

КАТЕДРА ПО ФИЗИКОХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧНА ХИМИЯ

КОНСПЕКТ

за кандидат-докторанти (2019/2020 учебна година)

Раздел 1: МОДЕЛИ И МЕТОДИ В КВАНТОВАТА ХИМИЯ

1. Принципи на квантовата химия.

Принцип на неразличимост на елементарните частици. Симетрични и антисиметрични вълнови функции; фермиони и бозони; детерминантно (Слейтерово) представяне на вълновите функции; принцип на Паули.

2. Основни приближения в квантовата химия.

Приближение на Хартри-Фок - едноелектронно приближение; дефиниция на понятието орбитала; енергия на електронна корелация. Приближение на Борн-Опенхаймер. Спин-орбитално приближение. Нерелативистично приближение. π -електронно приближение. Неемпирични, полумемпирични и емпирични квантовохимични методи.

3. Основни физически модели и математически методи в квантовата химия.

Метод на самосъгласуваното поле; итеративна процедура. Теория на молекулните орбитали. ЛКАО-МО модел - връзка с химията. Теория на резонанса. Модел на валентните връзки. Сравнение на моделите. Вариационен метод. Теория на пертурбациите.

4. Квантова теория на атома.

Атомна симетрия и систематика на състоянията; атомни орбитали; принцип на построяването; мултиплетност; правило на Хунд; електронна конфигурация на многоелектронни атоми; ефективни заряди на атомите. Атомни спектри; енергии на преходите; сили на осцилатора.

Раздел 2: КВАНТОВА ТЕОРИЯ НА ХИМИЧНАТА ВРЪЗКА

5. Класически аспекти на структурната теория. Молекулна симетрия.

Топология, геометрия и симетрия на молекулите. Симетрични операции и групи на симетрия. Определение на понятието група; неприводими представяния; систематика на квантовите състояния на симетрични системи. Връзка между симетрия и свойства.

6. Природа на йонната връзка.

Класическа електростатична теория на Борн-Хайзенберг; поляризационни и индукционни ефекти; йонна връзка в твърди тела.

7. Ковалентна връзка.

Химична връзка при молекули с цилиндрична симетрия. Генезис на молекулните квантови състояния - физически модел за възникване на ковалентна връзка в двуатомни хомоядрени молекули; хетероядрени и многоатомни молекули. Молекулни вълнови функции; осево квантово число; σ -, π -, δ -връзки; хомеополярни и полярни връзки; принцип на построяването. Орбитална симетрия; корелационни диаграми; правило за съхранение на орбиталната симетрия - правило на Уудуард-Хофман.

8. Геометрична конфигурация на многоатомни молекули.

Геометрична конфигурация на молекулите; общ преглед на теоретичните методи за определяне на молекулната конфигурация. Хибридизация. Критерии за конфигурационната устойчивост на молекулите; ефект на Ян-Телер.

9. Делокализирана химична връзка. Спрегнати системи. Твърди тела.

Локализирани и делокализирани връзки; дву- и многоцентрови връзки; колективни ефекти; връзка между локализация на връзките и адитивност в свойствата; спрежение. Метод на Хюкел; топологична матрица; ароматност, псевдоароматност и антиароматност; алтернантни и неалтернантни системи; енергия на делокализация; индекси на електронната структура.

10. Химична връзка в системи с трансляционна симетрия.

Транслационна симетрия в твърди тела; дефиниция на кристална структура; химична връзка в кристали; зонна теория; проводящи свойства на твърдите тела; синтетични метали; магнитни свойства; оптични свойства. Енергия на корелация.

11. Химична връзка в координационните съединения.

Теория на кристалното поле; симетрия и енергетичен спектър на комплексите; теория на лигандното поле. Комплекси с пренос на заряда.

12. Междумолекулни сили.

Класификация на междумолекулните сили; ориентационни и индукционни сили; дисперсионни сили - корелационен характер на дисперсионното взаимодействие; осцилаторен модел на дисперсионното взаимодействие; адитивност. Взаимодействие на молекулите на малки разстояния. Ван-дер-Ваалсови молекули. Мостови връзки; водородна връзка; природа на водородната връзка.

Влияние на разтворителя върху свойствата и спектрите на молекулите солватохромен ефект. Модели за теоретично отчитане на влиянието на разтворителя – експлицитно и имплицитно.

Раздел 3: СТРОЕЖ И СВОЙСТВА НА МОЛЕКУЛИТЕ

13. Енергетичен спектър на молекулите.

Електронни, вибрационни, ротационни състояния на молекулите; класификация на електронни състояния и електронни преходи в многоатомни молекули; теория на електронните спектри; интензивност на електронните преходи - диполен момент на прехода; принцип на Франк-Кондон; цвят и строеж на химичните съединения.

Вибрационни и ротационни състояния на многоатомните молекули - отборни правила за преход.

14. Елементарни фотофизични процеси.

Схема на Яблонски. Време на живот на електронно-възбудените състояния; забранени преходи; излъчвателни спектри - луминисценция; безизлъчвателни преходи; скорост на безизлъчвателните преходи; вътрешна и интеркомбинационна конверсия. Спин-орбитално взаимодействие. Свойства на възбудените състояния; фотохимия и спектроскопия. Вътрешномолекулен и междумолекулен пренос на енергията.

15. Строеж и електрични свойства на молекулите.

Електрична поляризуемост; поляризуемост на осцилатор; анизотропия на поляризуемостта; поляризуемост и молекулен строеж.

Диполни моменти; диполен момент и молекулна геометрия; ориентационна поляризуемост.

Зависимост между електричните характеристики на молекулите и диелектрични свойства на веществата. Уравнение на Ланжвен-Дебай.

16. Квантова теория на реакционната способност.

Микроскопски и макроскопски характеристики на химичните процеси; квантова теория на елементарния акт на химичните процеси; класификация и механизъм на елементарните процеси; енергетични повърхности; изчисление на активиращата енергия; енергетична повърхност на реакцията: $\text{H}_2 + \text{H} = \text{H} + \text{H}_2$

Емпирични методи; приближение на изолираната молекула; енергия на локализация; механизъм на радикалови, електрофилни и нуклеофилни реакции при органични молекули.

Тунелни ефекти.

Литература:

1. "Строеж на молекулите", Н.Тютюлков, Университетско издателство, "Св. Климент Охридски", София, 1995 г.
2. "Квантова химия", Н. Тютюлков, Наука и изкуство, София, 1978 г.
3. Лекционни записки по "Строеж на веществото", "Теоретична химия" и "Квантова химия" от Факултета по химия и фармация, СУ "Св. Климент Охридски".