

Белорусский государственный университет

**УТВЕРЖДАЮ**  
Проректор по учебной работе  
\_\_\_\_\_ А.Л. Толстик  
(подпись)  
27.11.2014г.  
(дата утверждения)  
Регистрационный № УД- 9510 /баз.

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

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

Направления специальности:

- 1-31 05 01-01 научно-производственная деятельность
- 1-31 05 01-02 научно-педагогическая деятельность
- 1-31 05 01-03 фармацевтическая деятельность
- 1-31 05 01-04 охрана окружающей среды

Минск  
2014 г.

**СОСТАВИТЕЛИ:**

А. Н. Рябцев, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;  
Вадим Э. Матулис, доцент кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук.

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

Кафедра физической и коллоидной химии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;  
О. А. Ивашкевич, проректор по научной работе Белорусского государственного университета, доктор химических наук, академик.

**РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой органической химии Белорусского государственного университета  
(протокол № \_\_ от \_\_\_\_\_);

Кафедрой неорганической химии Белорусского государственного университета  
(протокол № \_\_ от \_\_\_\_\_);

Советом химического факультета Белгосуниверситета

\_\_\_\_\_  
(дата, номер протокола)

Председатель

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О.Фамилия)

Ответственный за редакцию: В.Э. Матулис

Ответственный за выпуск: А.Н. Рябцев

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

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

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

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

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

Во второй части настоящего курса, в которой рассматриваются преимущественно вопросы строения молекул, основное внимание обращается на зависимость свойств молекул от их электронного строения, на геометрические параметры молекул и симметрию, электрические и магнитные свойства, электронные, колебательные и вращательные состояния молекул. Цель этой части курса – дать студентам представление о взаимосвязи между электронным строением, пространственной конфигурацией и другими свойствами молекул, а также заложить теоретическую основу спектроскопических методов изучения молекулярной структуры. Студенты должны *знать* характеристики, определяющие важнейшие электрические свойства молекул (дипольный момент и поляризуемость), факторы, от которых зависит геометрическая конфигурация молекул, а также иметь четкое представление о квантованных вращательных, колебательных и электронных состояниях молекул и их относительных энергиях как источниках информации о молекулярной структуре. Студент должен *уметь* рассчитывать дипольный момент и поляризуемость простейших молекул на основании экспериментальных данных в рамках метода Дебая, предсказывать геометрическое расположение атомов в простых молекулах, рассчитывать длины связей, валентные углы, энергии диссоциации для двухатомных молекул из вращательных и колебательных спектров.

Учебный план предусматривает для данной дисциплины 162 часа, из которых 84 часа приходится на аудиторные занятия. Аудиторные занятия, в свою очередь, делятся на лекционные (26 часов), семинарские/практические (26 часов), лабораторные занятия (24 часа) и КСР (8 часов). В процессе семинарских занятий прорабатываются наиболее трудные разделы читаемого курса, на практических занятиях студенты под руководством преподавателя решают задачи по соответствующим разделам курса, а на лабораторных занятиях студенты производят обработку экспериментальных результатов (проводят квантово-химические расчеты, интерпретируют спектры и т.д.). Все эти виды занятий примерно поровну распределяются между двумя вышеупомянутыми частями курса, которые читаются в течение двух последовательных семестров. Контроль самостоятельной работы студентов (КСР) может осуществляться в виде контрольных работ, проводимых в рамках практических занятий, а также проверки домашних заданий, которые студенты получают после каждого практического/лабораторного занятия. Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала используется рейтинговая система.

## ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№	Название темы	Лекции (ауд. час)	Семинарские занятия (ауд. час)	Практические занятия (ауд. час)	Лабораторные занятия (ауд. час)
<b>1.</b>	<b>Квантовая химия</b>				
1.1.	Математический аппарат квантовой механики. Основные постулаты квантовой механики	2	2	-	-
1.2.	Модельные задачи квантовой механики	2	4	2	4
1.3.	Водородоподобный атом	2	2	-	2
1.4.	Многоэлектронные атомы	2	2	-	2
1.5.	Двухатомные молекулы	2	2	-	2
1.6.	Расчетные методы квантовой химии	2	2	2	2
<b>2</b>	<b>Строение молекул</b>				
2.1.	Метод МОЛКАО для многоатомных молекул.	2	4	-	-
2.2.	Реакционная способность молекул в рамках квантово-химических представлений.	2	1	-	-
2.3.	Электрические свойства молекул	2	1	2	2
<b>3.</b>	<b>Основы спектроскопических методов исследования молекулярной структуры</b>	1	-	-	-
3.1.	Вращательные состояния молекул и вращательные спектры	1	1	-	2
3.2.	Колебательные состояния молекул и колебательные спектры	2	1	1	2
3.3.	Электронные состояния молекул и электронные спектры	2	2	1	2
3.4.	Магнитные свойства молекул и спин-резонансная спектроскопия	2	2	-	4
	<b>Итого</b>	<b>26</b>	<b>26</b>	<b>8</b>	<b>24</b>

# **1. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

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

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

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

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

Уравнение Шредингера. Временное и стационарное уравнения Шредингера.

