

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет"**

Факультет естественных наук

УТВЕРЖДАЮ



Декан ФЕН НГУ, профессор

Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

Строение вещества

**Модульная программа лекционного курса, семинаров
и самостоятельной работы студентов**

Курс 3-й, V-VI семестры

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов III курса факультета естественных наук, направление «химия» (квалификация (степень) бакалавр). В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса и правила ИКИ. Кроме того, приведены примеры вариантов контрольных работ, коллоквиумов и задач, предлагаемых на экзамене за прошлые годы.

Составитель

Плюснин В.Ф., проф.

© Новосибирский государственный университет, 2014

Содержание

| | |
|---|----|
| Аннотация рабочей программы | 4 |
| 1. Цели освоения дисциплины | 6 |
| 2. Место дисциплины в структуре ООП | 6 |
| 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины | 7 |
| 4. Структура и содержание дисциплины | 9 |
| Рабочий план (по неделям семестров) | 13 |
| Осенний семестр | |
| Весенний семестр | 16 |
| Программа курса лекций | 17 |
| 5. Образовательные технологии | 22 |
| 6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины | 23 |
| Рекомендованная литература к теоретическому курсу | 24 |
| Домашние задания | 29 |
| Примеры вариантов контрольных работ | 36 |
| Примеры вариантов коллоквиумов | 38 |
| Перечень теоретических вопросов к экзамену | 43 |
| Примеры задач на экзамене | 46 |
| 7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины | 50 |
| 8. Материально-техническое обеспечение дисциплины | 53 |

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Строение вещества» относится к базовой части профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) бакалавр). Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой физической химии.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных со строением и электронными свойствами атомов и молекул, различными видами спектроскопии.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-6, ОК-14, ОК-15; профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, контрольные работы, коллоквиумы, домашние задания, консультации, два экзамена, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Прохождение студентами курса проходит с использованием системы ИКИ (индивидуального кумулятивного индекса). В течение первого семестра студенты проходят следующие контрольные точки: пишут две контрольные работы, сдают 4 коллоквиума. Кроме того, преподаватель оценивает уровень подготовки студента к каждому семинарскому занятию. Все контрольные работы оцениваются баллами, и к концу семестра каждый студент набирает некоторую сумму баллов, которая при преодолении заранее определенного барьера может привести к получению им итоговой оценки «автоматом» (от «удовлетворительно» до «отлично»). Итоговую оценку за семестр студент может получить на письменном экзамене в конце семестра, где он имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам системы ИКИ.

В течение второго семестра студенты также пишут две контрольные работы, сдают 4 коллоквиума. Преподаватель оценивает

уровень подготовки студента к каждому семинарскому занятию. Как и в первом семестре, студент может получить итоговую оценку «автоматом» (от «удовлетворительно» до «отлично»).

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр студент может получить на письменном экзамене в конце второго семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам системы ИКИ.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц. Всего 252 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 64 часов лекционных, 64 часов семинарских занятий, 16 часов прохождения контрольных точек в течение семестров, а также 100 часов самостоятельной работы студентов и 8 часов на экзамены.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Строение вещества» предназначена для ознакомления студентов с основами строения атомных и молекулярных систем. На лекциях даются основные представления об атомных и молекулярных терминах, химической связи, строении многих органических и неорганических молекул и основных типах их превращений. Рассматриваются также детали различных видов спектроскопии - электронной, колебательной, вращательной и радиоспектроскопии. Даются представления об использовании теории симметрии при рассмотрении строения молекул и определения их реакционной способности. На семинарских занятиях студенты учатся использовать методологию предмета для решения различных задач по атомной и молекулярной спектроскопии, расчетам распределения электронной плотности, направленных на предсказания свойств молекулярных систем, и в первую очередь, их реакционной способности и ее модификации при введении функциональных групп.

Основной целью освоения дисциплины является усвоение студентами основных положений электронного строения атомов и молекул, умение использовать различные виды спектроскопии для определения природы и превращений молекулярных систем.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Строение вещества» является частью профессионального (специального) цикла ООП, базовая часть (общепрофессиональные дисциплины), по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Строение вещества» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физика (механика, оптика, электричество, осциллятор, квантовая яма с бесконечными стенками, ротатор);
- Математический анализ (дифференцирование, интегрирование);
- Высшая алгебра (операторы, матрицы, специальные функции);
- Физическая химия (строение и свойства атомов, строение молекул, химическая связь);
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК);

- Химическая термодинамика (химические потенциалы, энтропия, направления превращений);
- Химическая кинетика (реакционная способность, теория переходного состояния, кинетика различных процессов);
- Координационная химия (строение различных комплексов ионов металлов, теория кристаллического поля).

Результаты освоения дисциплины «Строение вещества» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Химия твердого тела;
- Химическая кинетика;
- Химическая термодинамика;
- Координационная химия;
- Радиационная химия;
- Строение неорганических веществ;
- Теоретические и экспериментальные методы исследования в неорганической химии;
- Спектроскопические методы анализа;
- Физическая химия биополимеров;
- Физические методы установления строения органических соединений;
- Расчетные методы квантовой химии;
- Физические методы в катализе и адсорбции;
- Физические методы исследования твердых тел;
- Колебательная спектроскопия твердых тел.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Строение вещества»:

- **общекультурные компетенции:**
 - использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применение математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (**ОК-6**);
 - умение работать в коллективе, готовность к сотрудничеству с коллегами, способность к разрешению конфликтов и социальной адаптации (**ОК-14**);
 - способность в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому

анализу своих возможностей (ОК-15).

• **профессиональные компетенции:**

- понимание сущности и социальной значимости профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);
- владение основами теории фундаментальных разделов молекулярной спектроскопии (ПК-2);
- способность применять основные законы физики и химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление о принципах определения электронного строения атомов и молекул, использования теории групп для определения молекулярных орбиталей и термов сложных молекул;
- знать о том, какие существуют группы симметрии, как использовать симметрию и теорию групп для классификации колебательных и вращательных состояний и определения разрешенных переходов;
- уметь предсказывать и объяснять наиболее вероятные направления химических превращений молекулярных систем с использованием симметрии, пользуясь представлениями о реакционной способности и ее изменении при введении различных функциональных групп; уметь решать многочисленные задачи в рамках приближения Хюккеля, не требующего громоздких расчетов с применением вычислительной техники, быстро определять тип термов сложных молекул, симметрию колебательных и вращательных состояний и разрешенные переходы. В радиоспектроскопических задачах студенты должны предсказывать вид спектров ЭПР радикалов и ЯМР спектров молекул.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц, всего 252 академических часа.

| № п/п | Раздел дисциплины | Семестр | Недели семестра | Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах) | | | | | Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам) |
|-------|---|---------|-----------------|--|---------------------|----------------|---------------|---------|---|
| | | | | Лекция | Семинарские занятия | Самост. работа | Контр. работа | Экзамен | |
| 1.1 | Атом водорода. Уравнение Шредингера для атома водорода. Волновые радиальные и угловые функции. Квантовые числа. Орбитальный момент, операторы орбитального момента. Водородоподобные одноэлектронные ионы, оценка размеров атомов и ионов. Правила отбора для оптических дипольных переходов. | 5 | 1 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.2 | Спин – дополнительная степень свободы электрона в атоме. Операторы спина и спиновые функции. Спиновые функции и операторы для систем из нескольких частиц. Аналогия с операторами орбитального момента. Сложение моментов. | 5 | 2 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.3 | Тождественность частиц, фермионы и бозоны, волновая функция для систем тождественных частиц, спиновые и орбитальные функции, симметрия относительно перестановки частиц. | 5 | 3 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.4 | Многоэлектронные атомы. Атом гелия. Учет межэлектронного взаимодействия по теории возмущений и с помощью вариационного принципа. Угловые и радиальные функции, слейтеровские радиальные функции, оценка размеров атомов. | 5 | 4 | 2 | 2 | 1 | 1 | | Домашнее задание, Коллоквиум (К1) |
| 1.5 | Одноэлектронное приближение, самосогласованное поле, методы Хартри и Хартри – Фока. Заполнение электронных орбиталей, электронные конфигурации и периодическая таблица. Термы атомов, схемы Рассел – Саундерса и $l-j$ – связей. Волновые функции и энергии термов. Правила Гунда. Спин – орбитальное взаимодействие, образование прямых и обращенных мультиплетов. | 5 | 5 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.6 | Спиновый и орбитальный моменты, магнитные моменты. Значения g -факторов, g -фактор для полного момен- | 5 | 6 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |

| | | | | | | | | | |
|------|---|---|----|---|---|---|---|--|-----------------------------------|
| | га атома. Атомная спектроскопия, правила отбора для оптических дипольных переходов. Эффекты Зеемана и Пашена – Бака, эффект Штарка. Ридберговские атомы, рентгеновские атомные спектры. | | | | | | | | |
| 1.7 | Систематика термов двухатомных молекул. Молекулярные термы, возникающие при сближении двух атомов. Приближение Борна – Оппенгеймера. | 5 | 7 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.8 | Метод Гайтлера – Лондона (метод валентных схем – метод ВС), причина возникновения химической связи. Электроотрицательность. Правила отбора для дипольных переходов. | 5 | 8 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.9 | | 5 | 8 | | | 1 | 2 | | Контрольная |
| 1.10 | Вариационные методы и метод молекулярных орбиталей (МО). Модельные системы: ион H и молекула водорода. Кулоновский и резонансный интегралы в методе МО. Нахождение термов двухатомных молекул, молекула кислорода. | 5 | 9 | 2 | 2 | 1 | 1 | | Домашнее задание, Коллоквиум (K2) |
| 1.11 | Теория групп, точечные группы, операции симметрии, теория представлений, характеры операций симметрии, прямое произведение представлений. Применение теории групп для нахождения МО. | 5 | 10 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.12 | Электронные конфигурации и термы молекул воды, аммиака, бензола, бутадиена. Правила отбора для оптических дипольных переходов в молекулах. | 5 | 11 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.13 | Метод МО в приближении Хюккеля (МОХ). Молекулярные π -системы. Применение метода МОХ к ароматическим системам. | 5 | 12 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.14 | Вярд, порядок связи, индекс свободной валентности. Альтернантные углеводороды, расположение уровней, симметрия молекулярных орбиталей, распределение спиновой плотности в нечетных альтернантных углеводородах. | 5 | 13 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.15 | Циклические π -системы, энергии и вид МО. Правило $4n + 2$. Длинные одномерные π -системы, распространение представлений теории МО на описание твердого тела. | 5 | 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | | Домашнее задание, Коллоквиум (K3) |
| 1.16 | Учет гетероатомов в методе МОХ. Индуктивные и мезомерные заместители. Поляризуемость атом – атом. Альтернирование заряда в ароматических молекулах с заместителями. Влияние заместителей на вырожденные уровни энергии в π -системах. | 5 | 15 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.17 | Метод возмущенных МО. Индексы реакционной способности, индекс локализации. Энергии конечных состояний, правило пересечения потенциальных поверхностей. Реакция двух π -радикалов, реакция молекул и радикалов. | 5 | 16 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 1.18 | Устойчивость π -углеводородов, реакционная способность радикалов. Ориентация в реакциях нуклеофильного, радикального и электрофильного заме- | 5 | 17 | 2 | 2 | 1 | 1 | | Домашнее задание Коллоквиум (K4) |

