

# КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

## Учебная программа для специальности 1-31 05 01 Химия (по направлениям)

Направления специальности:

1-31 05 01-01 научно-производственная деятельность

1-31 05 01-02 научно-педагогическая деятельность

1-31 05 01-03 фармацевтическая деятельность

1-31 05 01-04 охрана окружающей среды

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Курс «Квантовая химия и строение молекул», по сути дела, является одним из разделов физической химии, который включает в себе теоретические основы других разделов химии - неорганической, аналитической и органической и, вследствие этого, был выделен как самостоятельная дисциплина.

В этом курсе можно условно выделить две родственные и тесно связанные между собой части.

В первой части этого лекционного курса, в котором рассматриваются главным образом вопросы квантовой химии, студенты знакомятся с основами квантовой теории, математическим аппаратом квантовой механики, решениями простейших квантово-механических задач. Цель этой части курса – дать студенту представление о квантово-механических подходах к теории химической связи, об основных методах расчета атомных и молекулярных систем, а также об основных областях применения квантовой химии.

Студент должен *знать* основные постулаты квантовой механики, принципы квантово-механического описания многоэлектронных систем (атомов и молекул), природу химической связи и факторы, влияющие на ее прочность, а также иметь представление о современных методах расчета энергий и структурных параметров молекул. Студент должен *уметь* решать простейшие типовые задачи на базе соответствующих разделов курса, строить диаграммы орбитальных энергий для простейших молекул и условные изображения атомных и молекулярных орбиталей, а также делать заключения о наиболее важных свойствах молекул на основе их электронного строения (распределение электронной плотности, порядок и относительная прочность связей, ароматичность и т.п.).

Во второй части настоящего курса, в которой рассматриваются преимущественно вопросы строения молекул, основное внимание обращается на зависимость свойств молекул от их электронного строения, на геометрические параметры молекул и симметрию, электрические и магнитные свойства, электронные, колебательные и вращательные состояния молекул. Цель этой части курса – дать студенту представление о взаимосвязи между электронным строением, пространственной конфигурацией и другими свойствами молекул, включая реакционную способность, а также заложить теоретическую основу спектроскопических методов изучения молекулярной структуры. Студент должен *знать* характеристики, определяющие важнейшие электрические свойства молекул (дипольный момент и поляризуемость), факторы, от которых зависит геометрическая конфигурация молекул, основные положения современных теорий, описывающих строение координационных соединений, а также иметь четкое представление о квантованных вращательных, колебательных и электронных состояниях молекул и их относительных энергиях как источниках информации о молекулярной структуре. Студент должен *уметь* рассчитывать дипольный момент и поляризуемость простейших молекул

на основании экспериментальных данных в рамках метода Дебая, предсказывать геометрию простых молекулах и определять их точечную симметрию, рассчитывать длины связей, валентные углы, энергии диссоциации и квазиупругие постоянные двухатомных молекул из вращательных и колебательных спектров, делать заключения о строении простых молекул на основе молекулярных спектров (колебательных, электронных, ядерного магнитного резонанса).

Учебный план предусматривает для данной дисциплины 268 часов, из которых 136 часов приходится на аудиторные занятия. Аудиторные занятия, в свою очередь, делятся на лекционные (70 часов), семинарские/практические (32 часа) и лабораторные занятия (34 часа). В процессе семинарских занятий прорабатываются наиболее трудные разделы читаемого курса, на практических занятиях студенты под руководством преподавателя решают задачи по соответствующим разделам курса, а на лабораторных занятиях студенты производят обработку экспериментальных результатов (производят квантово-химических расчеты, обрабатывают и интерпретируют спектры и т.д.). Все эти виды занятий примерно поровну распределяются между двумя вышеупомянутыми частями курса, которые читаются в течение двух последовательных семестров. Контроль самостоятельной работы студентов может осуществляться в виде контрольных работ, проводимых в рамках практических занятий, а также проверки домашних заданий, которые студенты получают после каждого практического/лабораторного занятия.

## ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№	Название темы	Лекции (ауд. час)	Семинар ские занятия (ауд. час)	Практич еские занятия (ауд. час)	Лаборат орные занятия (ауд. час)
1.	Квантовая химия				
1.1.	Введение	1	-	-	-
1.2.	Математический аппарат квантовой механики. Основные постулаты квантовой механики	3	-	2	-
1.3.	Модельные задачи квантовой механики	6	1	4	-
1.4.	Водородоподобный атом	2	2	2	-
1.5.	Приближенные методы решения квантовомеханических задач	2	-	-	2
1.6.	Многоэлектронные атомы	5	-	2	2
1.7.	Состояния многоэлектронных атомов и атомные спектры	2	-	2	-
1.8.	Поверхность потенциальной энергии молекул	2	-	-	-
1.9.	Двухатомные молекулы	2	-	-	4
1.10.	Расчетные методы квантовой химии	9	-	-	8
1.11.	Метод Хюккеля	3	-	2	2
1.12.	Квантовая химия и реакционная способность	3	-	-	2
2.	Строение молекул				
2.1.	Геометрическое строение молекул	2	1	1	2
2.2.	Симметрия молекул и молекулярных орбиталей	4	1	1	-
2.3.	Строение координационных соединений	4	2	1	-
2.4.	Электрические свойства молекул	4	-	2	2
3.	Основы спектроскопических методов исследования молекулярной структуры				
3.1.	Введение в молекулярную спектроскопию	2	-	-	-
3.2.	Вращательные состояния молекул и вращательные спектры	2	-	1	2
3.3.	Колебательные состояния молекул и колебательные спектры	4	-	1	3
3.4.	Электронные состояния молекул и электронные спектры	4	1	1	2
3.5.	Магнитные свойства молекул и спин-резонансная спектроскопия	4	-	2	3
	<b>Итого</b>	<b>70</b>	<b>8</b>	<b>24</b>	<b>34</b>

# **1. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

## **1.1. ВВЕДЕНИЕ**

Основные этапы развития квантовой теории. Главные тенденции развития квантовой химии как основного теоретического фундамента современной химической науки. Решение прикладных задач с использованием методов квантовой химии. Перспективы развития квантовой химии.

## **1.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ**

Основные постулаты квантовой механики. Волновые функции и их свойства. Плотность вероятности распределения частиц в пространстве.

Математический аппарат квантовой механики. Операторы физических величин и их свойства. Операторы координат, импульсов, моментов импульса, кинетической и потенциальной энергии. Оператор Гамильтона (гамильтониан). Матричное представление операторов. Собственные функции и собственные значения. Разложение по собственным функциям эрмитова оператора. Среднее значение физической величины.

Коммутационные соотношения операторов. Соотношения неопределенностей, физический смысл и простейшие оценки на их основе.

Уравнение Шредингера. Временное и стационарное уравнения Шредингера. Дискретный и непрерывный спектры.

## **1.3. МОДЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ**

Частица в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками и в трехмерном потенциальном ящике. Вырождение. Модель свободных электронов для сопряженных полиенов. Спектры сопряженных систем.

Гармонический осциллятор. Энергетические состояния и волновые функции.

Жесткий ротатор. Энергетические состояния и волновые функции.

## **1.4. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ**

Задача об атоме водорода. Разделение переменных. Атомные орбитали. Квантовые числа. Графическое представление радиальных и угловых частей. Функции радиального распределения. Энергетические состояния атома водорода. Вырождение одноэлектронных состояний как следствие симметрии центрального поля.

## **1.5. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**

Теория возмущений для стационарных состояний в отсутствие и при наличии вырождения. Применение теории возмущений для расчета энергии атома водорода в однородном электрическом поле. Вариационный принцип.

## **1.6. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ**

Системы тождественных частиц. Одноэлектронное приближение. Спин элементарных частиц. Операторы спина, их коммутационные соотношения, собственные значения, собственные функции. Магнитный момент, связанный со спином. Антисимметричность волновой функции для системы электронов (принцип Паули). Представление волновой функции системы электронов в виде определителя. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока для атомов. Орбитальные энергии и их связь с полной энергией. Теорема Купманса. Недостатки метода Хартри-Фока. Понятие об электронной корреляции. Орбитали Слэтера.

Теория момента импульса. Основные следствия коммутационных соотношений для компонент момента импульса. Сложение моментов для атомов.

Атом гелия. Синглетные и триплетные состояния.

