

КАТЕДРА ПО ФИЗИКОХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧНА ХИМИЯ (ИЗЧИСЛИТЕЛНА ХИМИЯ)

КОНСПЕКТ

за кандидат-докторанти (2020/2021 учебна година)

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. Квантова теория на атома.

Уравнение на Шрьодингер за едноелектронен атом. Решения – енергия и вълнова функция. Атомни орбитали. Енергетично изродени състояния. Квантови числа. Многоелектронни атоми – енергетичен спектър и мултиплетност.

3. Основни приближения и методи в квантовата химия.

Едноелектронно приближение; дефиниция на понятието орбитала; енергия на електронна корелация. Приближение на Борн-Опенхаймер. Спин-орбитално приближение. Нерелативистично приближение. Метод на Хартри-Фок. Теория на функционала на плътността.

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

Базисни функции. Теория на молекулните орбитали. Модел на валентните връзки. Сравнение на моделите. Вариационен метод.

5. Пространствена молекулна симетрия.

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. Ковалентна връзка.

Симетрия на двуатомни молекули. Систематика на състоянията в молекулите – сигма-, пи-, делта- връзки. Молекулен ефект на Шарк. Електронен строеж на двуатомни молекули. Правило за съхранение на орбиталната симетрия (приложение при органични реакции: Удуърд-Хофман).

7. Делокализирана химична връзка. Спрегнати системи.

π -Спрежение, колективни ефекти; делокализация на връзките и неадитивност в свойствата. π -Електронно приближение. Метод на Хюкел; топологична матрица. Ароматност, псевдоароматност и антиароматност.

8. Химична връзка в координационните съединения.

Теория на кристалното поле; симетрия, енергетичен спектър, цвят и магнитни свойства на координационните съединения. Теория на лигандното поле.

9. Природа на йонната връзка.

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

10. Химична връзка в системи с трансляционна симетрия.

Транслационна симетрия в твърди тела; дефиниция на кристална структура. Химична връзка в кристали, зонна теория. Проводящи, магнитни и оптични свойства на твърдите тела. Енергия на корелация.

11. Геометрична конфигурация на многоатомни молекули.

Геометрична конфигурация на молекулите; геометрична оптимизация. Критерии за конфигурационната устойчивост на молекулите; ефект на Ян-Телер.

12. Разпределение на електронната плътност.

Атомни заряди. Спинови плътности. Порядък на химичните връзки. Връзка с реактивоспособност.

13. Строеж и електрични свойства на молекулите.

Диполен момент и молекулна геометрия. Електрична поляризуемост. Анизотропия на поляризуемостта. Връзка на поляризуемостта с молекулната рефракция – уравнение на Лоренц-Лоренц. Вибрационна и ориентационна компонента на поляризуемостта. Зависимост между електричните характеристики на молекулите и диелектричните свойства на веществата – уравнение на Ланжвен-Дебай. Квантовохимично пресмятане на диполен момент и поляризуемост.

14. Междумолекулни сили.

Корелационен характер на междумолекулните взаимодействия. Енергия на ориентационно, индукционно и дисперсионно взаимодействие. Потенциал на Ленард-Джоунс. Водородна връзка – условия за образуване и характеристики.

15. Енергетичен спектър на молекулите.

Електронни, вибрационни, ротационни състояния на молекулите. Класификация на електронни състояния и електронни преходи в многоатомни молекули; теория на електронните спектри; диполен момент на прехода и сила на осцилатора; принцип на Франк-Кондон; цвят и строеж на химичните съединения. Вибрационни и ротационни състояния на многоатомните молекули – енергия и отборни правила за преход.

16. Елементарни фотофизични процеси.

Схема на Яблонски: време на живот на електронно-възбудените състояния, абсорбционни, емисионни и безизлъчвателни преходи; забрани за преход. Свойства на възбудените състояния; фотохимия и спектроскопия. Вътрешномолекулен и междумолекулен пренос на енергия във възбудено състояние, екситони.

17. Квантова теория на реакционната способност.

Повърхнина на потенциалната енергия, стационарни точки. Теория на преходното състояние; енергетичен профил на химичните реакции; изчисление на активираща енергия.

Литература:

1. Н. Тютюлков, *Строеж на молекулите*, Университетско издателство “Св. Климент Охридски”, София, 2007 г.
2. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, XI Ed., Oxford University Press, 2018.
3. M. Silberberg, *Chemistry – the molecular nature of matter and change*, VII Ed., The McGraw-Hill Education Inc., 2015.
4. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, III Ed., J. Wiley & Sons, 2017.
5. C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, II Ed., J. Wiley & Sons, 2004.