

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Квантовомеханическое описание систем. Операторы. Основные постулаты квантовой механики: о существовании волновой функции, об измеряемых величинах, о среднем; принцип неопределенности, принцип суперпозиции, принцип соответствия. Коммутатор операторов. Теорема о коммутирующих операторах. Уравнение Шредингера: временное и стационарное.

Квантовые состояния гармонического осциллятора. Уровни энергии и собственные функции.

Собственные функции и собственные значения оператора квадрата углового (орбитального) момента. Квантовые состояния жесткого ротатора.

Приближенные методы решения квантовомеханических задач: вариационный подход и теория возмущений.

Квантовомеханическое описание молекулы. Уравнение Шредингера для атомов и молекул. Решение задачи о состояниях одноэлектронного атома. Угловая и радиальная задачи: сферические и радиальные функции; орбитали s , p , d ; радиальные функции распределения электронной плотности.

Выделение электронной и ядерной подзадач. Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера. Электронные и ядерные функции. Поверхность потенциальной энергии: устойчивые, неустойчивые и метастабильные конфигурации молекул.

Построение приближенных решений электронного уравнения. Одноэлектронное приближение. Принцип тождественности и принцип Паули. Определитель Слейтера. Электронная плотность молекулы. Электронная энергия молекулы в состоянии, описываемом определителем Слейтера (правила Слейтера).

Метод Хартри-Фока. Фокиан, кулоновские и обменные операторы. Канонические уравнения Хартри-Фока и канонические орбитали. Орбитальные энергии и их связь с полной электронной энергией. Ограниченный и неограниченный варианты метода Хартри-Фока.

Принцип заполнения. Вертикальные оценки сродства молекулы к электрону и потенциала ионизации (теорема Купманса).

Приближение МО ЛКАО. Метод Хартри-Фока-Рутана (самосогласованного поля). Представление о схеме ССП.

Решение задачи о молекуле водорода в приближении ограниченного метода Хартри-Фока-Рутана с базисом $1s$ функций.

Учет энергии электронной корреляции вариационным методом: метод конфигурационного взаимодействия (варианты метода КВ: КВ1+2 и полное КВ). Уточнение описания основного состояния молекулы водорода с помощью метода КВ с базисом $1s$ функций.

Учет энергии электронной корреляции по теории возмущений: теория возмущений Меллера-Плессе (МП2). Уточнение описания основного состояния молекулы водорода в рамках МП2 с базисом $1s$ функций.

Основы метода функционала плотности. Теорема Хоэнберга-Кона и функционал энергии. Идея Кона и Шэма. Обменно-корреляционная энергия.

Полуэмпирические методы квантовой химии. Приближение нулевого дифференциального перекрытия. Валентное приближение. Расширенный метод Хюккеля. $7g$ -электронное приближение и метод Хюккеля. Энергия делокализации. Анализ распределения электронной плотности по Коулсону: заряды на атомах и порядки связей.

Построение приближенных решений ядерного уравнения. Отделение поступательного движения. Разделение колебательного и вращательного движений. Условия Эк-карта, их физический смысл и границы применимости.

Вращение молекул. Типы волчков: сферический, симметричный, асимметричный.
Уровни энергии сферического и симметричного волчков.

Колебания двух- и многоатомных молекул. Внутренние координаты симметрии и нормальные координаты. Нормальные колебания. Колебательные состояния молекул.

ЛИТЕРАТУРА

основная:

1. Н. Ф. Степанов. «Квантовая механика и квантовая химия». Москва: МИР, Изд. МГУ, 2001. 519 с.
2. В.М. Татевский. «Строение и физикохимические свойства молекул и веществ». Москва: Изд. МГУ, 1994, 463 с.
3. Ю.В. Новаковская. «Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением». Часть I (Общие основы квантовой механики и теории симметрии). Москва: УРСС, 2004, 102 с. Часть II (Квантовые состояния молекул). Москва: УРСС, 2004, 173 с.

дополнительная:

4. Р. Фларри. «Квантовая химия». Москва: Мир, 1985. 472 с.
5. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. «Теория строения молекул». Ростов-Дон: Феникс, 1997, 407 с.
6. С. Фудзинага. «Метод молекулярных орбиталей». Москва: Мир 1983. 461 с.
7. У. Флайгер, «Строение и динамика молекул», том 1. Москва: Мир 1982. 407 с.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, «Квантовая механика (Нерелятивистская теория)», том 3. Москва: Наука. 1989. 766 с.
9. А.Б. Болотин, Н.Ф. Степанов. «Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул». Вильнюс: Элкoм, 1999, 246 с.