### **1.7. СОСТОЯНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ И АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ**

Электронное строение и состояния многоэлектронных атомов. Спин-орбитальное взаимодействие. Термы состояний атомов по схеме Расселла-Саундерса.

Природа атомных спектров на примере спектров атомов щелочных и щелочноземельных элементов. Нормальный и аномальный эффекты Зеемана в атомной спектроскопии. Эффект Пашена-Бака.

### **1.8. ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ**

Уравнение Шредингера для молекул. Разделение электронного и ядерного движений. Адиабатическое приближение. Равновесная ядерная конфигурация. Поверхность потенциальной энергии. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул. Полная энергия. Энергия нулевых колебаний (ZPVE). Энергия при 0 К.

### **1.9. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ**

Электронная плотность и ее изменения при переходе от разделенных атомов к молекуле. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Вариационный метод Ритца. Понятия о кулоновском и резонансном интеграле и интеграле перекрывания. Задача о молекулярном ионе водорода. Электронное строение гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Связывающие и разрыхляющие орбитали,  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали. Несвязывающие орбитали. Корреляционные диаграммы МО для двухатомных молекул. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Полярность химической связи.

### **1.10. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Стандартные базисные наборы гауссовских функций. STO-NG, K-LMG, базисные наборы с поляризационными и диффузными функциями, базисные наборы с эффективным потенциалом. Уравнения Рутаана. Характеристика базисных наборов. Метод конфигурационного взаимодействия (CISD, CISDT, CISDTQ и full CI). Теория возмущений Меллера-Плессета (MP2, MP3, MP4). Теория функционала плотности (DFT). Полуэмпирические методы. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Характеристика полуэмпирических методов (CNDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3). Сравнительный анализ возможностей различных методов. Проблема выбора уровня теории при проведении квантовохимического исследования.

### **1.11. МЕТОД ХЮККЕЛЯ**

Метод Хюккеля для сопряженных систем. Линейные сопряженные полиены. Циклические полиены. Ароматичность и правило  $4n+2$ . Порядки связей,  $\pi$ -электронные плотности и индексы свободной валентности. Метод Хюккеля для систем с гетероатомами.

### **1.12. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Квантово-химическое описание химических реакций. Качественная теория реакционной способности органических соединений. Понятие о поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Теория граничных орбиталей Фукуи. Качественный анализ возможных механизмов химических реакций на основе общей структуры ППЭ и орбитальных представлений.

Согласованные реакции. Симметрия реагентов и продуктов реакций. Сохранение орбитальной симметрии и корреляционные правила Вудворда-Гофмана для перициклических реакций.

## **2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

### **2.1. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

Факторы, определяющие геометрическую конфигурацию ядер атомов молекулы. Пространственная изомерия. Хиральность. Конформационные равновесия.

Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) и ее ограничения. Качественный анализ геометрического строения малых многоатомных молекул на основе метода МО. Канонические и локализованные орбитали. Гибридизация атомных орбиталей и валентные углы. Диаграммы Уолша.

### **2.2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ**

Учет симметрии ядерной конфигурации при рассмотрении электронной задачи. Основные понятия точечной симметрии. Элементы и операции симметрии. Точечные группы. Неприводимые и полные представления. Таблицы характеров. Применение симметрии для классификации канонических молекулярных орбиталей.

### **2.3. СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Описание строения комплексных соединений с помощью теории кристаллического поля (ТКП). Анализ расщепления d-уровней центрального иона в электростатических полях различной симметрии. Параметры расщепления. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Анализ электронных спектров и магнитных свойств комплексов на основе ТКП. Эффекты Яна-Теллера.

Основы теории поля лигандов (ТПЛ).  $\pi$ -Связи в комплексных соединениях. Правило 18 электронов.

### **2.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ**

Электрический дипольный момент многоатомных молекул. Полярные и неполярные вещества. Дипольный момент и симметрия молекул. Парциальные дипольные моменты связей и структурных групп.

Деформация молекул во внешнем электрическом поле. Индуцированный дипольный момент и поляризуемость молекулы. Тензор поляризуемости.