| | | | | | | | | | |
|-----|--|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-------------------------------------|
| | щения в ароматическом кольце с различными типами заместителей. | | | | | | | | |
| | | 5 | 18 | | | 1 | 2 | | Контрольная |
| | | 5 | | | | 27 | | 4 | Экзамен |
| | Всего за 1-й семестр | 5 | 18 | 34 | 34 | 46 | 8 | 4 | |
| 2.1 | Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности. Правила Вудворда – Гоффмана для синхронных реакций. Электроциклические реакции, реакции замыкания и размыкания цикла, сигма-тропные реакции. | 6 | 1 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.2 | Теория кристаллического поля, потенциал кристаллического поля, использование симметрии. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Диаграмма Оргела. Учет искажения симметрии комплекса. Сильное и слабое кристаллические поля, диаграммы Танабе – Сугано, спектрохимический и нефелоксетический ряды. | 6 | 2 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.3 | Теория поля лигандов (метод МО) для описания электронной структуры координационных соединений. Сравнение двух подходов. Природа оптических переходов координационных соединений. Причины появления d-d – переходов. Фотохимические реакции координационных соединений. | 6 | 3 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.4 | Классификация электронных переходов. Интенсивность и положение полос поглощения. Колебательная структура электронных переходов, принцип Франка – Кондона. Связь спектров поглощения и люминесценции. Время жизни и квантовый выход люминесценции, внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Основные законы люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. | 6 | 4 | 2 | 2 | 2 | 1 | | Домашнее задание Коллоквиум (К1) |
| 2.5 | Поляризация в спектрах поглощения и люминесценции, формула Левшина – Перрена. Механизмы тушения люминесценции, уравнение Штерна – Фольмера, перенос энергии по дипольному и обменному механизмам. | 6 | 5 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.6 | Лазеры и современные методы лазерной спектроскопии, применение в химии. Предиссоциация и типы предиссоциации. Спектрополяриметрия, оптический круговой дихроизм, эффект Фарадея. | 6 | 6 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.7 | Колебания многоатомных молекул, нормальные колебания, частоты колебаний. Типы колебательных переходов, фундаментальные переходы. Классификация колебаний с помощью теории групп. | 6 | 7 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.8 | Проявление колебательных переходов в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР), правила отбора. Валентные и деформаци- | 6 | 8 | 2 | 2 | 2 | 1 | | Домашнее задание Коллоквиум (К2) |

| | | | | | | | | | |
|------|---|----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|----------|-------------------------------------|
| | ционные колебания, характеристические частоты, применение ИК- и КР-спектроскопии в химических исследованиях. Электронно – колебательное взаимодействие, эффект Яна – Теллера. Влияние электронно – колебательного взаимодействия на запрещенные оптические переходы. | | | | | | | | |
| | | 6 | 8 | | | 4 | 2 | | Контрольная |
| 2.9 | Электронно – колебательное взаимодействие, эффект Яна – Теллера. Влияние электронно – колебательного взаимодействия на запрещенные переходы. | 6 | 9 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.10 | Вращательные уровни энергии и волновые функции для различных типов молекул. Определение структуры молекул из вращательных спектров. Колебательно-вращательное взаимодействие, диаграммы Фортра. Связь ядерного спина и вращения молекул. | 6 | 10 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.11 | Условия магнитного резонанса. Классическая и квантовая интерпретации резонанса. Интенсивность линий, времена релаксации, насыщение линий. Спин-гамильтониан, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Число линий и соотношение интенсивностей в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), построение спектров ЭПР. | 6 | 11 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.12 | Дипольный и контактный механизмы СТВ, С-Н – фрагмент, расчет констант СТВ с помощью метода МОХ, расщепление на α -протонах, соотношение Мак-Коннела. Расщепление на β -протонах, сверхсопряжение, отрицательные спиновые плотности. | 6 | 12 | 2 | 2 | 2 | 1 | | Домашнее задание Коллоквиум (К3) |
| 2.13 | Ширина линий ЭПР и анализ движений и химических превращений свободных радикалов. Уравнения Блоха и уравнения Мак-Коннела. Обмен по двум положениям, медленный и быстрый обмен. Определение скорости обмена из спектров ЭПР. Обмен по многим положениям. | 6 | 13 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.14 | Анизотропия СТВ и g-фактора. Формы линии в твердых растворах, усреднение анизотропии в жидкости. Метод электронного спинового эха, химическая поляризация электронов, лазерный магнитный резонанс. | 6 | 14 | 2 | 2 | 1 | | | Домашнее задание |
| 2.15 | ЯМР спектроскопия, общие закономерности этого метода. Химический сдвиг, константа экранирования, атомная и молекулярная константы экранирования. Структура спектров ЯМР. | 6 | 15 | 2 | 2 | 2 | 1 | | Домашнее задание Коллоквиум (К4) |
| | | 6 | 16 | | | 4 | 2 | | Контрольная |
| | | 6 | | | | 27 | | 4 | Экзамен |
| | Всего за 2-й семестр | 6 | 16 | 30 | 30 | 54 | 8 | 4 | |
| | Итого за оба семестра | | | 64 | 64 | 100 | 16 | 8 | |

Рабочий план (по неделям семестров). Осенний семестр

| Неделя | Темы занятий |
|-------------------------------|--|
| СЕНТЯБРЬ 1-я неделя | Семинар 1. Квантовая механика, квантовая яма с бесконечными стенками, атом водорода, орбитали, граничные условия, квантовые числа. |
| 2-я неделя | Семинар 2. Спин, операторы спина и спиновые функции. Спиновые функции и операторы для систем из нескольких частиц. Аналогия с операторами орбитального момента. Сложение моментов. |
| 3-я неделя | Семинар 3. Тождественность частиц, фермионы и бозоны, волновая функция для систем тождественных частиц, спиновые и орбитальные функции, симметрия относительно перестановки частиц. |
| 4-я неделя | Семинар 4. Атом гелия. Учет межэлектронного взаимодействия по теории возмущений и с помощью вариационного принципа. Угловые и радиальные функции, слейтеровские радиальные функции, оценка размеров атомов. Коллоквиум (К1). По материалам 1-4 семинаров. |
| ОКТАБРЬ 1-я неделя | Семинар 5. Самосогласованное поле, методы Хартри и Хартри – Фока. Заполнение электронных орбиталей, электронные конфигурации и периодическая таблица. Термы атомов, схемы Рассел – Саундерса и $j-j$ – связей. Волновые функции и энергии термов. Правила Гунда. Спин – орбитальное взаимодействие, образование прямых и обращенных мультиплетов. |
| 2-я неделя | Семинар 6. Спиновый и орбитальный моменты, магнитные моменты. Значения g -факторов, g -фактор для полного момента атома. Атомная спектроскопия, правила отбора для оптических дипольных переходов. Эффекты Зеемана и Пашена – Бака, эффект Штарка. Ридберговские атомы, рентгеновские атомные спектры. |
| 3-я неделя | Семинар 7. Систематика термов двухатомных молекул. Молекулярные термы, возникающие при сближении двух атомов. Приближение Борна – Оппенгеймера. Метод Гайтлера – Лондона (метод валентных схем – метод ВС), причина возникновения химической связи. Электроотрицательность. Правила отбора для дипольных переходов. |

| | |
|------------------------------|---|
| 4-я неделя | <p>Семинар 8. Вариационные методы и метод молекулярных орбиталей (МО). Модельные системы: ион Н и молекула водорода. Кулоновский и резонансный интегралы в методе МО. Нахождение основного термина двухатомных молекул, молекула кислорода.</p> <p>Коллоквиум (К2). По материалам 5-8 семинаров</p> |
| НОЯБРЬ 1-я неделя | <p>Семинар 9. Теория групп, точечные группы, операции симметрии, теория представлений, характеры операций симметрии, прямое произведение представлений. Применение теории групп для нахождения МО.</p> |
| 2-я неделя | <p>Семинар 10. Электронные конфигурации и термины молекул воды, аммиака, бензола, бутадиена. Правила отбора для оптических дипольных переходов в сложных молекулах.</p> <p>Контрольная (КР1): По материалу первых 8 семинаров.</p> |
| 3-я неделя | <p>Семинар 11. Метод МО в приближении Хюккеля (МОХ). Применение метода МОХ к ароматическим π-системам. Заряд, порядок связи, индекс свободной валентности. Альтернантные углеводороды, расположение уровней энергии, симметрия молекулярных орбиталей, распределение спиновой плотности в нечетных альтернантных углеводородах.</p> |
| 4-я неделя | <p>Семинар 12. Циклические π-системы, энергии и вид МО. Правило $4n + 2$. Длинные одномерные π-системы, распространение представлений теории МО на описание твердого тела.</p> <p>Коллоквиум (К3). По материалам 9-12 семинаров</p> |
| ДЕКАБРЬ 1-я неделя | <p>Семинар 13. Учет гетероатомов в методе МОХ. Индуктивные и мезомерные заместители. Поляризуемость атом – атом. Альтернирование заряда в ароматических молекулах с заместителями. Влияние заместителей на вырожденные уровни энергии в π-системах.</p> |
| 2-я неделя | <p>Семинар 14. Метод возмущенных МО. Индексы реакционной способности, индекс локализации. Энергии конечных состояний, правило непересечения потенциальных поверхностей. Реакция двух π-радикалов, реакция молекул и радикалов.</p> |
| 3-я неделя | <p>Семинар 15. Устойчивость π-углеводородов, реакционная способность радикалов.</p> |
| 4-я неделя | <p>Семинар 16. Ориентация в реакциях нуклеофильного, радикального и электрофильного замещения в ароматическом кольце с различными типами заместителей.</p> <p>Коллоквиум (К4). По материалам 13-16 семинаров</p> |
| | <p>Контрольная (КР2): По материалам семинаров 9-16</p> |

Весенний семестр

| Неделя | Темы занятий |
|----------------------------|--|
| ФЕВРАЛЬ 1 неделя | Семинар 1. Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности. Правила Вудворда – Гоффмана для синхронных реакций. Электроциклические реакции, реакции замыкания и размыкания цикла, сигматропные реакции. |
| 2-я неделя | Семинар 2. Теория кристаллического поля, потенциал кристаллического поля, использование симметрии. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Диаграмма Орбела. Учет искажения симметрии комплекса. Сильное и слабое кристаллические поля, диаграммы Танабе – Сугано, спектрохимический и нефелоксетический ряды. |
| 3-я неделя | Семинар 3. Теория поля лигандов (метод МО) для описания электронной структуры координационных соединений. Сравнение двух подходов. Природа оптических переходов координационных соединений. Причины появления d-d – переходов. Фотохимические реакции координационных соединений. |
| МАРТ 1-я неделя | Семинар 4. Классификация электронных переходов. Интенсивность и положение полос поглощения. Колебательная структура электронных переходов, принцип Франка – Кондона. Связь спектров поглощения и люминесценции. Время жизни и квантовый выход люминесценции, внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Основные законы люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Коллоквиум (К1). По материалам 1-4 семинаров. |
| 2-я неделя | Семинар 5. Поляризация в спектрах поглощения и люминесценции, формула Левшина – Перрена. Механизмы тушения люминесценции, уравнение Штерна – Фольмера, перенос энергии по дипольному и обменному механизмам. |
| 3-я неделя | Семинар 6. Лазеры и современные методы лазерной спектроскопии, применение в химии. Преддиссоциация и типы преддиссоциации. Спектрополяриметрия, оптический круговой дихроизм, эффект Фарадея. |
| 4-я неделя | Семинар 7. Колебания многоатомных молекул, нормальные колебания, частоты колебаний. Типы колебательных переходов, фундаментальные переходы. Классификация колебаний с помощью теории групп. |
| АПРЕЛЬ | Семинар 8. Проявление колебательных переходов в спектрах |

| | |
|--------------------------|---|
| 1-я неделя | инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР), правила отбора. Валентные и деформационные колебания, характеристические частоты, применение ИК- и КР-спектроскопии в химических исследованиях. Электронно – колебательное взаимодействие, эффект Яна – Теллера. Влияние электронно – колебательного взаимодействия на запрещенные оптические переходы. Коллоквиум (К2). По материалам 5-8 семинаров. |
| 2-я неделя | Семинар 9. Электронно – колебательное взаимодействие, эффект Яна – Теллера. Влияние электронно – колебательного взаимодействия на запрещенные переходы. Контрольная (К1): По материалу первых 8 семинаров. |
| 3-я неделя | Семинар 10. Вращательные уровни энергии и волновые функции для различных типов молекул. Определение структуры молекул из вращательных спектров. Колебательно–вращательное взаимодействие, диаграммы Фортра. Связь ядерного спина и вращения молекул. |
| 4-я неделя | Семинар 11. Условия магнитного резонанса. Классическая и квантовая интерпретации резонанса. Интенсивность линий, времена релаксации, насыщение линий. Спин-гамильтониан, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Число линий и соотношение интенсивностей в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), построение спектров ЭПР. |
| МАЙ 1-я неделя | Семинар 12. Дипольный и контактный механизмы СТВ, С-Н – фрагмент, расчет констант СТВ с помощью метода МОХ, расщепление на α -протонах, соотношение Мак-Коннела. Расщепление на β -протонах, сверхсопряжение, отрицательные спиновые плотности. Коллоквиум (К3). По материалам 9-12 семинаров. |
| 2-я неделя | Семинар 13. Ширина линий ЭПР и анализ движений и химических превращений свободных радикалов. Уравнения Блоха и уравнения Мак-Коннела. Обмен по двум положениям, медленный и быстрый обмены. Определение скорости обмена из спектров ЭПР. Обмен по многим положениям. |
| 3-я неделя | Семинар 14. Анизотропия СТВ и g-фактора. Форма линии в твердых растворах, усреднение анизотропии в жидкости. Метод электронного спинового эха, химическая поляризация электронов, лазерный магнитный резонанс. ЯМР спектроскопия, общие закономерности этого метода. Химический сдвиг, константа экранирования, атомная и молекулярная константы экранирования. Структура спектров ЯМР. |

| | |
|------------|--|
| 4-я неделя | <p>Семинар 15. Спин – спиновое взаимодействие, спектра А-В – системы, число компонент и соотношение интенсивностей линий в случае слабого и сильного спин-спинового взаимодействия. Связь констант спин-спинового взаимодействия со строением молекул. Проявление обмена в спектрах ЯМР, слияние линий при быстром обмене. Спектры ЯМР свободных радикалов. Проявление водородных связей в спектрах ЯМР. Двойной ядерно-ядерный резонанс, химическая поляризация ядер.</p> <p>Коллоквиум (К4). По материалам 13-15 семинаров.</p> <p>Контрольная (КР2): По материалу 9-15 семинаров</p> |
|------------|--|

