

Строение молекул

Программа

Введение.

Различные аспекты термина строение молекул.

I. Квантово-механическая модель молекулы.

Гамильтониан и уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение.

Электронное волновое уравнение. Антисимметричность электронной волновой функции относительно перестановок индексов электронов. Электронная плотность.

Приближенные методы решения электронного волнового уравнения. Метод Хартри-Фока.

Полуэмпирические методы решения электронного уравнения: приближение нулевого дифференциального перекрытия, валентное приближение. Метод Хюккеля. Порядки связей и заряды на атомах как характеристики электронного строения молекул.

Общие свойства симметрии молекулярных систем. Перестановочная симметрия и пространственная (точечная) симметрия. Молекулярная перестановочно-инверсионная группа симметрии.

Точечные группы симметрии молекул. Основные элементы симметрии. Представления и характеры представлений точечных групп симметрии. Вырождение энергетических уровней высокосимметричных систем.

Симметрия молекулярных орбиталей. Правило непересечения. Принцип сохранения орбитальной симметрии. Использование принципа при анализе механизмов химических превращений.

Потенциальная поверхность как графическое представление энергии электронной подсистемы в зависимости от геометрической конфигурации системы ядер молекулы. Общая характеристика потенциальных поверхностей. Равновесные конфигурации молекул.

Симметрия потенциальной поверхности. Утверждения о связи симметрии потенциальной поверхности с перестановочной симметрией системы ядер молекулы и с допустимой точечной симметрией этой системы.

Приближенные методы решения ядерного волнового уравнения. Выделение переменных центра масс и вращательных переменных для системы ядер молекулы. Эйлеровы углы, задающие положение подвижной системы координат. Условия Эккарта.

Общий вид вращательного гамильтониана свободной молекулы. Решение задачи о вращении молекулы как целого. Различные типы волчков.

Гамильтониан относительного движения (колебаний) многоатомной молекулы. Приближенные методы решения задачи о колебаниях молекул. Малые колебания: гармоническое приближение. Нормальные координаты и нормальные колебания. Учет симметрии при анализе задачи о колебаниях молекул.

Электронно-колебательное взаимодействие. Эффекты Яна - Теллера.

Электрические свойства молекул. Дипольный момент и симметрия молекул. Полярные и неполярные молекулы. Поляризуемость молекул.

Магнитные свойства молекул. Магнитный момент молекул. Спин элементарных частиц. Орбитальная и спиновая составляющие магнитного момента.

Испускание, поглощение и рассеяние излучения. Матричные элементы операторов перехода. Дипольное приближение. Правила отбора, их связь с симметрией системы.

II. Электронно-колебательно-вращательные состояния молекул и переходы между ними.

Классификация состояний двух- и многоатомных молекул. Электронные, колебательные и вращательные состояния.

Вращательные состояния и вращательная энергия двухатомной молекулы. Вращательные постоянные. Вращательные спектры поглощения и комбинационного рассеяния двухатомных молекул. Правила отбора.

Вращательные состояния и вращательные спектры многоатомных молекул. Различия в спектрах волчков различных типов. Структурная информация, получаемая из вращательных спектров.

Колебательные состояния двухатомных молекул и колебательные постоянные (гармоническое приближение и осциллятор Морзе). Оценка энергии диссоциации двухатомной молекулы на основании ее колебательных постоянных.

Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул. Правила отбора. Структурная информация, получаемая из колебательно-вращательных спектров.

Колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул. Правила отбора. Структурная информация, получаемая из колебательно-вращательных спектров.

Электронно-колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул. Правила отбора. Принцип Франка-Кондона. Определение молекулярных постоянных по спектроскопическим данным.

Электронно-колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул. Правила отбора. Принцип Франка-Кондона. Определение молекулярных постоянных по спектроскопическим данным.

Спектры комбинационного рассеяния. Правила отбора.

Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Спектры ЭПР и ЯМР.

III. Механическая модель молекулы.

Механическая модель молекулы. Примеры парных потенциалов взаимодействия атомов в молекулах: гармонический осциллятор, потенциал Морзе, потенциал Леннард-Джонса и др.

Межмолекулярные взаимодействия. Классификация типов взаимодействий: прямое электростатическое взаимодействие, поляризационные (индукционные и дисперсионные) взаимодействия.

Молекулярная механика и молекулярная динамика. Корреляционные соотношения структура - свойство (активность).