Связь молекулярных постоянных – дипольного момента и поляризуемости – с макроскопическими характеристиками веществ: диэлектрической проницаемостью и показателем преломления. Уравнение Ланжевена-Дебая. Экспериментальное определение дипольных моментов и поляризуемости молекул. Молярная рефракция; уравнение Лорентца-Лоренца. Эмпирическая схема расчета молярных рефракций.

## **3. ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ**

### **3.1. ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ**

Спектроскопия как один из важнейших подходов к исследованию молекулярной структуры. Квантово-механическое описание взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Условия поглощения и правила отбора.

Полная энергия молекулы как сумма электронной, колебательной и вращательной составляющих. Относительные энергии и заселенности квантованных состояний.

### **3.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ**

Вращательные состояния молекул. Вращение и вращательные состояния двухатомной молекулы как жесткого ротатора, а также с учетом центробежного растяжения. Вращательные спектры двухатомных молекул и информация, получаемая на их основе. Вращение и вращательные состояния многоатомных молекул. Вращательные состояния и

спектр симметричного волчка. Определение межатомных расстояний и валентных углов из вращательных спектров.

### **3.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ**

Колебательные состояния молекул. Колебания двухатомных молекул в приближении гармонического осциллятора. Колебания ангармонического двухатомного осциллятора. Потенциал Морзе. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул.

Колебания многоатомных молекул. Нормальные координаты и нормальные колебания. Классификация нормальных колебаний по симметрии. Правила отбора и симметрия колебаний.

Приближение групповых колебаний. Понятие о характеристических частотах. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния. Связь между колебательными спектрами и структурой молекул.

### **3.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ**

Электронные состояния и электронные спектры молекул. Фотофизические процессы, происходящие при поглощении молекулами излучения УФ и видимой области (диаграмма Яблонского). Спектры люминесценции. Принцип Франка-Кондона и колебательная структура полос в электронных спектрах. Типы электронных переходов в молекулах и способы их обозначения. Симметрия состояний и правила отбора в электронных спектрах поглощения. Структурные и сольватационные эффекты. Комплексы с переносом заряда. Связь электронных спектров поглощения со строением молекул.

### **3.5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И СПИН-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Магнитные свойства молекул. Магнитные моменты ядер и электронов. Состояния ядер и электронов в магнитном поле. Спиновые зеемановские уровни энергии. Условия наблюдения ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Явления релаксации. Химический сдвиг, его измерение и факторы, определяющие его величину. Значение химического сдвига для получения данных о структуре молекул. Спин-спиновое взаимодействие (ССВ) и мультиплетная структура сигналов в спектрах ЯМР. Мультиплетность, константы ССВ. Спектры I порядка и спектры высших порядков. Связи между спектром и структурой молекул.

Условия наблюдения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Взаимодействие электронных и ядерных спинов. Сверхтонкая структура в спектрах ЭПР.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.
3. Гиллеспи Р., Харгиттаи И.. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992.
4. Заградник Р., Полак Р.. Квантовая химия. М.: Мир, 1979.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии в органической химии (задачник). М.: МГУ, 1977.
6. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1984.
7. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979.
9. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
10. Симкин Б.Я, Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н.. Задачи по теории строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
11. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
12. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
13. Эткинс П. Физическая химия, т. 1,2. М.: Мир, 1982.
14. Atkins P.W., Friedman R.S. Solutions Manual for Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press, 1997.
15. Levine I. N. Quantum Chemistry (5<sup>th</sup> Edition). Prentice Hall, 1999.

### Дополнительная

1. Волков А.И. Метод молекулярных орбиталей. М.: Новое знание, 2006.
2. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Мир, 1999.
3. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1,2. М.: Мир, 1981.
4. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
5. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений (задачник). М.: Высшая школа, 1984.
6. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
7. Козман У. Введение в квантовую химию, М.: Иностранная литература, 1960.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1975.
9. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. М.: Химия, 1986.
11. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, Бином, 2008.
12. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977.
13. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
14. Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э., Ивашкевич О.А. Прикладная квантовая химия: учебное пособие. Минск: БГУ, 2007.
15. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. J. Wiley & Sons, 1998.
16. Koch W. A., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2<sup>nd</sup> Edition. Wiley-VCH, 2001.
17. Rogers D.W. Computational Chemistry using the PC. J. Wiley & Sons, 2003.
18. Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications Inc., 1996.