

**Дополнение «Спектральные и квантово-химические методы
исследования»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

Квантово-химические расчеты

1. **Неэмпирические (*ab initio*) методы квантовой химии.** Уравнение Шредингера и основные приближения, используемые при его решении. Метод Хартри-Фока. Функции базисного набора для атомов. Приближение ЛКАО. Расчёты в случае открытых оболочек. Конфигурационное взаимодействие. Преимущества и ограниченность неэмпирических методов расчёта.
2. **Теория функционала плотности.** Модель Томаса — Ферми. Теорема Хоэнберга — Кона. Уравнение Кона-Шэма. Функционалы обменной и корреляционной энергии. Функции базисного набора для атомов. Расчёты для систем с открытыми оболочками в теории функционала плотности. Преимущества и ограниченность теории функционала плотности.
3. **Полуэмпирические методы квантовой химии.** Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Принципы параметризации полуэмпирических методов. Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Иерархия методов квантовой химии.
4. **Топологические методы квантовой химии.** Электронная плотность. Топологические свойства электронной плотности. Метод локализации электронной плотности – функция электронной локализации (ELF). Метод атома в молекулах (AIM). Критические точки. Соотношение Пуанкаре—Хопфа. Понятие катастрофы для молекулярных систем.
5. **Релятивистские эффекты** в методах квантовой химии и химическом связывании. Уравнение Дирака. Волновые функции для атома водорода в релятивистском случае. Расщепление p-, d- уровней в кристаллическом поле октаэдра и тетраэдра. Эффект скорости, эффект Дарвина, эффект спин-орбитального взаимодействия.

Ядерный магнитный резонанс

6. **Основы метода.** Ядерный парамагнетизм. Явление резонанса. Уравнения Блоха. Время спин-решеточной и время спин-спиновой релаксации. Заселенность уровней энергии, насыщение. Спиновая температура.

Спиновое эхо. Методология эксперимента для жидких и твердых тел. Шкала электромагнитных волн и диапазоны метода ЯМР.

7. **Электростатические взаимодействия** и уширение спектральных линий. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия. Квадрупольные эффекты первого и второго порядков. Сильные и слабые магнитные поля. Сужение квадрупольной ширины, обусловленное молекулярным движением.
8. **Магнитное дипольное уширение** резонансных линий. Гамильтониан магнитного дипольного взаимодействия. Форма спектральной линии двухспиновой и трехспиновой молекулы. Метод моментов. Сужение магнитной дипольной ширины, обусловленное молекулярным движением.
9. **Магнитные взаимодействия ядер с электронами** в твердых телах и жидкостях. Гамильтониан электронно-ядерного взаимодействия. Химический сдвиг. Теория Рэмзи. Косвенная ядерная связь. Найтовский сдвиг. ЯМР в антиферромагнитных и ферромагнитных веществах. Ядерный эффект Оверхаузера. Химическая поляризация ядер.
10. **Импульсные методы ЯМР**. Вращение под магическим углом. ЯМР в двух измерениях (методики NOESY, COSY и EXSY). ЯМР-интроскопия.

Электронный парамагнитный резонанс

11. **Основы метода**. Электронный парамагнетизм. Явление резонанса. Классы веществ и условий, в которых должен наблюдаться ЭПР. Время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Основные параметры спектров ЭПР. Методология эксперимента ЭПР. Шкала электромагнитных волн и диапазоны метода ЭПР.
12. **Гамильтониан взаимодействий электронов**. Кинетическая и потенциальная энергия электронов. Спин-орбитальное взаимодействие. Взаимодействие электронного спинового и орбитального магнитных моментов с внешним магнитным полем. Понятие g-фактора. Магнитное взаимодействие ядерного спина с электронным спиновым и орбитальными моментами. Сверхтонкая структура спектров ЭПР.
13. **Влияние подвижности** молекулярных фрагментов на спектры ЭПР. Случаи быстрого и медленного вращения. Спиновые метки. Изучение химических реакций методом ЭПР.
14. **Применение метода ЭПР**. Соединения разного агрегатного состояния и ЭПР. Строение парамагнитных комплексов d- и f- элементов. Примесные полупроводники. Металлы. Дефекты решетки.
15. **Модификация метода ЭПР**. Метод спинового эха в ЭПР. Метод двойного электронно-ядерного резонанса. Ограничения метода ЭПР.

