

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Акад. РАН, профессор



/В.В. Лунин/

«27» февраля 2017 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)
Орбитальные подходы в химии и физике твердого тела

Уровень высшего образования:
Специалитет

Направление подготовки (специальность):
04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) ОПОП:
Радиохимия

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №1 от 27.01.2017)

Москва 2017

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 22 июля 2011 года № 729 (в редакции приказов МГУ от 22 ноября 2011 года № 1066, от 21 декабря 2011 года № 1228, от 30 декабря 2011 года № 1289, от 27 апреля 2012 года № 303, от 30 декабря 2016 года № 1671).

Год (годы) приема на обучение 2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018,
2018/2019

1. Наименование дисциплины (модуля) **Орбитальные подходы в химии и физике твердого тела**
2. Уровень высшего образования – **специалитет**.
3. Направление подготовки: **04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия**.
4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.
5. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Компетенция	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
ОПК-1.С. Способность решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов	Уметь анализировать научную литературу с целью выбора направления и методов, применяемых в исследовании по теме выпускной квалификационной работы, Уметь: самостоятельно составлять план исследования Владеть навыками поиска, критического анализа, обобщения и систематизации научной информации, постановки целей исследования и выбора оптимальных путей и методов их достижения
СПК-1.С. Способность использовать теоретические основы современных физико-химических методов исследования и анализа систем различной природы при решении практических задач	Уметь: применить полученные в рамках курса знания при анализе научной информации.
СПК-4.С. Способность использовать физические и математические модели с учетом их возможностей и ограничений при обработке и интерпретации экспериментальных данных в области неорганической химии и материаловедения.	Знать возможности и ограничения современных расчетных методов молекулярной спектроскопии при решении практических задач, возникающих при обработке экспериментальных данных. Владеть: навыками использования программных средств и работы в компьютерных сетях, использования ресурсов интернета; основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации при решении физико-химических задач

6. Объем дисциплины в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

Объем дисциплины (модуля) составляет 2 зачетных единицы, всего 72 часа, из которых 38 составляет контактная работа студента с преподавателем (18 часов занятия лекционного типа, 18 часов – занятия семинарского типа, 2 часа – промежуточный контроль успеваемости), 34 часа составляет самостоятельная работа студента.

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

Обучающийся должен

знать: основы общей, физической и неорганической химии, основы интегрального и дифференциального исчисления, квантовой механики;

уметь: работать с научной литературой и лекционным материалом, анализировать графики функций, проводить элементарные математические преобразования и вычисления;

владеть: методами математической обработки экспериментальных величин, в том числе с использованием математической статистики.

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п..	Всего
Тема 1. Электронное состояние “свободных” атомов и ионов	10	2	4				6	4		4

Тема 2. Ионы переходных металлов в кристаллическом поле	14	4	4				8	6		6
Тема 3. Орбитальное упорядочение. Вибронные взаимодействия	14	4	2				6	8		8
Тема 4. Зарядовое упорядочение. Электронные корреляции	16	4	4				8	8		8
Тема 5. Спиновое (магнитное) упорядочение. Обменные взаимодействия	16	4	4				8	8		8
Промежуточная аттестация <i>зачет</i>	2					2	2			
Итого	72	18	18			2	38			34

9. Образовательные технологии:

- применение компьютерных симуляторов, обработка данных на компьютерах, использование компьютерных программ, управляющих приборами;
- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):

Студентам предоставляется программа курса, план занятий и задания для самостоятельной работы, презентации к лекционным занятиям.

11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан, Новые направления в химии твердого тела, Наука (1990).
2. Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, Металлургия (1968).
3. И.Б. Берсукер Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия (1976).