Программа курса лекций «Строение вещества»

Тема 1. Атом водорода.

Атом водорода – модельная система в атомной спектроскопии. Уравнение Шредингера для атома водорода и его решение. Волновые радиальные и угловые функции. Квантовые числа. Орбитальный момент, операторы орбитального момента. Водородоподобные одноэлектронные ионы, оценка размеров атомов и ионов. Правила отбора для оптических дипольных переходов.

Тема 2. Спин, спиновые операторы, спиновые функции.

Спин – дополнительная степень свободы электрона в атоме. Операторы спина и спиновые функции. Спиновые функции и операторы для систем из нескольких частиц. Аналогия с операторами орбитального момента. Сложение моментов.

Тема 3. Тождественность частиц.

Тождественность частиц, фермионы и бозоны, волновая функция для систем тождественных частиц, спиновые и орбитальные функции, симметрия относительно перестановки частиц.

Тема 4. Многоэлектронные атомы.

Многоэлектронные атомы. Атом гелия – модельная система для многоэлектронных атомов. Учет межэлектронного взаимодействия по теории возмущений и с помощью вариационного принципа. Угловые и радиальные функции, слейтеровские радиальные функции, оценка размеров многоэлектронных атомов.

Тема 5. Термы атомов, спин-орбитальное взаимодействие.

Одноэлектронное приближение, самосогласованное поле, методы Хартри и Хартри – Фока. Заполнение электронных орбита-

лей, электронные конфигурации и периодическая таблица. Термы атомов, схемы Рассел – Саундерса и $j-j$ – связей. Волновые функции и энергии термов. Правила Гунда. Спин – орбитальное взаимодействие, образование прямых и обращенных мультиплетов.

Тема 6. Атомы во внешних полях

Спиновый и орбитальный моменты и связанные с ними магнитные моменты. Значения g -факторов, g -фактор для полного момента атома. Атомная спектроскопия, правила отбора для оптических дипольных переходов. Эффекты Зеемана и Пашена – Бака, эффект Штарка. Ридберговские атомы, рентгеновские атомные спектры.

Тема 7. Систематика двухатомных молекул

Систематика термов двухатомных молекул. Молекулярные термы, возникающие при сближении двух атомов. Приближение Борна – Оппенгеймера. Метод Гайтлера – Лондона (метод валентных схем – метод ВС), причина возникновения химической связи. Электроотрицательность. Правила отбора для дипольных переходов.

Тема 8. Метод молекулярных орбиталей

Вариационные методы и метод молекулярных орбиталей (МО). Модельные системы: ион H_2^+ и молекула водорода. Кулоновский и резонансный интегралы в методе МО. Нахождение основного терма двухатомных молекул, молекула кислорода.

Корреляционные диаграммы. Различные виды связей (σ , π , δ). Сравнение методов МО и ВС. Направленность связей, гибридизация, гибридные атомные и молекулярные орбитали, типы гибридизации. Различные типы связей: ионные, ковалентные, полярные, донорно-акцепторные. Развитие понятия химической связи.

Тема 9. Теория групп

Теория групп, точечные группы, операции симметрии, теория представлений, характеры операций симметрии, прямое произведение представлений. Применение теории групп для нахождения МО.

Тема 10. Электронные конфигурации и термы сложных молекул

Электронные конфигурации и термы молекул воды, аммиака, бензола, бутадиена. Правила отбора для оптических дипольных переходов в сложных молекулах.

Тема 11. Метод молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля, альтернантные системы

Метод МО в приближении Хюккеля (МОХ). Молекулярные π -системы. Применение метода МОХ к ароматическим системам. Заряд, порядок связи, индекс свободной валентности. Альтернантные углеводороды, расположение уровней энергии, симметрия молекулярных орбиталей, распределение спиновой плотности в нечетных альтернантных углеводородах.

Тема 12. Циклические системы

Циклические π -системы, энергии и вид МО. Правило $4n + 2$. Длинные одномерные π -системы, распространение представлений теории МО на описание твердого тела.

Тема 13. Учет гетероатомов и заместителей

Учет гетероатомов в методе МОХ. Индуктивные и мезомерные заместители. Поляризуемость атом – атом. Альтернирование заряда в ароматических молекулах с заместителями. Влияние заместителей на вырожденные уровни энергии в π -системах.

Тема 14. Метод возмущенных молекулярных орбиталей

Метод возмущенных МО. Индексы реакционной способности, индекс локализации. Энергии конечных состояний, правило непересечения потенциальных поверхностей. Реакция двух π -радикалов, реакция молекул и радикалов.

Тема 15. Устойчивость и реакционная способность молекул и радикалов

Устойчивость π -углеводородов, реакционная способность радикалов. Ориентация в реакциях нуклеофильного, радикального и электрофильного замещения в ароматическом кольце с различными типами заместителей.

Тема 16. Правила Вудворда-Гоффмана

Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности. Правила Вудворда – Гоффмана для синхронных реакций. Электроциклические реакции, реакции замыкания и размыкания цикла, сигматропные реакции.

Тема 17. Теория кристаллического поля для описания электронного строения координационных соединений

Теория кристаллического поля, потенциал кристаллического поля, использование симметрии. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Диаграмма Орбела. Учет ис-

кажения симметрии комплекса. Сильное и слабое кристаллические поля, диаграммы Танабе – Сугано, спектрохимический и нефелоксетический ряды.

Тема 18. Теория поля лигандов

Теория поля лигандов (метод МО) для описания электронной структуры координационных соединений. Сравнение двух подходов. Природа оптических переходов координационных соединений. Причины появления d-d – переходов. Фотохимические реакции координационных соединений.

Тема 19. Электронная спектроскопия

Классификация электронных переходов. Интенсивность и положение полос поглощения. Колебательная структура электронных переходов, принцип Франка – Кондона. Связь спектров поглощения и люминесценции. Время жизни и квантовый выход люминесценции, внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Основные законы люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция.

Тема 20. Люминесценция

Поляризация в спектрах поглощения и люминесценции, формула Левшина – Перрена. Механизмы тушения люминесценции, уравнение Штерна – Фольмера, перенос энергии по дипольному и обменному механизмам.

Тема 21. Лазеры, лазерная спектроскопия

Лазеры и современные методы лазерной спектроскопии, применение в химии. Преддиссоциация и типы преддиссоциации. Спектрополяриметрия, оптический круговой дихроизм, эффект Фарадея.

Тема 22. Колебательные функции, использование теории групп для определения колебательных состояний

Колебания многоатомных молекул, нормальные колебания, частоты колебаний. Типы колебательных переходов, фундаментальные переходы. Классификация нормальных колебаний с помощью теории групп.

Тема 23. Колебательная спектроскопия

Проявление колебательных переходов в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР), правила отбора. Валентные и деформационные колебания, характеристические частоты, применение ИК- и КР-спектроскопии в химических исследованиях. Электронно – колебательное взаимодействие

вие, эффект Яна – Теллера. Влияние электронно – колебательного взаимодействия на запрещенные оптические переходы.

Тема 24. Эффект Яна-Теллера

Электронно – колебательное взаимодействие, эффект Яна – Теллера. Влияние электронно – колебательного взаимодействия на запрещенные оптические переходы. Статический и динамический эффекты Яна-Теллера. Расчет Ян-Теллеровского искажения.

Тема 25. Вращательная спектроскопия, связь ядерного спина и вращения

Вращательные уровни энергии и волновые функции для различных типов молекул. Определение структуры молекул из вращательных спектров. Колебательно–вращательное взаимодействие, диаграммы Фортра. Связь ядерного спина и вращения молекул для гомоядерных двухатомных молекул и для более сложных молекул.

Тема 26. Радиоспектроскопия. Метод ЭПР

Условия магнитного резонанса, устройство радиоспектрометров. Классическая и квантовая интерпретации резонанса. Интенсивность линий, времена релаксации, насыщение линий. Спин-гамма-тонкиан, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Число линий и соотношение интенсивностей в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), построение спектров ЭПР.

Тема 27. Механизмы появления сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР

Дипольный и контактный механизмы СТВ, С-Н – фрагмент, расчет констант СТВ с помощью метода МОХ, расщепление на α -протонах, соотношение Мак-Коннела. Расщепление на β -протонах, сверхсопряжение, отрицательные спиновые плотности.

Тема 28. Проявление движений радикалов и химических реакций в спектрах ЭПР

Ширина линий ЭПР и анализ движений и химических превращений свободных радикалов. Уравнения Блоха и уравнения Мак-Коннела. Обмен по двум положениям, медленный и быстрый обмены. Определение скорости обмена из спектров ЭПР. Обмен по многим положениям.

Тема 29. Усреднение анизотропных взаимодействий в спектрах ЭПР

Анизотропия СТВ и g-фактора. Форма линии в твердых растворах, усреднение анизотропии в жидкости. Метод электронного спинового эха, химическая поляризация электронов, лазерный магнитный резонанс.

Тема 30. Радиоспектроскопия. Метод ЯМР

ЯМР спектроскопия, общие закономерности этого метода. Химический сдвиг, константа экранирования, атомная и молекулярная составляющие константы экранирования. Тонкая структура спектров ЯМР.

Тема 31. Природа расщеплений в спектрах ЯМР

Спин – спиновое взаимодействие, спектра А-В – системы, число компонент и соотношение интенсивностей линий в случае слабого и сильного спин-спинового взаимодействия. Связь констант спин-спинового взаимодействия со строением молекул.

Тема 32. Проявление химического обмена в спектрах ЯМР

Проявление обмена в спектрах ЯМР, слияние линий при быстром обмене. Спектры ЯМР свободных радикалов. Проявление водородных связей в спектрах ЯМР. Двойной ядерно-ядерный резонанс, химическая поляризация ядер.

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий. Отличительной особенностью курса является применение в нем модульно-рейтинговой системы (см. аннотацию), при реализации которой постоянно контролируется уровень знаний студента. Наличие обязательных для итоговой аттестации студента контрольных точек принуждает к активной работе студента в течение всего семестра. Для того чтобы заинтересовать студента в подготовке к каждому семинарскому занятию, каждое семинарское занятия начинается с экспресс – мини-контрольной работы. Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет одну из семинарских групп, и может оперативно скорректировать лекционный курс в зависимости от полученных на семинарском занятии и при прохождении контрольных точек результатов в усвоении материала. Семинарские занятия происходят в форме дискуссии преподавателя со студентами (аналог «круглого стола», преподавателю в котором отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в выработке альтернатив-

ных решений разбираемых проблем. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

Важной формой обучения являются коллоквиумы, проводимые в форме беседы преподавателя со студентом, в которую при желании может вмешиваться любой студент семинарской группы. Здесь (а не только на семинарских занятиях) студент может получить ответы на все интересующие его вопросы по предмету.

