Диаграммы Фроста для линейных полиенов. Рассчитать энергию делокализации в молекуле октатетраена  $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$ . (Можно воспользоваться ПК экзаменатора)
52. Диаграммы Фроста для циклических полиенов. Ароматичность. Правило Хюккеля.
53. Рассмотрение молекулы циклобутадиена по методу Хюккеля. Антиароматичность.
54. Рассмотрение молекулы бензола по методу Хюккеля. Ароматичность.
55. Введение гетероатомов в теорию Хюккеля. Распределение электронной плотности в молекуле формальдегида  $H_2C=O$ .
56. Матричная форма уравнения Шредингера на примере молекулы бутадиена. Покажите, что матрица собственных векторов приводит хюккелевскую матрицу  $\mathbf{h}$  к диагональному виду.
57. Параметры метода Хюккеля. Введение гетероатомов. Различные способы оценки параметров  $\alpha$  и  $\beta$ . Расширенный метод Хюккеля. Полуэмпирические методы.
58. Атомно-молекулярная теория строения вещества. Строение молекул. Длины связей, валентные и торсионные углы. Потенциальные кривые и потенциальные поверхности. Энергия диссоциации двухатомной молекулы – спектроскопическая и химическая. Энергия нулевых колебаний.
59. Структура уровней гармонического осциллятора. Качественный вид собственных функций. Зависимость спектра гармонического осциллятора от прочности связи. Зависимость спектра гармонического осциллятора от массы связанных атомов. Влияние ангармоничности.
60. Общая характеристика методов исследования вещества. Дифракционные методы. Спектроскопические методы.

61. Характеристики излучения: длина волны, частота, волновое число. Спектральные диапазоны.
62. Заселенность возбужденных уровней. Уравнение Больцмана. Качественный вид электронно-колебательного и колебательно-вращательного спектров.
63. Электронное строение молекул. Молекулярные орбитали. Энергия МО. Симметрия МО. Построение симметризованных МО молекулы  $H_2O$ . Формулы приведения. Операторы проектирования.
64. Электронное строение молекул. Молекулярные орбитали. Энергия МО. Симметрия МО. Построение симметризованных МО молекулы  $NH_3$ . Формулы приведения. Операторы проектирования.
65. Электронное строение молекул. Молекулярные орбитали. Энергия МО. Симметрия МО. Построение симметризованных МО молекулы  $CH_4$ . Формулы приведения. Операторы проектирования.
66. Ионизация молекул. Вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации. Теорема Купманса. Нарушения теоремы Купманса (релаксация, эффект Яна–Теллера).
67. Фотоэлектронная спектроскопия. Принцип Франка–Кондона. Интерпретация ФЭС молекул  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ .
68. Взаимодействие света с веществом. Дипольный момент молекулы. Дипольный момент и симметрия. Интенсивность дипольного излучения.
69. Поляризуемость молекул. Тензор поляризуемости, эллипсоид поляризуемости. Спектроскопия комбинационного рассеяния.
70. Вращательное движение молекул. Моменты инерции. Типы волчков.
71. Вращательный спектр жесткой двухатомной молекулы. Вращательные постоянные. Определение межъядерного расстояния из вращательного спектра. Влияние изотопного замещения. Поправка на нежесткость молекулы.
72. Вращательные спектры КР линейных молекул. Спиновые эффекты. Ортоводород и параводород. Спектры  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ .
73. Симметрия и матричные элементы. Прямое произведение. Интеграл дипольного момента перехода.
74. Колебания молекул. Число колебательных степеней свободы многоатомной молекулы. Нормальные координаты и матрица Гессе.
75. Нормальные колебания молекулы воды. Формулы приведения. Операторы проектирования.
76. Число колебательных степеней свободы многоатомной молекулы. Нормальные колебания молекулы  $CO_2$ .
77. Симметрия нормальных колебаний и интенсивность полос ИК и КР. Определение симметрии молекулы по данным ИК и КР спектров. Принцип альтернативного запрета.
78. Колебательные спектры, характеристические частоты, область «отпечатков пальцев».
79. Колебательно-вращательные спектры. Двухатомные молекулы. Линейные молекулы. Симметричные волчки.
80. Возбужденные состояния молекул. Характеристики, классификация, обозначения. Классификация электронных переходов. Хромофоры и ауксохромы. Батохромный и гипсохромный сдвиг.
81. Спектры электронных переходов. Интенсивность переходов и правила отбора. Электронный, спиновый и франк-кондоновский факторы. Вибронные переходы.
82. Люминесценция. Принцип Франка–Кондона. Закон Стокса–Ломмеля. Правило Левшина. Фосфоресценция, диаграммы Яблонского.
83. Магнитные свойства молекул. Эффект Зеемана. Угловой и спиновый момент. Магнитный момент. Магнетон Бора. Ларморова прецессия. Магниторезонансная спектроскопия: ЭПР и ЯМР.
84. Спектры ЭПР: g-фактор. Тонкая и сверхтонкая структура спектров.

85. Спектры ЯМР. Химический сдвиг. Интенсивность сигнала. Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов. КССВ.
86. Электронное строение комплексов переходных металлов. Теория кристаллического поля. Комплексы сильного и слабого поля. Спектрохимический ряд. Магнитные свойства комплексов переходных металлов. Спектры электронных переходов.
87. Электронное строение комплексов переходных металлов. Спектрохимический ряд. Теория поля лигандов.
88. Теорема Яна–Теллера. Проявления эффекта Яна–Теллера в комплексах переходных металлов.
89. Межмолекулярные взаимодействия. Потенциал Леннард-Джонса.
90. Кулоновское взаимодействие заряженных частиц. Ионные кристаллы. Энергия решетки. Постоянная Маделунга.
91. Электростатическая свободная энергия иона по Борну, энергия сольватации иона. Зависимость растворимости ионов от полярности среды. Борновская энергия диполя.
92. Ион-дипольное взаимодействие. Диполь-дипольное взаимодействие. Усреднение по вращениям: энергия Кеезома.
93. Межмолекулярные взаимодействия, связанные с поляризуемостью.
94. Дисперсионные силы. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.
95. Межмолекулярные взаимодействия: силы отталкивания. Ван-дер-Ваальсовы радиусы. Плотная упаковка, и температура плавления.
96. Строение жидкостей. Функция распределения. Водородные связи. Структура жидкой воды, «память» воды.
97. Электронное строение твердых тел. Модель свободных электронов: сплошной спектр, плотность состояний, уровень Ферми. Зоны в кристалле: функции Блоха, зона Бриллюэна. Проводники, полупроводники и диэлектрики.
98. Электронное строение твердых тел: одномерные системы. Зона Бриллюэна для полиена. Приведенные зоны. Пайерлсовское искажение в одномерной цепочке.
99. Зонная структура цианоплатинатов, проводимость, плотность состояний. Заслоненные и шахматные стопки [PtL<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.
100. Зонная структура поверхности. Адсорбция СО на поверхности металла.
101. Взаимодействие МО с зоной. Активационный барьер хемосорбции.

**Разработчики:**

  
\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
профессор  
(занимаемая должность)

\_\_\_\_\_  
В.Б. Кобычев  
(инициалы, фамилия)

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО и учетом рекомендаций ПООП по направлению и профилю подготовки 04.03.01 – «Химия».

Программа рассмотрена на заседании кафедры физической и коллоидной химии  
«12» мая 2021 г.

Протокол № 6

Зав. кафедрой



/ А.Ф. Шмидт /

*Настоящая программа, не может быть воспроизведена ни в какой форме без предварительного письменного разрешения кафедры-разработчика программы.*