4. А.В. Кнотько, И.А.Пресняков, Ю.Д. Третьяков, "Химия твердого тела", Академия (2006)

Дополнительная литература

1. Б.Я. Симкин "Строение молекул", Феникс (1997)
2. Дж. Бердетт, "Химическая связь" Бином (2008)
3. И. С. Дмитриев, "Электрон глазами химика", Химия (1986)

- Материально-техническое обеспечение: специальных требований нет, занятия проводятся в обычной аудитории, оснащенной доской и мелом (маркерами)

12. Язык преподавания – русский

13. Преподаватели: д.ф.-м.н., в.н.с. Пресняков И.А., к.х.н., доцент Соболев А.В.

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - зачёта. На зачёте проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.5.

Вопросы к зачету

Теоретические вопросы

1. Волновые функции и операторы. Линейные, эрмитовы (самосопряженные) операторы (основные свойства). Собственные функции и собственные значения операторов. Принцип суперпозиции. Матричное представление операторов. Нахождение собственных значений и функций. Средние значения и результаты физических измерений.
2. Операторы энергии, импульса, момента количества движения и координаты. Принцип соответствия (примеры). Вырожденные состояния. Стационарные состояния (интегралы движения). Коммутаторы. Критерии возможности одновременного измерения нескольких физических величин. Принцип неопределенности Гейзенберга.
3. Теория возмущения для невырожденных и вырожденных состояний (выражения для энергии и волновых функций возмущенных состояний). Примеры использования теории возмущения.
4. Атом водорода и водородоподобные ионы. Энергетический спектр. Волновые функции (радиальная и угловая части). Сферические и тензорные гармоники (основные свойства). Атомные орбитали. Квантовые числа. Способы графического представления атомных орбиталей (плотность радиального распределения, полярные диаграммы). Операторы и собственные функции момента количества

движения и его проекций (коммутационные соотношения). Спин и проекция спина электрона (операторы и собственные функции). Спин-орбитали. Матрицы Паули.

5. Многоэлектронные атомы. Полный гамильтониан. Одноэлектронное приближение. Эффективный заряд ядра. Функции Слейтера. Одноэлектронные диаграммы атомов. Принцип наименьшей энергии. Атомные конфигурации. Теорема Купманса (приближение замороженных орбиталей). Принцип Паули. Характеристики атомов: атомные радиусы, энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность (характер изменения в периодической таблице Менделеева). Ограничения одноэлектронного приближения.

6. Многоэлектронные волновые функции. Бозоны и фермионы. Детерминанты Слейтера. Полный орбитальный и спиновый угловые моменты (операторы и собственные значения). Пара- и орто-гелий. Основное, метастабильные и возбужденные состояния атома. Энергия межэлектронного взаимодействия. Кулоновский и обменный интегралы. Параметры Рака, Слейтера-Кондона. Первое правило Хунда. Обменная энергия. Спиновый гамильтониан обменного взаимодействия. Приближение среднего поля (примеры вычисления).

7. Термы многоэлектронных атомов (МА). Векторная модель МА (сложение моментов). Спиновая и орбитальная мультиплетности. Собственные функции гамильтониана. Второе правило Хунда определения терма основного состояния (примеры). Оптические переходы. Правила отбора.

8. Спин-орбитальное взаимодействие (оператор, собственные значения и собственные функции). Полный момент количества движения и его проекции (векторная модель). Константа спин-орбитального взаимодействия (характерные значения). Мультиплетное расщепление (мультиплетная структура МА). Правило интервалов Ланде. Схема Рассела-Саундерса (LS-связь) и j-j связь (области применения). Термы в приближении LS-связи. Корреляционные диаграммы. Правила отбора для оптических электронных переходов.

9. Магнитный момент многоэлектронного атома (спиновая и орбитальная составляющие). Фактор спектроскопического расщепления (фактор Ланде). Гиромагнитное отношение. Оператор и энергия зеемановского взаимодействия. Аномальный и нормальный эффекты Зеемана. Эффект Пашена-Бака. Правила отбора оптических переходов МА во внешних магнитных полях. Магнитное сверхтонкое взаимодействие (оператор, собственные функции и собственные значения).