Следует отметить, что практически все преподаватели, участвующие в курсе «Строение вещества» являются профессиональными исследователями в области физической химии. В связи с этим, в лекционном курсе зачастую используются научные результаты, полученные самим лектором, либо его коллегами по ИХКГ СО РАН.

Неким отдаленным продолжением курса «Строение вещества» является факультативный курс «Горячие точки в химии», на котором прочитываются лекции по актуальным темам, заметную роль в которых играют авторские коллективы СО РАН.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

При прохождении курса «Строение вещества» студенты работают по системе ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс). Эта система предусматривает прохождение контрольных точек (коллоквиумов, контрольных работ и домашних заданий), набранные баллы суммируются, и составлена таким образом, что текущий контроль охватывает все разделы курса. Поэтому итоговая аттестация не предусматривает обязательного итогового экзамена – любую положительную итоговую оценку за семестр и за курс в целом можно получить «автоматом», набрав соответствующее количество баллов в семестре. Студент, не набравший достаточного количества баллов для получения «оценки-автомата» или желающий ее повысить, сдает письменные экзамены, которые проводятся во время экзаменационных сессий.

Все контрольные точки, кроме домашних заданий, являются обязательными. Их прохождение – необходимое условие для получения зачета, «оценки-автомата».

Каждая обязательная контрольная точка проходит в установленный срок, который указан в Программе семинаров. Студент имеет право на апелляцию по каждой контрольной работе. Все вопросы, связанные с изменением суммы баллов, решаются преподавателем, проверявшим задачу, а в спорных случаях – лектором. Контрольные точки, не пройденные в срок по уважительной причине (при наличии медицинской справки), принимаются в течение недели после окончания действия справки.

Работа студента на семинарах оценивается преподавателем, ведущим семинары, по теме текущего семинара, поэтому студенту следует заранее прорабатывать материал к семинару. Студент может получить дополнительные баллы при подведении итогов семестра за выполнение самостоятельных работ, быстрое и правильное решение задач на семинаре.

Рекомендованная литература к теоретическому курсу

1. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974
2. Флюге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1, 2.
3. Бажин Н.М., Войтюк А. А. Задачи по строению вещества. Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 1979.
4. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
5. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
6. Бажин Н. М., Салихов К. М. Атом. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986.
7. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Двухатомные молекулы. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1991.
8. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул . Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
9. Симкин Б. Я., Клецкий М. Е., Глуховцев М. Н. Задачи по теории строения молекул. Ростов Н/Д: Феникс, 1997.
10. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
11. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущенных молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
12. Вудворд Р., Гоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
13. Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. М.: Мир, 1977.
14. Лер Р., Марчланд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1976.

15. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976.
16. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
17. Войтюк А. А. Симметрия молекул. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1988.
18. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964.
19. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.
20. Берсукер И. Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.
21. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Электронная спектроскопия координационных соединений. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1995.
22. Плюснин В. Ф. Атомная спектроскопия. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2010.
23. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
24. Наберухин Ю. И. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1973.
25. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. М.: Наука, 1963.
26. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А., Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1977.
27. Звелто О. Физика лазеров. М.: Мир, 1979.
28. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. М.: Мир, 1985.
29. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
30. Конингстайн И. А. Введение в теорию комбинационного рассеяния. М.: Мир, 1975.
31. Маклочлан К. А. Магнитный резонанс. М.: Мир, 1967.
32. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение ЭПР в химии. М.: Наука, 1962.
33. Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
34. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
35. Бажин Н. М., Цветков Ю. Д. Сверхтонкая структура спектров ЭПР свободных радикалов. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1973.
36. Бажин Н. М., Салихов К. М. Релаксация свободных радикалов в жидкостях. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1973.
37. Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977.

38. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М.: Мир, 1974.
39. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация ядер и электронов. М.: Наука, 1974.

Список дополнительной литературы

1. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976.
2. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М.: Наука, 1976.
3. Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1981.
4. Флюге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1, 2.
5. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Мир, 1974.
6. Пиментал Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973.
7. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
8. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985.
9. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
10. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967.
11. Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. М.: Мир, 1974.
12. Шусторович Е. М. Химическая связь. М.: Наука, 1973.
13. Стретвизор Э. Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков. М.: Мир, 1965.
14. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
15. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. М.: Мир, 1963.
16. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. М.: Наука, 1975.
17. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
18. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. М.: Наука, 1973.
19. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
20. Казинцева Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Наука, 1971.
21. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976.
22. Уитли П. Определение молекулярной структуры. М.: Мир, 1970.
23. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / Под ред. Г. Вальтера. М.: Мир, 1979.

24. Летохов В. С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987.
25. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии / Под ред. К. Мура. М.: Мир, 1983.
26. Александров Е. Б., Запаский В. С. Лазерная магнитная спектроскопия. М.: Наука, 1986.
27. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
28. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Мир, 1949.
29. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения / Под ред. А. Барнса и У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1981.
30. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967.

Правила ИКИ

При прохождении курса «Строение вещества» студенты работают по системе ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс). Эта система предусматривает прохождение контрольных точек (коллоквиумов, контрольных работ и домашних заданий), набранные баллы суммируются, и составлена таким образом, что текущий контроль охватывает все разделы курса. Поэтому она не предусматривает *обязательного* итогового экзамена – любую положительную итоговую оценку за семестр и курс в целом можно получить «автоматом», набрав соответствующее количество баллов в семестре. Студент, не набравший достаточного количества баллов для получения «оценки–автомата» или желающий ее повысить, сдает *письменные экзамены*, которые проводятся во время экзаменационных сессий.

Все контрольные точки, кроме домашних заданий, являются обязательными. Их прохождение – *необходимое условие* для получения зачета, «оценки–автомата». Каждая обязательная контрольная точка проходит в установленный срок, который указан в Программе семинаров. Студент имеет право на апелляцию по каждой контрольной работе. Контрольные точки, не пройденные в срок по уважительной причине (при наличии медицинской справки), принимаются в *течение недели* после окончания действия справки.

Работа студента на семинарах оценивается преподавателем, ведущим семинары, по теме текущего семинара, поэтому студенту следует заранее прорабатывать материал к семинару. Студент может получить дополнительные баллы при подведении итогов семе-

стра за выполнение самостоятельных работ, быстрое и правильное решение задач на семинаре.

В семестре проводятся две контрольные работы по 3 часа, на каждой из которых представлено пять задач, оцениваемых суммарно в 2000 баллов. В итоге за две контрольные студент может заработать 4000 баллов. Для получения оценок-автоматов "5", "4" и "3" без экзамена после контрольных необходимо набрать **2500, 2000 и 1500** баллов, соответственно. Кроме того, для получения этих оценок необходимо сдать домашние задания и успешно пройти коллоквиумы. Получившие по результатам контрольных оценки "4" и "3" могут на экзамене повысить свою оценку.

На экзамене в теоретической части (2 часа) даются пять вопросов (2000 баллов) и на второй части (2 часа) предлагаются пять задач (2000 баллов). Таким образом, за 2 контрольные в семестре и на экзамене студент суммарно может заработать 8000 баллов. Все баллы, набранные в семестре за контрольные работы, сохраняются. Для получения оценок "5", "4" и "3" необходимо на контрольных работах и на экзамене в сумме набрать 4000, 3000 и 2000 баллов соответственно.

Во время пересдачи экзамена после сессии правила ИКИ не действуют и оценка выше «удовлетворительно» не выставляется. Определение суммарного рейтинга студента нужно для выявления претендента на стипендию имени академика К.И. Замараева.

Выявление претендентов на стипендию имени академика К.И. Замараева (ИК СО РАН)

Студенты, получившие максимальную сумму баллов по курсам «Строение вещества», «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика», являются претендентом на присуждение стипендии имени академика К.И. Замараева, которая назначается решением Ученого совета Института катализа СО РАН по представлению кафедры физической химии ФЕН, и выплачивается ИК СО РАН в течение четвертого года обучения дополнительно к базовой стипендии.

Домашние задания

Домашние задания сдаются в конце каждого месяца в письменной форме. Прием домашних заданий сопровождается объяснением

решений со стороны студента и решением дополнительных задач по тематике.

Осенний семестр.

Задание 1 (7 октября)

1. Найти потенциал $V(r)$, создаваемый атомом H в 1s-состоянии.
2. По теории возмущений найти релятивистскую поправку к 1s-уровню атома H (использовать разложение релятивистского выражения для энергии частицы $E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ по малому параметру $p^2 / m^2 c^2$).
3. Оценить разницу в энергиях 1s-уровня атомов H и T.
4. С помощью вариационного принципа определить энергию основного состояния иона Li^+ .
5. Определить число спиновых функций, симметричных относительно перестановок, для двух одинаковых частиц со спином 10.
6. Определить спиновые функции для системы из двух частиц со спинами $S_1 = 3/2$ и $S_2 = 1/2$.
7. Для спиновой функции $\Psi = |1\rangle|1\rangle|1\rangle\dots|1\rangle|0\rangle$ системы из N одинаковых частиц со спином 1 определить вероятность реализации максимально возможного полного спина.
8. Для электронной конфигурации l^n определить n, при котором основной терм имеет максимальное вырождение. Считать, что конфигурация заполнена менее чем на половину.
9. Определить количество термов с максимальным спином для электронной конфигурации l^3 . На сколько мультиплетов расщепится основной терм этой конфигурации?
10. Для электронной конфигурации l^n найти терм с максимально возможным значением полного орбитального момента L.

Задание 2 (30 октября)

1. Определить термы Ti^{9+} . Рассмотреть различные типы связи.
2. Найти основной терм и его энергию для электронной конфигурации l^n в случае j-j-связи.
3. Определить количество линий поглощения, для переходов $p^3 \rightarrow p^2 s^1$ при учете спин-орбитального взаимодействия.
4. Под действием спин-орбитального взаимодействия терм расщепляется на пять мультиплетов. Интервалы по энергии между соседними мультиплетом, начиная с нижнего, равны 125, 100, 75 и 50 см^{-1} . Кроме того, известно, что один из мультиплетов не расщепляется в магнитном поле. Каким образом из этих данных можно определить величины L и S для исходного терма?

5. Определить g-фактор наибольшего по энергии мультиплетта, возникшего из основного термина электронной конфигурации $(2k)^{4k}$.

6. Найти расщепление в слабом магнитном поле самой длинноволновой линии перехода $4p^5 \rightarrow 4p^4 5s^1$ атома брома (с учетом спин-орбитального расщепления, $\lambda \gg kT$).

7. Определить количество расщепленных уровней (с разной энергией) в слабом магнитном поле для нижнего по энергии термина атома с электронной конфигурацией p^3 в случае j-j-связи.

8. На сколько уровней и с каким вырождением расщепляется основной терм конфигурации l^n в слабом магнитном поле?

9. Пучок атомов железа пролетает через область сильно неоднородного магнитного поля. На сколько пучков разделится первоначальный пучок на выходе?

10. Определить расщепление первой линии Лаймана (переход $1s \rightarrow 2p$) для атома водорода, помещенного в постоянное электрическое поле. Определить количество линий в разных поляризациях и величину расщепления.

Задание 3 (30 ноября)

1. Определить количество молекулярных термов, которые могут возникнуть при сближении двух ионов Fe^{3+} в основных состояниях и при образовании молекулярного иона $Fe^{3+}-Fe^{3+}$.

2. Определить молекулярные термы, которые могут возникнуть при симметричном сближении двух атомов водорода и атома дейтерия с образованием линейного радикала D_2H ($D \rightarrow H \leftarrow D$).

3. Какие молекулярные термы могут возникнуть при разделении атома кремния на два атома азота и образовании N_2 ?

4. Определить основной терм линейной молекулы $H-Ce^{3+}-H$.

5. Определить разрешенные электронные переходы для иона Br_2^- .

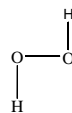
6. Определить число и размерность НП в группе D_{kh} .