Электронная спектроскопия

16. **Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях**. Шкала электромагнитных волн и диапазоны электронной спектроскопии. Принцип

Франка - Кондона. Характеристики электронных состояний многоатомных молекул: энергия, волновые функции, мультиплетность, время жизни.

17. **Симметрия и номенклатура электронных состояний.** Классификация и отнесение электронных переходов. Интенсивности полос различных переходов. Правила отбора и нарушения запрета.
18. **Люминесценция** (флуоресценция и фосфоресценция). Основные характеристики люминесценции (спектры поглощения и спектры возбуждения, времена жизни возбужденных состояний, квантовый и энергетический выход люминесценции). Закономерности люминесценции (закон Стокса - Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Практическое использование количественного люминесцентного анализа.

Рентгеновские методы исследования

19. **Природа рентгеновских спектров.** Зависимость частоты перехода краев поглощения или линий испускания от величины порядкового номера элемента (закон Мозли). Взаимосвязь рентгеновских спектров поглощения и характеристических спектров испускания. Классификация рентгеновских методов анализа. Анализ по первичному рентгеновскому излучению (рентгеноэмиссионный). Анализ по вторичному рентгеновскому излучению (рентгенофлуоресцентный). Закон Брэгга - Вульфа.
20. **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия** (электронная спектроскопия для химического анализа - ЭСХА). Метод ЭСХА как непосредственный экспериментальный метод измерения величины энергии химической связи. Возможности ЭСХА для анализа поверхностей.
21. **Рентгеновские спектры.** Эмиссионные спектры. XANES – спектроскопия. EXAFS-спектроскопия как метод структурного анализа твердого тела и его поверхности.
22. **Теория колебательной структуры в фотоэлектронных и рентгеновских спектрах молекул.** Одночастичное гармоническое приближение. Колебательная структура рентгеновских эмиссионных спектров, интерференция электронных колебательных состояний. Влияние релаксации на потенциальные кривые рентгеновских состояний.
23. **Многэлектронные эффекты в рентгеновских и электронных спектрах.** Фотоэлектронные спектры нижних валентных орбиталей: влияние супер-Костер-Крониговских процессов. Теория Оже-спектров в первом порядке теории возмущений. Многэлектронные эффекты в рентгеновских абсорбционных спектрах: shake-up, shake-off-возбуждения в ближней и далекой тонкой структуре. Сателлиты кратной ионизации в рентгеновских эмиссионных спектрах.

Магнетохимия

- 24. Основы метода.** Парамагнетизм свободных ионов и атомов. Магнитная индукция, магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость вещества. Методы измерения магнитной восприимчивости. Единицы измерения магнитной восприимчивости. Метод магнитного разбавления.
- 25. Типы магнитного поведения вещества.** Диамагнетизм. Аддитивная схема Паскаля. Идеальный диамагнетизм. Парамагнетизм. Антиферромагнетизм. Ферромагнетизм. Ферримагнетизм. Магнитные фазовые переходы.
- 26. Теория магнитной восприимчивости Ван-Флека.** Уравнение Ван-Флека. Закон Кюри. Закон Кюри-Вейса. Парамагнетизм Ван-Флека. Эффективный магнитный момент.
- 27. Магнитные свойства обменных кластеров.** Модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека. Обменные кластеры в координационной химии. Температурная зависимость эффективного магнитного момента двухъядерных кластеров.
- 28. Магнетизм и химическая связь.** Определение структуры координационного узла комплексов. Тетраэдрические комплексы с sp^3 -гибридными связями. Квадратно-планарные комплексы с dsp^2 -гибридными связями. Современные приложения магнетохимического метода в различных областях науки.