10. Ионная модель кристаллических твердых тел. Энергия кристаллической решетки. Энергия Маделунга. Геометрические критерии устойчивости кристаллических структур. Фактор толерантности Гольдшмидта. Основные типы (классы) кристаллических структур (примеры). Анионные полиэдры (типы искажений).

11. Теория кристаллического поля (приближения и недостатки). Приближения сильного, среднего и слабого кристаллических полей. Одноэлектронные расщепления энергий d-орбиталей в полях октаэдрической и тетраэдрической симметрии. Гамильтониан КП в модели точечных зарядов. Символы d-орбиталей в КП различной симметрии. Построение одноэлектронных энергетических диаграмм в КП низкой симметрии (тетрагональное и тригональное искажения).

12. Кристаллохимические факторы, влияющие на энергию расщепления кристаллическим полем. Спектрохимический ряд. Энергия стабилизации КП (примеры). Высоко-, средне- и низкоспиновые состояния. Энергия спаривания. Эффективный магнитный момент иона в кристалле. Частичное и полное замораживание орбитального момента. Спин-орбитальное взаимодействие.

13. Спиновые переходы (СП) на примере соединений Fe(II) и Co(II). Движущие силы и механизмы СП. Физические методы исследования СП в молекулах и кристаллах. Диаграммы Танабе-Сугано. Случаи стабилизации состояний IS (структурные факторы и ковалентность связей M-X). Примеры соединений.

14. ТКП в приближении "слабого поля". Термы ионов в кристаллическом поле. Дырочные и электронные аналоги многоэлектронных атомов. Схемы расщепления электронных термов в КП октаэдрической и тетраэдрической симметрии. Диаграммы Оргела и Танабе-Сугано. Правила отбора оптических переходов.

15. Влияние КП на магнитный момент катионов d-металлов (орбитальные синглеты и триплеты), g-фактор (метод определения). Расчет магнитных моментов в первом и втором порядках теории возмущения. Спиновый гамильтониан. Спиновое расщепление в нулевом магнитном поле. Метод ЭПР. Анизотропия магнитных взаимодействий в кристаллах.

16. Нормальные координаты. Электрон-колебательные (вибронные) взаимодействия. Адиабатическое приближение. Вибронный гамильтониан. Адиабатический потенциал. Эффект Яна-Теллера (первого порядка). Ян-теллеровские электронные конфигурации. Сильные и слабые вибронные взаимодействия (примеры). Статический и динамический эффект Яна-Теллера. Относительность физических измерений (характеристическое время измерения).

17. Эффект Яна-Теллера для E-электронных состояний. Адиабатический потенциал типа "мексиканская шляпа". Симметрия Q2 и Q3 нормальных координат (карта нормальных колебаний). Эффекты ангармоничности. Общая схема решения вибронных уравнений (на примере E-состояний). Особенности эффекта ЯТ T-электронных состояний (тетрагональные и тригональные искажения).

18. Эффект Яна-Теллера второго порядка. Структурно-нежесткие молекулы. Спин-орбитальное взаимодействие и эффект ЯТ (соединения Fe(II) и Co(II)). Магнитострикция в кристаллах.

19. Особенности эффекта ЯТ в кристаллах. Кооперативный эффект ЯТ и орбитальное упорядочение (ОУ). Примеры ОУ для соединений со структурой типа перовскита.

20. Теория поля лигандов (примеры построения энергетических диаграмм для комплексов с октаэдрической симметрией). Модель углового перекрывания.

Расчетные задачи или тесты

1. Для конфигураций d^2 , d^5 , d^7 и d^8 :

- укажите "электронные" и "дырочные" аналоги;
- определите терм основного электронного состояния в *слабых* кристаллических полях *октаэдрической* (O_h), *тетраэдрической* (T_d) и *тетрагональной* (D_{4h}) (для D_{4h} отдельно рассмотреть случаи положительного ($Q_3 > 0$) и отрицательного ($Q_3 < 0$) тетрагональных искажений);
- нарисуйте одноэлектронные диаграммы в кристаллических полях соответствующей симметрии.