7. Найти разложение симметричной части прямого произведения $[E \times E]$ в группе C_{4v} .

8. В группе есть два одномерных и два двумерных неприводимых представления. Определить распределение операций симметрии по классам и построить таблицу характеров для данной группы.

9. При радиоллизе раствора перекиси водорода из-за ионизации молекул среды образуется плоский катион-радикал $(H_2O_2)^+$. Определить основной терм этой частицы.

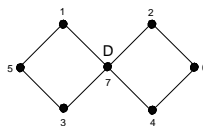
10. С помощью теории групп рассмотреть электронное строение молекулы CuH_4^{2+} , имеющей строение тетраэдра.



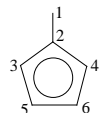
Задание 4 (20 декабря)

1. Найти энергию, приходящуюся в среднем на один π -электрон ($E_{\text{ср}} = E_{\text{полн}}^{\pi}/N$) для бесконечно большой ($N \rightarrow \infty$) циклической π -системы.

2. Для плоского радикала DH_6 (D_{2h} , см. рисунок) определить число линий поглощения, поляризацию и энергию этих линий. Резонансные интегралы β_{HH} и β_{HD} считать одинаковыми.

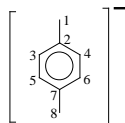


3. Определить преимущественное направление радикального замещения по центрам 3 и 5 для молекулы C_6H_6 (см. рисунок). В этой молекуле под номером 1 не заместитель, а группа CH_2 с π -центром. Неэквивалентность центров 3 и 5 создается геометрией молекулы.

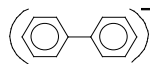


4. По теории возмущений определить энергию и вид нижней по энергии молекулярной орбитали антрацена.

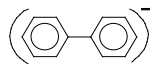
5. Определить табличные значения поляризуемости для π -системы аллильного радикала.



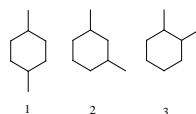
6. Определить распределение спиновой плотности в анион-радикале $C_8H_8^-$ (см. рисунок). Найти точное решение и по теории возмущений.



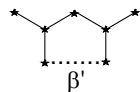
7. Используя теорию возмущений, определить распределение спиновой плотности в π -системе анион-радикала.



8. Определить π -орбитали циклобутадиена, рассматривая присоединение CH_2 -фрагмента к этилену по теории возмущений. Сравнить с точным решением.



9. Определить относительную устойчивость π -систем изомеров 1, 2 и 3 (см. рисунок).



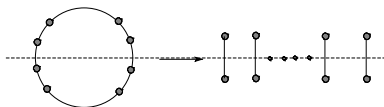
10. Найти распределение спиновой плотности в π -системе, показанной на рисунке, при включении дополнительного взаимодействия β' ($\beta' = \xi\beta$ и $\xi \ll 1$).

Весенний семестр

Задание 1 (7 марта)

1. Определить по правилам Вудворда–Гоффмана путь для реакции циклозамыкания линейной π -системы, состоящей из N π -центров.

2. Определить разрешенность по симметрии реакции распада плоской циклической молекулы на n

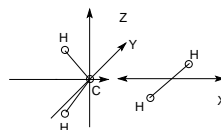


молекул водорода ($H_{2n} \rightarrow nH_2$, см. рисунок).

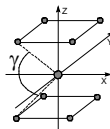
3. Определить разрешенность по симметрии реакции диссоциации $VH_3 \rightarrow VH + H_2$. Построить корреляционную диаграмму и оценить изменение энергии в этой реакции. VH_3 – плоская молекула. Считать кулоновские интегралы орбиталей атомов В (2s, 2p) и Н (1s) одинаковыми. Энергии связи В–Н и Н–Н тоже одинаковы.

4. Нарисовать корреляционную диаграмму для π -орбиталей при цис-транс изомеризации этилена с учетом промежуточного состояния, которое отвечает повороту одной CH_2 группы относительно другой на 90° . Какая группа симметрии сохраняется на всем пути реакции. Определить симметрию π -орбиталей (неприводимые представления по которым они преобразуются) для всего пути реакции и решить вопрос о направлении реакции (κT , $h\nu$).

5. Определить разрешенность (κT , $h\nu$) реакции метилена и молекулы водорода образованием метана. Геометрия сближения показана на рисунке. Построить корреляционную диаграмму. У атома углерода учитывать только p-орбитали.

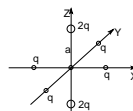


6. Для комплекса MX_8 (ион с $3d^1$ электронной конфигурацией, группа симметрии D_{4h}) найти зависимость расстояния между d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталями от угла γ (см. рисунок).

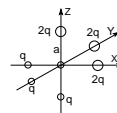


7. Найти группу симметрии для комплекса с тремя бидентатными лигандами, координирующие атомы которых образуют октаэдр.

8. Определить расщепление между самой высокой по энергии d-орбиталью и самой низкой (указать орбитали) для иона с конфигурацией d^1 в поле шести лигандов, четыре из которых имеют заряд q и образуют квадрат в плоскости XY , а два лиганда находятся на оси Z и имеют заряд $2q$ (см. рисунок). Расстояния до всех лигандов равны a .



9. Определить расщепление d-орбиталей для иона с конфигурацией d^1 в поле шесть лигандов, три из которых имеют заряд q , а три других – заряд $2q$ (см. рисунок). Расстояния до всех лигандов равны a .



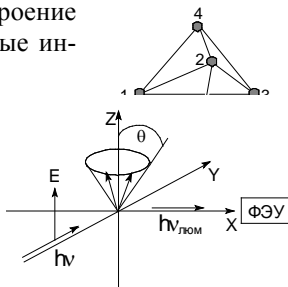
10. Как изменится расстояние между d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталями, если в октаэдрическом комплексе d^1 иона удалить один из лигандов, расположенных вдоль оси z ?

Задание 2 (30 марта)

1. Для линейной молекулы H_n указать поляризацию перехода $S_0 \rightarrow S_1$. Считать, что ось молекулы является осью Z . Указать термы, между которыми происходит переход. Считать, что уровни энергии не вырождены.

2. Определить основной терм, энергии и поляризацию переходов для радикала H_5 , имеющего строение D_{3h} . На рисунке указаны связи. Все резонансные интегралы считать одинаковыми.

3. Определить степень поляризации при возбуждении образца поляризованным светом, если дипольные моменты молекул распределены по поверхности конуса и наклонены к оси Z под углом θ . Геометрия эксперимента показана на рисунке. Чему должен быть равен угол θ , чтобы степень поляризации была равна нулю.



4. Время жизни возбужденной люминесцирующей молекулы донора τ_0 и квантовый выход люминесценции ϕ_0 . В систему ввели акцептор, передача энергии на который происходит по диполь-дипольному механизму с характерным расстоянием R_0 . Расстояние для всех пар донор-акцептор фиксировано и равно $R_0 / 2$. Определить квантовый выход люминесценции в этом случае. Во сколько раз константа скорости передачи энергии отличается от излучательной константы скорости.

5. При подогреве замороженной матрицы до температуры 150 К степень поляризации флюоресценции уменьшилась в два раза. Оценить вязкость расплавленной матрицы, если люминесцирующая молекула имеет радиус 5 Å.

6. Для плоской циклической молекулы X_N ($N = 4k + 2$) найти число различных частот колебаний, проявляющихся в ИК спектре. Определить это число при $N \rightarrow \infty$.

7. Определить процент частот, наблюдаемых в ИК-спектре, от общего числа частот для молекулы, имеющей строение четырехгранной пирамиды (группа C_{4v}) и состоящей из одинаковых атомов, уложенных плотно-упакованными слоями (всего n слоев, где n – четное число). Определить этот процент при $n \rightarrow \infty$.



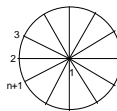
8. Определить типы колебаний (симметрию) для линейной молекулы, состоящей из N атомов и принадлежащей к группе $C_{\infty v}$.

9. Можно ли, рассматривая ИК- и КР-спектры молекулы Si_2H_2 , решить вопрос о ее геометрическом строении (C_{2h} , C_{2v} , D_{2h})?

10. В плоскую молекулу (группа D_{4h}), состоящую из N атомов, в центр вставили атом. Насколько увеличится количество частот плоских колебаний, проявляющихся в ИК-спектре?

Задание 3 (30 апреля).

1. Будет ли проявляться эффект Яна–Теллера для плоского радикала H_{n+1} (см. рисунок), который относится к группе D_{nh} (использовать теорию возмущений).

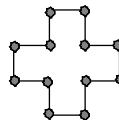


2. Будет ли проявляться эффект Яна–Теллера для циклической системы π -системы C_nH_n , относящейся к группе симметрии D_{nh} .

3. Определить, будет ли проявляться эффект Яна–Теллера для молекулы H_6 , имеющей строение треугольной призмы с группой симметрии D_{3h} .

4. Определить, в какой геометрии (D_{4h} или T_d) будет проявляться эффект Яна–Теллера для иона LiH_4^{2-} .

5. Определить, будет ли проявляться эффект Яна–Теллера для молекулы H_{12} , строение которой показано на рисунке (группа D_{4h}). Ответ обосновать определением вида и энергии МО и основного термина молекулы.



6. Для линейного комплекса $H-D-D-H$ определить процентное содержание молекул, имеющих четные и нечетные вращательные уровни.

7. Определить процент линейных молекул $D-O-D$, имеющих только четные вращательные уровни.

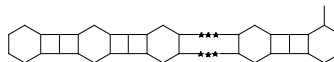
8. Дать систематику вращательных уровней для линейного CH_2 -радикала. Для молекулярной диаграммы считать орбитали $2s$ и $2p$ вырожденными.

9. Найти вращательные уровни линейной молекулы $^{12}C^{16}O_2$. Чем будет отличаться вращательный спектр этой молекулы от спектра $^{16}O^{12}C^{18}O$?

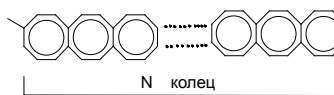
10. При каком ядерном спине в чисто вращательном КР-спектре гомоядерной молекулы интенсивности первой (ближайшей к частоте возбуждения) и второй линий будут одинаковы?

Задание 4 (20 мая)

1. Определить общую протяженность спектра ЭПР (от одной крайней линии до другой) для π -радикала, строение которого представлено на рисунке. Количество бензольных колец – N . Выразить ответы через N .



2. Определить полную протяженность спектра ЭПР (от одной крайней линии до другой) π -радикала, строение которого представлено на рисунке.



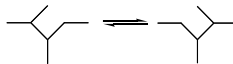
Найти ответ для случая $N \rightarrow \infty$.

3. В рамках теории возмущений второго порядка рассчитать спектр ЭПР иона ванадила (VO_2^{2+}). Частота спектрометра 10 Гц, ядро ванадия имеет спин 7/2, константа СТС равна 100 эрстед, а g-фактор равен 2.

4. Определить спектр ЭПР радикала H_7 (число линий, относительная интенсивность и величины расщеплений), имеющего строение, показанное на рисунке.



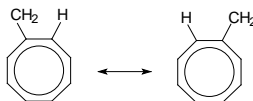
5. Определить изменение спектра ЭПР при трансформации радикала H_7 (число линий, относительная интенсивность и величины расщеплений), показанное на рисунке.



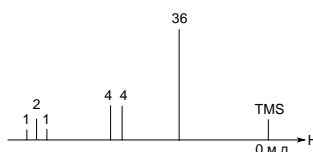
6. Определить изменение спектра ЭПР катион-радикала H_2^+ при включении реакции $H_2^+ \leftrightarrow H + H^+$, когда каждый катион радикал изолирован в индивидуальной полости цеолита. Представить спектры ЭПР во всех трех случаях обмена. Считать, что скорости прямой и обратной реакции совпадают.

7. Рассмотреть изменение спектра ЭПР радикала, образующегося при присоединении атома Н к бензолу, в случае, когда этот атом водорода совершает прыжки от одной молекулы бензола к другой.

8. Определить спектры ЭПР π -радикала C_9H_9 (число линий, относительная интенсивность и величины расщеплений), при разных скоростях трансформации, показанной на рисунке.



9. Определить структуру молекулы $C_5H_{12}O$, которая имеет спектр ЯМР, представленный на рисунке. Над линиями указана относительная интенсивность.



10. Как будет выглядеть спектр ЯМР атома водорода в отсутствие электронной релаксации и при ее "включении"?

Примеры вариантов контрольных работ

Осенний семестр, КР1

- (300) Вырождение атомного термина в 11 раз больше вырождения нижнего по энергии мультиплета, возникшего из этого атомного термина при учете спин-орбитального взаимодействия. Определить исходный атомный терм.
- (300) Может ли спиновая функция $\psi = c_1\alpha\beta\alpha + c_2\beta\alpha\alpha$ быть собственной функцией операторов S^2 и S_z ?
- (400) Электронная конфигурация, содержащая 10 электронов, имеет основной терм, вырожденный 1221 раз. Определить, что это за конфигурация, и найти ее основной терм.
- (400) Атом натрия в видимой части спектра имеет две линии излучения (вспомним желтый цвет натриевых ламп, используемых для уличного освещения). Объяснить природу переходов (термы, между которыми осуществляются переходы). Для каждой линии найти количество расщепленных компонент и полное расщепление (от одной крайней линии до другой) в слабом магнитном поле для неполяризованного света. Сколько линий будет в спектре, если атом натрия поместить в очень сильное магнитное поле ($\beta H \gg \lambda$)?
- (600) На сколько термов расщепится электронная конфигурация d^3 в случае j - j связи? Определить основной терм и его энергию.
- (Дополнительная задача, 1000) Определить g -фактор основного термина электронной конфигурации d^3 в случае j - j связи.

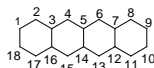
Осенний семестр, КР2

- (500) Для радикала DH_4 , строение которого показано на рисунке (плоская симметричная частица), определить число линий поглощения, соответствующих разрешенным переходам, поляризацию и энергию этих линий, а также распределение спиновой плотности. Резонансные интегралы β_{HH} и β_{HD} считать одинаковыми.

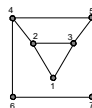


- (300) Определить табличные значения поляризуемости π_{11} (самополяризуемость) и π_{12} для π -системы пентадиенильного радикала.

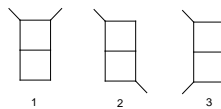
- (500) По теории возмущений определить энергию и вид нижней по энергии молекулярной орбитали тетрацена.



- (400) Ближится новый год – год обезьяны. Определите распределение спиновой плотности в π -системе из 7 π -центров, которая чем-то похожа на голову обезьяны (см. рисунок). Все резонансные интегралы считать одинаковыми.

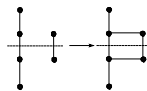


5. (300) Определить относительную стабильность π -систем изомеров, которые представлены на рисунке.



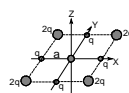
Весенний семестр, КР1

1. (300) Определить разрешенность по симметрии реакции присоединения $H_4 + H_2 \rightarrow H_6$. (см. рисунок). Построить корреляционную диаграмму и оценить изменение энергии в этой реакции. Считать все кулоновские интегралы для H_4 и H_6 одинаковыми.



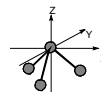
2. (600) Определить количество различных частот, которые должны наблюдаться в КР спектре для циклической молекулы H_n ($n = 4k + 2$) группы D_{nh} .

3. (400) Найти энергию d_{z^2} орбитали для иона с электронной конфигурацией d^1 в поле 8 зарядов, из которых 4 имеют заряд q , а 4 других $2q$ (см. рисунок). Все заряды расположены по сторонам квадрата.



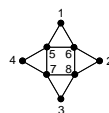
4. (400) Каждая молекула донора D связана с акцептором $A1$ молекулярным стержнем, и они находятся на расстоянии R_0 , где R_0 – расстояние тушения по диполь-дипольному механизму. Время жизни возбужденного состояния свободного донора D 10^{-6} сек. В раствор добавлен еще и другой тушитель $A2$ с концентрацией 10^{-3} М. Определить константу бимолекулярного тушения донора D молекулой $A2$, если квантовый выход люминесценции донора уменьшился в 3 раза по сравнению со случаем отсутствия обоих тушителей ($A1$ и $A2$).

5. (300) Определить поляризацию и энергию переходов для молекулы H_4 с группой симметрии C_{3v} (см. рисунок).



Весенний семестр, КР2

1. (500) На рисунке показано строение молекулы H_8 . Для какого из трех состояний (нейтральная молекула, анион с одним дополнительным электроном и дианион с двумя электронами) будет наблюдаться эффект Яна-Теллера?

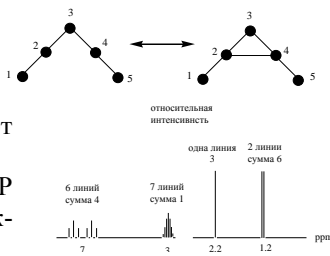


2. (500) Определить полный ядерный спин, который будет реализоваться для нулевого вращательного уровня ($J = 0$) молекулы тяжелой воды D_2O (группа симметрии C_{2v}).

3. (300) Интенсивность крайней линии в спектре ЭПР атома дейтерия будем считать за единицу. Сколько линий будет в спектре ЭПР, чему будет равна константа (константы) расщепления и чему будет равна интенсив-

ность крайней линии для **линейного радикала D_n** (по отношению к интенсивности крайней линии атома D)?

4. (400) Определить изменение спектра ЭПР радикала H_5 при обратимом замыкании связи между 2 и 4 атомами, как это показано на рисунке. Найти вид спектра при увеличении константы скорости обмена от нуля до бесконечности.



5. (300) На рисунке представлен спектр ЯМР соединения состава $C_{10}H_{14}$. Предсказать структуру этого соединения с обоснованием ответа.

Примеры вариантов коллоквиумов

Осенний семестр, K1

1. Определить электронную конфигурацию, для которой основным является 9G терм. Какой из мультиплетов будет нижним по энергии при учете спин-орбитального взаимодействия, и чему будет равна его энергия?
2. Система из 4 электронов имеет полный спин 2. Определить спиновые функции системы в этом состоянии.
3. Для электронной конфигурации l^4 определить количество термов с максимальным спином. Какой из них является основным.
4. Для электронной конфигурации l^n определить энергию и вид нижних по энергии термов в случае jj связи. Конфигурация заполнена менее чем наполовину и число электронов n является четным числом.
5. Представить расщепление спектральной линии перехода $^2P \rightarrow ^2S$ (испускание) в атоме Na в сильном магнитном поле (эффект Пашена-Бака) с учетом слабого спин-орбитального взаимодействия. Объяснить распределение относительных интенсивностей компонент спектра при поперечном наблюдении (магнитное поле вдоль оси Z, регистрация люминесценции перпендикулярно этой оси, например, вдоль оси X).

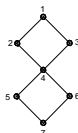
Осенний семестр, K2

1. Построить таблицу характеров для абелевой группы, в которой имеется три операции симметрии.
2. Для радикала H_5 , строение которого показано на рисунке (плоская частица), определить число линий поглощения, соответствующих разрешенным переходам, поляризацию и энергию этих линий. Все резонансные интегралы считать одинаковыми.
3. По теории возмущений определить энергию и вид молекулярной орбитали неспаренного электрона π -радикала, по-

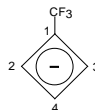


казанного на рисунке (разрезать на циклическую систему и изолированный 13 центр). Сравнить с точным решением.

4. Определите распределение спиновой плотности в радикале H_7 , строение которого показано на рисунке. Все резонансные интегралы считать одинаковыми. Как изменится распределение спиновой плотности, если первый атом водорода заменить на атом дейтерия?



5. Определить изменение спиновой плотности на 2-м центре циклобутадиенового анион-радикала при введении CF_3 заместителя в первое положение (см. рисунок).



Осенний семестр, К3

1. Определить все термы конфигурации d^7 , найти спин-орбитальное расщепление основного терма (мультиплеты и их энергии).
2. Система состоит из трех частиц со спинами $S_1 = S$, $S_2 = S - 1$, $S_3 = S - 2$. Сколько значений полного спина $S_{\text{полн}}$ может реализовать для этой системы? Найти ответ для случаев, когда S – целое и полуцелое числа.
3. Система состоит из трех частиц со спинами $S_1 = 2$, $S_2 = 1$, $S_3 = 0$. Определить функции состояния с минимальным полным спином.
4. Определить число линий и расстояние между ними при расщеплении в слабом магнитном поле меньшей по энергии спектральной компоненты (компоненты появляются в результате спин-орбитального взаимодействия) второй линии Бальмера атома водорода ($2p^1 \rightarrow 3d^1$) при поляризации, совпадающей с направлением магнитного поля.
5. Найти хотя бы один мультиплет, для которого g-фактор равен -10 (минус десять)

Осенний семестр, К4

1. Плоская циклическая π -система из 8 π -центров (см. рисунок) на одном из центров (обозначим его за 1) имеет индуктивный заместитель CH_3 . Определить предпочтительное направление электрофильного замещения для этой системы (центры 2-8).

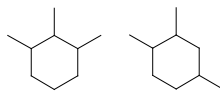


2. Для π -системы из 7 π -центров (см. рисунок) определить основной терм и спиновую плотность на 4 и 5 центрах.

3. Определить основной терм молекулярного иона $Ni^{2+}H_6$ (группа O_h , для иона Ni^{2+} рассматривать только 3d орбитали, его электронная конфигурация $3d^8$).

4. В плоской циклическом анионе H_n^- ($n = 4k$) один из атомов водорода заменен на атом дейтерия (получится циклический анион $H_{n-1}D^-$). Определить основной терм аниона $H_{n-1}D^-$ и спиновую плотность на атоме дейтерия. Резонансные интегралы β_{HH} и β_{HD} считать одинаковыми.

5. Найти метод определения (и определить) относительную стабильность изомерных форм π -радикалов (см. рисунок).



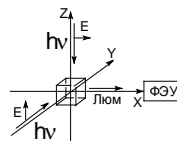
Весенний семестр, К1

1. Определить разрешенность реакции двух плоских циклических молекул $H_n + H_m \rightarrow H_{n+m}$ с образованием также циклической молекулы H_{n+m} (плоскости молекул и плоскость сближения совпадают). Числа n и m равны $n = 4k + 2$ и $m = 4k' + 2$. Найти изменение полной электронной энергии в этой реакции.

2. Рассчитать, как изменится общее расщепление d-орбиталей (от самой нижней по энергии до самой высокой) для иона с d^1 электронной конфигурацией, который первоначально находился в поле октаэдра, после удаления трех лигандов.

3. Донор в возбужденном синглетном состоянии имеет время жизни 10 нс. В раствор добавили два типа акцепторов (А и В), которые тушат возбуждение донора по диполь-дипольному механизму с характерными расстояниями R_0^A и R_0^B . Каждая молекула донора имеет акцептор А на расстоянии R_0^A и акцептор В на расстоянии R_0^B . Определить время жизни возбужденного донора в этих условиях.

4. Определить степень поляризации люминесценции при возбуждении образца двумя пучками света, падающими по осям Z и Y, с поляризациями, указанными на рисунке. Люминесценция наблюдается по оси X.

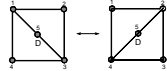


5. На раствор молекул с концентрацией 10^{-5} М, находящийся в кювете объемом 1 см^3 и имеющей форму куба, на переднюю грань падает поток света сечением 1 см^2 с интенсивностью 10^{18} квантов/сек. Свет по частоте попадает в центр полосы поглощения, которая имеет коэффициент поглощения $\varepsilon = 10^4$ л/моль \times см. Время жизни люминесценции этих молекул 10 нс. Определить количество возбужденных молекул в кювете.

6. Определить, как изменится общее расщепление d-орбиталей (от самой нижней по энергии до самой высокой) для иона с d^1 электронной конфигурацией, который первоначально находился в поле 8 лигандов, составляющих куб, при удалении двух лигандов, расположенных на диагонали куба.

Весенний семестр, К2

1. Определить основной терм плоского молекулярного иона H_8^{3-} (строение показано на рисунке) и установить, будет ли проявляться эффект Яна-Теллера для этой частицы. Все резонансные интегралы считать одинаковыми.
2. Определить симметрию ядерной спиновой функции для молекулы дейтерированного этилена C_2D_4 (группа симметрии D_{2h}), относящейся к полному ядерному спину ядер дейтерия $I_{\text{полн}} = 3$.
3. Ион $\text{Ni}(\text{II})$ (электронная конфигурация $3d^8$) имеет спин $S = 1$ и g -фактор g_{Ni} . Радикал R имеет спин $S = 1/2$ и g -фактор g_{R} . Ион и радикал образовали радикальный комплекс $\text{Ni}^{2+}\text{-R}$, для которого полный спин $S_{\text{полн}} = 1/2$. Определить, какой g -фактор ($g_{\text{Ni-R}}$) будет иметь этот радикальный комплекс в спектре ЭПР?
4. Определить изменение спектра ЭПР для радикала DN_4 при увеличении константы скорости обмена от нуля до бесконечности. Строение и превращения радикала представлены на рисунке. Все резонансные интегралы в этой частице считать одинаковыми.
5. Молекула из одинаковых атомов имеет строение куба, сторона которого содержит N атомов. Определить в общем виде (зависимость от N) количество частот, проявляющихся в ИК спектре. Определить также процент проявляющихся в ИК спектре частот при $N \rightarrow \infty$. Будут ли отличаться случаи четного и нечетного N ? Рассматривать молекулу в рамках группы D_{4h} .



Весенний семестр, К3

1. Определить расщепление между самой высокой по энергии d -орбиталью и самой низкой (указать орбитали) для иона с конфигурацией d^1 в поле 6 лигандов, 4 из которых имеют заряд q и образуют квадрат в плоскости XY , а два лиганда находятся на оси Z и имеют заряд $2q$. Расстояния до всех лигандов равны a .
2. Определить разрешенность реакции двух молекул ацетилена с образованием циклобутадиена. Нарисовать корреляционную диаграмму.
3. Плоские круглые абсолютно поглощающие молекулы в слое раствора жидкого кристалла ориентированы перпендикулярно падающему излучению и создают оптическую плотность $D \ll 1$. Как изменится оптическая плотность, если подогреть раствор. При таком подогреве плоскость молекул, сохраняя вертикальное положение, приобретает случайное распределение по углу поворота вокруг вертикальной оси Z (на рисунке ось Z перпендикулярна плоскости изображения).
4. Определить поляризацию и энергию самого длинноволнового перехода для молекулы H_8 , имеющей строение ванны. Строение молекулы и система

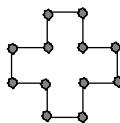
координат указаны на рисунке. Жирными линиями указаны связи между атомами водорода. Группа симметрии молекулы?

5. Время люминесценции молекул с радиусом 5 Å в водном растворе при комнатной температуре равно 5 нс. Люминесценцию возбуждают поляризованным лазерным излучением. Определить степень поляризации люминесценции. Как будет меняться степень поляризации при охлаждении раствора вплоть до замораживания?

Весенний семестр, К4

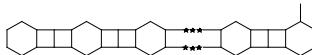
1. Для плоской циклической молекулы X_N ($N = 4k + 2$) найти число различных частот колебаний, проявляющихся в ИК спектре. Определить это число при $N \rightarrow \infty$.

2. Определить, будет ли проявляться эффект Яна-Теллера для молекулы H_{12} , строение которой показано на рисунке (группа D_{4h}). Ответ обосновать определением вида и энергии МО и основного терма молекулы.



3. при подогреве замороженной матрицы до температуры 150 К степень поляризации флюоресценции уменьшилась в два раза. Оценить вязкость расплавленной матрицы, если люминесцирующая молекула имеет радиус 5 Å.

4. Определить общую протяженность спектра ЭПР (от одной крайней линии до другой) для π -радикала, строение которого представлено на рисунке. Количество бензольных колец – N . Выразить ответы через N .



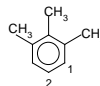
5. Определить изменение спектра ЭПР катион-радикала H_2^+ при включении реакции $H_2^+ \rightarrow H + H^+$, когда каждый катион радикал изолирован в индивидуальной полости цеолита. Представить спектры ЭПР во всех трех случаях обмена. Считать, что скорости прямой и обратной реакции совпадают.

Перечень теоретических вопросов к экзамену по курсу «Строение вещества»

Зимняя сессия

1. Спин, спиновые функции, спиновые операторы. Определить спиновые состояния и спиновые функции для системы из двух одинаковых частиц со спином 1.
2. Вырождение и термы электронных конфигураций. (в дополнение: найти вырождение и термы для l^2 конфигурации в предположении, что у электронов нет спина (принцип Паули сохраняется).
3. Спин-орбитальное расщепление. (в дополнение: проиллюстрировать на примере перехода $p^3 \rightarrow p^2d^1$ (на сколько линий расщепляется переход между основными термами этих конфигураций в спектре, расстояния между линиями?)).
4. Эффект Пашена-Бака (проиллюстрировать рассмотрением вопроса о том, на сколько уровней расщепится терм ^{2S+1}L).
5. Теория влияния заместителей на вырожденные орбитали в π -системах (определить в общем виде расщепление вырожденных орбиталей циклической π -системы, содержащей N центров и имеющей один индуктивный заместитель).
6. Линейный и квадратичный эффекты Штарка. (После теоретической части проиллюстрировать определением изменения энергии $1s$ орбитали атома водорода в однородном электрическом поле E).
7. Классификация термов и нахождение основного терма линейных молекул. (После теоретической части проиллюстрировать определением основного терма линейного радикала $H-Cl-H$).
8. Теория представлений, неприводимые представления, таблицы характеров. (После теоретической части проиллюстрировать построением таблицы характеров для D_{3d} группы).
9. Свойства альтернантных π -систем. (После теоретической части показать, что π -электронный заряд на всех центрах в альтернантных системах равен единице).
10. Определение стабильности π -систем: молекулы, радикалы.
11. Теория возмущений при учете межэлектронного отталкивания для многоэлектронных атомов. Определить потенциал ионизации иона H^+ .
12. Классификация термов линейных молекул. Определить основной терм линейного радикала N_n (рассматривать только p -орбитали атома азота).
13. Гибридизация, проективный метод нахождения гибридных орбиталей (на примере гибридных орбиталей атома углерода молекулы X_2CX_2 , в которой одна плоскость $X-C-X$ перпендикулярна другой плоскости $X-C-X$).
14. Свойства альтернантных систем.

15. Теория радикального замещения для систем с индуктивными заместителями. В качестве иллюстрации рассмотреть направления предпочтительного замещения (1 или 2, см. рисунок) для молекулы 1,2,3-триметилбензола.



16. Спин, спиновые функции, спиновые операторы. Определить спиновые состояния и спиновые функции для системы из двух одинаковых частиц со спином 1.

17. Вырождение и термы электронных конфигураций. (в дополнение: найти вырождение и термы для l^2 конфигурации в предположении, что у электронов нет спина (принцип Паули сохраняется).

18. Спин-орбитальное расщепление. (в дополнение: проиллюстрировать на примере перехода $p^3 \rightarrow p^2d^1$ (на сколько линий расщепляется переход между основными термами этих конфигураций в спектре, расстояния между линиями?)).

19. Эффект Пашена-Бака (проиллюстрировать рассмотрением вопроса о том, на сколько уровней расщепится терм ^{2S+1}L).

20. Теория влияния заместителей на вырожденные орбитали в π -системах (определить в общем виде расщепление вырожденных орбиталей циклической π -системы, содержащей N центров и имеющей один индуктивный заместитель).

Весенняя сессия

1. Правила Вудворда-Гоффмана. Из соображений симметрии определить как протекает (κT , $h\nu$?) реакция $2H_2 \rightarrow H_4$ с образованием линейной молекулы H_4 , определить изменение полной электронной энергии в этой реакции.

2. Теория кристаллического поля, приближения, потенциал кристаллического поля для p-орбиталей. Определить количественно расщепление p-орбиталей (p^1 конфигурация) в поле 3-х эквивалентных лигандов (группа D_{3h}).

3. Законы люминесценции, происхождение. Тушение люминесценции по обменному механизму. Кинетика люминесценции в этом случае. Вывод уравнения Перрена.

4. КР спектры, правила отбора. Определить по каким представлениям преобразуются компоненты тензора поляризуемости в группе $C_{\infty v}$.

5. Связь ядерного спина и вращения молекул, вращательные уровни и вращательный спектр для гомоядерных молекул. Проиллюстрировать на примере ион-радикала Br_2^- (изотопы ^{79}Br , 50%, $I=3/2$, ^{81}Br , 50%, $I=3/2$).

6. Принцип Франка-Кондона для электронных переходов, структура и форма полос электронного поглощения. Определить параметр Франка-Кондона для 0-0 и 0-1 переходов для случая, когда поверхности основного

и возбужденного термов тождественны (поверхность возбужденного терма сдвинута вверх по вертикальной оси энергии).

7. Колебательно - вращательная спектроскопия. Диаграммы Фортра. Энергии переходов в R, Q и P ветвях. Почему для гомоядерных двухатомных молекул отсутствует Q ветвь?

8. Спин-гамильтониан на примере молекулярного иона H_2^+ . Какой длины волны радиоизлучение будет поглощаться облаком ионов H_2^+ в межзвездном пространстве в отсутствии магнитного поля?

9. Проявление обмена в спектрах ЭПР. Обмен многим положениям. Ширина линий при увеличении скорости обмена от нуля до бесконечности. Определить изменение спектра ЭПР ион-радикала Cl_2^- при увеличении концентрации молекул хлора, по которым прыгает электрон ($\text{Cl}_2^{\bullet} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^{\bullet}$). Считать, что константа сверхтонкого расщепления на ядре хлора равна 100 Э, спин ядра хлора 3/2.

10. Причины появления изотропного спин-спинового взаимодействия в ЯМР. Предсказать строение соединения с общей формулой $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, имеющего в спектре ЯМР 1 линию в области 7 мд. Ответ обосновать.

11. Правила Вудворда-Гоффмана. Из соображений симметрии определить как протекает (κT , $h\nu$?) реакция $2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_4$ с образованием линейной молекулы H_4 , определить изменение полной электронной энергии в этой реакции.

12. Теория кристаллического поля, приближения, потенциал кристаллического поля для p-орбиталей. Определить количественно расщепление p-орбиталей (p^1 конфигурация) в поле 3-х эквивалентных лигандов (группа D_{3h}).

13. Законы люминесценции, происхождение. Тушение люминесценции по обменному механизму. Кинетика люминесценции в этом случае. Вывод уравнения Перрена.

14. КР спектры, правила отбора. Определить по каким представлениям преобразуются компоненты тензора поляризуемости в группе $\text{C}_{\infty v}$.

15. Связь ядерного спина и вращения молекул, вращательные уровни и вращательный спектр для гомоядерных молекул. Проиллюстрировать на примере ион-радикала Br_2^- (изотопы ^{79}Br , 50%, $I=3/2$, ^{81}Br , 50%, $I=3/2$).

16. Тушение люминесценции. Вывод уравнений Штерна-Фольмера и Перрена.

17. Колебательно-вращательные спектры линейных молекул (объяснить, почему в колебательно-вращательных спектрах гомоядерных двухатомных молекул отсутствует Q-ветвь).

18. Эффект Яна-Теллера. Доказать теорему Яна-Теллера для группы D_{4h} .

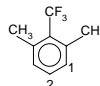
19. Связь ядерного спина и вращения молекул. Проиллюстрировать на примере линейного радикала N-Cl-N . Найти процент молекул имеющих четные вращательные уровни. Считать, что β_{3s-1s} значительно больше β_{3p-1s} .

20. Анизотропное СТВ в спектрах ЭПР. Рассчитать компоненту T_{xx} тензора анизотропного СТВ для возбужденного атома Н с электронной конфигурацией $2p^1$.

Примеры задач на экзамене

Зимняя сессия

1. Определить преимущественное направление радикального замещения (центры 1 и 2) в молекуле 1,3-диметил-2-перфторметил-бензола (строение на рисунке).