## **1.2. МОДЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ**

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

Гармонический осциллятор. Энергетические состояния и волновые функции.

Жесткий ротатор. Энергетические состояния и волновые функции.

## **1.3. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ**

Задача об атоме водорода. Разделение переменных. Атомные орбитали. Квантовые числа. Графическое представление радиальных и угловых частей. Функции радиального распределения. Энергетические состояния атома водорода.

## **1.4. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ**

Системы тождественных частиц. Одноэлектронное приближение. Спин элементарных частиц. Операторы спина, их коммутационные соотношения, собственные значения, собственные функции. Магнитный момент, связанный со спином. Антисимметричность волновой функции для системы электронов (принцип Паули). Представление волновой функции системы электронов в виде определителя.

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

Атом гелия. Синглетные и триплетные состояния.

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

## **1.5. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ**

Электронная плотность и ее изменения при переходе от разделенных атомов к молекуле. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Вариационный метод Ритца. Понятия о кулоновском и резонансном интеграле и

интеграле перекрытия. Задача о молекулярном ионе водорода. Электронное строение гомоядерных двухатомных молекул. Связывающие и разрыхляющие орбитали,  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали.

## **1.6. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Уравнение Шредингера для молекул. Разделение электронного и ядерного движений. Адиабатическое приближение. Полная энергия. Энергия нулевых колебаний (ZVPE). Стандартные базисные наборы гауссовских функций. STO-NG, K-LMG, базисные наборы с поляризационными и диффузными функциями. Уравнения Рутаана. Характеристика базисных наборов. Сравнительный анализ возможностей различных методов. Проблема выбора уровня теории при проведении квантовохимического исследования.

## **2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

### **2.1. МЕТОД МОЛКАО ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

Приближение Борна-Оппенгеймера. Приближение ЛКАО для многоатомных молекул и необходимость учета их геометрического строения. Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) и ее ограничения. Понятие о точечной симметрии молекул. Диаграммы орбитальных энергий для простейших многоатомных молекул. Канонические и локализованные орбитали. Гибридизация атомных орбиталей и валентные углы. Состояния многоатомных молекул.

### **2.2. МЕТОД ХЮККЕЛЯ ДЛЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ**

Приближения Хюккеля. Решение вековых уравнений и хюккелевский определитель. Линейные сопряженные полиены в методе Хюккеля. Аллильный радикал. Бутадиен. Циклические полиены. Бензол. Ароматичность и правило  $4n + 2$ . Порядки связей,  $\pi$ -электронные плотности и индексы свободной валентности.

### **2.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ**

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

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

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

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

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

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

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

Вращательные состояния молекул. Вращение и вращательные состояния двухатомной молекулы как жесткого ротатора, а также с учетом центробежного растяжения. Вращательные спектры двухатомных молекул и информация, получаемая на их основе. Вращение и вращательные состояния многоатомных молекул. Вращательные состояния и спектр симметричного волчка. Определение межатомных расстояний и валентных углов из вращательных спектров.

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

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

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

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

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

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

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



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

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

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.
3. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992.
4. Заградник Р., Полак Р.. Квантовая химия. М.: Мир, 1979.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии в органической химии (задачник). М.: МГУ, 1977.
6. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1984.
7. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979.
9. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
10. Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н.. Задачи по теории строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
11. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
12. Фларри Р. Квантовая Химия. М.: Мир, 1985.
13. Эткинс П. Физическая химия, т. 1,2. М.: Мир, 1982.

### Дополнительная

1. Волков А.И. Метод молекулярных орбиталей. М.: Новое знание, 2006.
2. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Мир, 1999.
3. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1,2. М.: Мир, 1981.
4. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
5. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений (задачник). М.: Высшая школа, 1984.
6. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
7. Козман У. Введение в квантовую химию, М.: Иностранная литература, 1960.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1975.
9. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. М.: Химия, 1986.
11. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, Бином, 2008.
12. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977.
13. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
14. Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э., Ивашкевич О.А. Прикладная квантовая химия: учебное пособие. Минск: БГУ, 2007.