2. Даны комплексные анионы: $[TiCl_6]^{3-}$, $[CrCl_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{2-}$ и $[MnF_6]^{4-}$.

- определите терм основного состояния в неискаженном октаэдрическом окружении;

- для каких анионов следует ожидать тетрагональное искажение, вызванное эффектом Яна-Теллера (ЯТ) первого порядка? Нарисовать схемы расщепления соответствующих термов (в случае, когда невозможно предсказать знак тетрагонального искажения, изобразите оба варианта);
 - для каких комплексов можно ожидать проявления динамического эффекта ЯТ?
 - Какие комплексы могут претерпевать тригональное искажение? Нарисуйте одноэлектронные уровни при тригональном искажении (D_{3h}), предскажите его знак.
3. Для комплексов $[VCl_6]^{3-}$ (октаэдрический) и $[TiCl_4]^{2-}$ (тетраэдрический):
- изобразите диаграммы Оргела (с указанием соответствующих термов и спиновой мультиплетности);
 - на диаграммах стрелками отметьте возможные электронные переходы.
4. Для комплексов октаэдрических $[Mn(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Mn(CN)_6]^{4-}$:
- выведите условия стабилизации HS, (IS) и LS состояний;
 - изобразите одноэлектронные энергетические уровни этих состояний в приближении "сильного кристаллического поля";
 - на одном рисунке изобразите зависимости энергий состояний HS, (IS) и LS, как функцию энергии расщепления кристаллическим полем (Δ_{CF}).
 - Переделайте эти диаграммы в представление диаграмм Танабе-Сугано (отметьте области существования различных спиновых состояний).
 - Для состояний HS, (IS) и LS рассчитайте ожидаемую величину эффективного магнитного момента (μ_{eff}), пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием.
5. Переходные металлы в соединениях $LiVBr_3$, $LiMnCl_3$ и $LiCoCl_3$ находятся в тетраэдрическом анионном окружении и характеризуются "замороженным" орбитальным моментом. Рассчитайте эффективный магнитный момент (μ_{eff}). Предскажите и обоснуйте, в каком случае величина спинового магнитного момента будет меньше или больше экспериментальной величины? Для какого соединения μ_{eff} будет практически полностью совпадать с экспериментом?
6. Комплексы $[CoF_6]^{3-}$ и $[RhF_6]^{3-}$ содержат изоэлектронные *высокоспиновые* катионы переходных металлов в тетрагонально-искаженном октаэдрическом окружении. Однако в одном случае это искажение положительное ($Q_3 > 0$), а в другом - отрицательное ($Q_3 < 0$). Учитывая конкуренцию эффекта Яна-Теллера и спин-орбитального взаимодействия, предскажите для каждого из этих комплексов знак искажения. Ответ обоснуйте, используя одноэлектронные диаграммы.
7. Воспользовавшись диаграммой Танабе-Сугано, предскажите для комплекса NiF_6 возможные электронные переходы из основного состояния 3A_2 .

Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач
-------------------	--------------------	---------------------------	--	--

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
<p>Знать: возможности и ограничения современных расчетных методов молекулярной спектроскопии при решении практических задач, возникающих при обработке экспериментальных данных.</p> <p>Уметь: анализировать научную литературу с целью выбора направления и методов, применяемых в исследовании по теме выпускной квалификационной работы,</p> <p>Уметь: самостоятельно составлять план исследования</p> <p>Уметь: применить полученные в рамках курса знания при анализе научной информации.</p> <p>Владеть навыками поиска, критического анализа, обобщения и систематизации научной информации, постановки целей исследования и выбора оптимальных путей и методов их достижения</p> <p>Владеть: навыками использования программных средств и работы в компьютерных сетях, использования ресурсов интернета; основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации при решении физико-химических задач</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете</p>