2. Определить какому из термов электронной конфигурации

p^2 принадлежит функция $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1^+0^-) + (1^-0^+)]$. Напомним, что 1 и 0 обо-

значают проекции орбитального момента, а знаки + и - - проекции спина.

3. Определить расщепление (уровни энергии и вырождение) p^2 конфигурации в очень сильном магнитном поле (считаем, что взаимодействие магнитных моментов с магнитным полем сильнее кулоновского отталкивания электронов, однако взаимодействие электронов с ядром больше магнитного взаимодействия).

4. В тетраэдрической молекуле N_4 , в которой все атомы связаны между собой, рвется одна Н-Н связь. Определить изменение оптического спектра (указать энергии и поляризацию переходов в обоих случаях).

5. Определить распределение спиновой плотности для анион-радикала нафталина по теории возмущений.

6. За счет спин-орбитального взаимодействия полное расщепление термина $2S+1L$ (расстояние между мультиплетами с максимальным и минимальным значениями J) равно 14λ . Определить величины S и L.

7. Определить расщепление уровней (функции и энергии) возбужденного состояния атома водорода с главным квантовым числом 2 в слабом внешнем магнитном поле.

8. Определить центр, на котором существует максимальная и минимальная спиновые плотности, и определить их величины для π -радикала, строение которого показано на рисунке.

9. Определить разложение на неприводимые представления симметричной части прямых произведений $[\Pi \times \Pi]_s$ и $[\Delta \times \Delta]_s$ группы $C_{\infty v}$.

10. Рассмотреть предпочтительное направление присоединения атома Н к пентадиенильному π -радикалу.

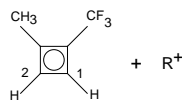
11. Вырождение конфигураций $l^{(n+1)}$ и l^n делится нацело. Найти последовательности таких конфигураций.

12. Рассчитать в приближении Хюккеля уровни энергии и найти волновые функции одноэлектронных состояний линейной молекулы $Al\ Sc\ Al$, используя базис из p -орбиталей для Al и d -орбиталей для Sc . Положить их кулоновские интегралы одинаковыми. Для σ -системы резонансный интеграл принять равным β_σ , для π -системы - β_π ($|\beta_\sigma| > |\beta_\pi|$). Найти терм основного состояния.

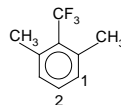
13. Найти распределение заряда на атомах в возбужденном $\pi\pi^*$ состоянии молекулы формальдегида (электрон переносится с несвязывающей орбитали кислорода на разрыхляющую орбиталь двойной связи). $\alpha_O = \alpha_C + \beta$

14. Определить распределение спиновой плотности для циклического радикала H_N , если один из атомов водорода заменить на атом дейтерия. Резонансные интегралы считать сохраняющимися.

15. Определить направление преимущественного замещения для системы $(CF_3)CH_3-C_4H_3$ (неэквивалентные центры 1 и 2) в случае атаки электрофильного реагента ($\xi_{CF_3} = \xi_F = 0.3$; $\xi_{CH_3} = \xi_H = -0.1$)



16. Определить преимущественное направление радикального замещения (центры 1 и 2) в молекуле 1,3-диметил-2-трифторметилбензола (строение на рисунке).



17. Определить какому из термов электронной конфигурации p^2 принадлежит функция

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(1^+ 0^-) + (1^- 0^+) \right]$$

Напомним, что 1 и 0 обозначают проекции орбитального момента, а знаки + и - - проекции спина.

18. Определить расщепление (уровни энергии и вырождение) p^2 конфигурации в очень сильном магнитном поле (считаем, что взаимодействие магнитных моментов с магнитным полем сильнее кулоновского отталкивания электронов, однако взаимодействие электронов с ядром больше магнитного взаимодействия).

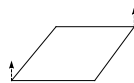
19. В тетраэдрической молекуле H_4 , в которой все атомы связаны между собой, рвется одна Н-Н связь. Определить изменение оптического спектра (указать энергии и поляризацию переходов в обоих случаях).

20. Определить распределение спиновой плотности для анион-радикала нафталина по теории возмущений.

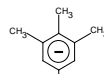
Весенняя сессия:

1. Определить количество, энергию и поляризацию линий поглощения в оптическом спектре для молекулы H_6 , строение которой относится к группе O_h . Считать резонансные интегралы для всех связей, указанных сплошными линиями, одинаковыми.

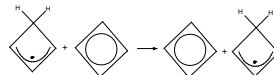
2. В плоской молекуле X_4 квадратного строения два противоположных атома подняли вверх на одну высоту (см. рисунок). Как изменится при этом количество различных частот колебаний, наблюдаемых в ИК и КР спектрах?



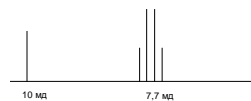
3. Определить число линий в спектре ЭПР для анион-радикала ($C_{10}H_{14}$)⁻, строение которого показано на рисунке.



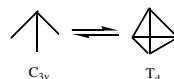
4. В растворе находятся молекулы циклобутадиена с концентрацией 0.01 М. В результате радиационно-химического процесса в растворе появляется атом водорода, который присоединяется к молекуле циклобутадиена по двойной связи с образованием радикала. При каждом столкновении радикала с молекулой циклобутадиена атом водорода (один и тот же) перепрыгивает на нее ($k_{diff} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Определить вид спектра ЭПР в этих условиях (число линий, относительную интенсивность и ширину линий). Если бы прыжков атома водорода не было, ширина линий в спектре ЭПР радикала была бы равна 1 Э.



5. Определить строение соединения с общей формулой C_7H_5ClO , которое имеет спектр ЯМР, представленный на рисунке. Интегральные интенсивности групп в области 10 и 7,7 мд относятся как 1:4.

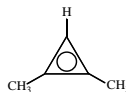


6. Построить корреляционную диаграмму и определить изменение энергии для реакции $H_4 (C_{3v}) \rightarrow H_4 (T_d)$ (рисунок).



7. Определить общий сдвиг d-орбиталей иона с электронной конфигурацией d^1 в поле квадрата со стороной a и зарядом q . Заряд равномерно распределен по квадрату, а ион находится в центре квадрата.

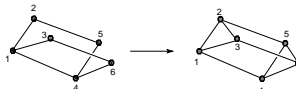
8. К линейной молекуле X_n добавили еще один атом так что X_{n+1} также линейная частица. Определить как изменится количество частот четных нелинейных колебаний (во время таких колебаний молекула становится нелинейной) при такой трансформации молекулы.



9. Определить спектр ЭПР π -радикала C_5H_7 (число линий, относительная интенсивность и величины расщеплений), имеющего строение, показанного на рисунке.

10. Определить, будет ли проявляться эффект Яна-Теллера для иона CuH_3^{2+} (группа симметрии D_{3h} , ион Cu^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^9$).

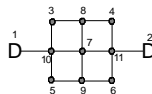
11. Определить разрешенность реакции превращения молекулы H_6 , показанной на рисунке. Атомы 1,2,3 и 4,5,6. образуют



правильные треугольники. Построить корреляционную диаграмму, используя неприводимые представления групп симметрии, к которым принадлежат эти молекулы, и определить изменение полной электронной энергии в такой реакции. Считать все резонансные интегралы между связанными атомами одинаковыми.

12. Для иона с электронной конфигурацией $3d^1$ и с 5 одинаковыми лигандами, находящимися на одинаковом расстоянии и образующими группу D_{3h} , определить изменение энергии d_{z^2} орбитали при удалении двух аксиальных (вдоль оси Z) лигандов.

13. Сколько различных частот можно зарегистрировать в КР спектре молекулы, состоящей из N атомов и отно-



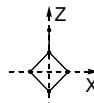
сящейся к группе симметрии D_{2h} ?

14. Определить спектр ЭПР радикала H_9D_2 , строение которого показано на рисунке.



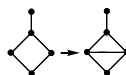
15. Определить спектр ЭПР (число линий, относительную интенсивность и константы расщепления) радикала H_7 при бесконечно быстром обмене, показанном на рисунке. “Хвостовой” атом водорода прыгает из середины только в правый угол и обратно в середину. Константы скорости в обе стороны равны.

16. Найти энергию и поляризацию линий поглощения радикала H_5 , строение которого показано на рисунке.

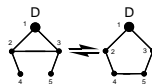


17. Две одинаковые линейные молекулы, состоящие из N разных атомов (группы $C_{\infty v}$), объединяются в одну циклическую молекулу (группа C_{2v}). Определить изменение количества различных частот колебаний, проявляющихся в ИК спектре, при таком объединении.

18. Радикал H_5 имеет строение, показанное на рисунке. Будет ли увеличиваться или уменьшаться (на сколько?) константа СТС на "хвостовом" атоме водорода при замыкании дополнительной связи (см. рисунок)?



19. Определить спектр ЭПР (число линий, их относительную интенсивность и константы расщепления) при очень быстром обмене для радикала DH_4 , структурные превращения которого показаны на рисунке.



20. Определить строение молекулы C_3H_6O по представленному ЯМР спектру.



7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974
2. Флюге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1, 2.
3. Бажин Н.М., Войтюк А. А. Задачи по строению вещества. Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 1979.
4. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
5. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
6. Бажин Н. М., Салихов К. М. Атом. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986.
7. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Двухатомные молекулы. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1991.
8. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
9. Симкин Б. Я., Клецкий М. Е., Глуховцев М. Н. Задачи по теории строения молекул. Ростов Н/Д: Феникс, 1997.
10. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
11. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущенных молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
12. Вудворд Р., Гоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
13. Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. М.: Мир, 1977.
14. Лер Р., Марчланд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1976.
15. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976.
16. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
17. Войтюк А. А. Симметрия молекул. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1988.
18. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964.
19. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.
20. Берсукер И. Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.
21. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Электронная спектроскопия координационных соединений. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1995.
22. Плюснин В. Ф. Атомная спектроскопия. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2010.
23. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.

24. Наберухин Ю. И. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1973.
25. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. М.: Наука, 1963.
26. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А., Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1977.
27. Звелто О. Физика лазеров. М.: Мир, 1979.
28. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. М.: Мир, 1985.
29. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
30. Конингстайн И. А. Введение в теорию комбинационного рассеяния. М.: Мир, 1975.
31. Маклочлан К. А. Магнитный резонанс. М.: Мир, 1967.
32. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение ЭПР в химии. М.: Наука, 1962.
33. Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
34. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
35. Бажин Н. М., Цветков Ю. Д. Сверхтонкая структура спектров ЭПР свободных радикалов. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1973.
36. Бажин Н. М., Салихов К. М. Релаксация свободных радикалов в жидкостях. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1973.
37. Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977.
38. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М.: Мир, 1974.
39. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация ядер и электронов. М.: Наука, 1974.

Список дополнительной литературы

40. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976.
41. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М.: Наука, 1976.
42. Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1981.
43. Флюге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1, 2.
44. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Мир, 1974.
45. Пиментал Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973.

46. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
47. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985.
48. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
49. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967.
50. Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. М.: Мир, 1974.
51. Шусторович Е. М. Химическая связь. М.: Наука, 1973.
52. Стретвизор Э. Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков. М.: Мир, 1965.
53. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
54. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. М.: Мир, 1963.
55. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. М.: Наука, 1975.
56. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
57. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. М.: Наука, 1973.
58. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
59. Казинцева Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Наука, 1971.
60. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976.
61. Уитли П. Определение молекулярной структуры. М.: Мир, 1970.
62. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / Под ред. Г. Вальтера. М.: Мир, 1979.
63. Летохов В. С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987.
64. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии / Под ред. К. Мура. М.: Мир, 1983.
65. Александров Е. Б., Запаский В. С. Лазерная магнитная спектроскопия. М.: Наука, 1986.
66. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
67. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Мир, 1949.
68. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения / Под ред. А. Барнса и У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1981.
69. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- Мел и доска.
- Дополнительные материалы по просьбе студентов – копии требуемых разделов редких изданий.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ».

Автор: Плюснин Виктор Федорович, д.х.н., профессор, заместитель заведующего и профессор кафедры физической химии ФЕН, зав. лабораторией ИХКГ СО РАН

Программа одобрена на заседании кафедры физической химии ФЕН НГУ 21 мая 2014 года. Протокол № 143

Секретарь кафедры
к.х.н.



Л.Н. Зеленина