Колебательная спектроскопия. Инфракрасные спектры и комбинационное рассеяние света

- 29. Классическая задача о колебаниях многоатомных молекул.** Частоты нормальных колебаний молекул. Естественные координаты. Силовые постоянные. Учет симметрии молекулы. Симметрия нормальных колебаний, координаты симметрии.
- 30. Квантово-механический подход к описанию колебательных спектров.** Уровни энергии, их классификация, фундаментальные, обертоновые и составные частоты. Нулевые колебания. Интенсивность полос колебательных спектров. Правила отбора и интенсивность в ИК поглощении и в спектрах КР.
- 31. Анализ нормальных колебаний молекулы по экспериментальным данным.** Сопоставление ИК и КР спектров и выводы о симметрии молекулы. Характеристичность нормальных колебаний. Ограничения концепции групповых частот. Определение силовых полей молекулы и проблема их неоднозначности. Использование изотопических разновидностей молекул. Корреляция силовых постоянных с другими параметрами и свойствами молекул.
- 32. Применение методов колебательной спектроскопии** для качественного и количественного анализов и другие применения в химии. Специфичность колебательных спектров. Исследования динамической изомерии, равновесий, кинетики реакций.

33. **Техника и методики ИК спектроскопии и спектроскопии КР.** Шкала электромагнитных волн и диапазоны методов колебательной спектроскопии. Аппаратура ИК спектроскопии, прозрачные материалы, приготовление образцов. Аппаратура спектроскопии КР, преимущества лазерных источников возбуждения.

Литература.

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: Издательство иностр. лит., 1963.
2. Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, пер. с англ., т. 1-2, М., 1972-73;
3. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, 2 изд., М., 1972;
4. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие для вузов. Издательство: Академия ИЦ, 2008 г. – 383 с.
5. Бейдер Р. «Атомы в молекулах. Квантовая теория.» — М.: Мир, 2001. — 532 с.
6. Вульфсон С. Г. Молекулярная магнетохимия. М.: Наука, 1991. 262 с.
7. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. «Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии». М., "Наука", 1976.
5. Р.Руукко. «Relativistic Effects in Structural Chemistry» Chem. Rev. 1988, 88, 563-594.
8. Дероум А. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. - 403 с.
9. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. 2010. 376 с.
10. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971.
11. Керрингтон А., Маклечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х частях. М: изд. Мир, 1987.
13. Людвиг Дж., Вудбери Г., Электронный спиновой резонанс в полупроводниках, пер. с англ., М., 1964.
14. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Саган. Рентгеновские спектры и химическая связь. Киев, 1981.
15. Нефедов В. И., Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений, М., 1984.
16. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г., Электронная спектроскопия кристаллов, 2 изд., К., 1983;
17. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. - 683 с.
18. Ракитин Ю. В., В. Т. Калинин Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 272 с.
19. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1981.
20. Столяров К.П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах, М.-Л., 1965;
21. Цирельсон В.Г. «Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела». Учебное пособие. 2010 г.-496 с.

22. Эмсли Дж. Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.- М.: Мир, 1968.- 1.- 630 с.; 1969.- 2.- 468 с.
23. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. с англ. под ред. К. М. Салихова, М.: Мир, 1990.
24. Эткинс П., Саймоне М., Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, пер. с англ., М., 1970;

Дополнительная литература

1. А.В. Кондратенко, Л.Н. Мазалов, И.А. Тополь. Высоковозбужденные состояния молекул. Новосибирск: Наука, 1982.
2. Берсукер И.Б. «Строение и свойства координационных соединений». М., "Химия", 1971.
3. Габуда С.П., Плетнев Р.Н., «Применение ЯМР в химии твердого тела» Екатеринбург 1996, 467 с.
4. Габуда С.П., Плетнев Р.Н., Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии Наука, 1988 , 213 с.
5. Габуда С.П., Козлова С.Г. «Неподеленные электронные пары и химическая связь в молекулярных и ионных кристаллах». Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009 г., 164 с.,
6. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009 г., 189 с.
7. Л.Н.Мазалов и др. Рентгеновские спектры молекул. Новосибирск, 1997.
8. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982.
9. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии (растворы и жидкости), 2009.

Составила:

д.х.н. Козлова С.Г.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН