

Химический факультет МГУ
Кафедры физической и лазерной химии

Программа специализированного курса

Общая и физическая химия

для студентов 4-го курса астрономической специальности
физического факультета МГУ

(весна 2019 года, 8-й семестр)

Составитель: **Заведующий кафедрой лазерной химии химического факультета МГУ,**

дфмн, А.В.Столяров

Аннотация.

Предлагаемый семестровый курс лекций, включающий также расчетный практикум по молекулярной спектроскопии, возник по просьбе руководства отделения астрономии физического факультета МГУ в 2007 году. Необходимость подготовки специального курса для студентов отделения «Астрономия» вызвана особенностью учебного плана этого отделения. Учитывая важность получения физико-химических знаний для студентов – астрофизиков, основной акцент в программе курса сделан на ряд разделов, представляющих особый интерес с точки зрения использования полученных знаний при решении специализированных астрономических и астрохимических задач. В частности, особое внимание в курсе уделено изучению тонкого и сверхтонкого строения молекулярных спектров лежащих в радиочастотном диапазоне длин волн, оптическим методам определения температуры и концентрации частиц, взаимодействию молекул с внешним электромагнитным полем, а также химической и статистической термодинамике в сочетании с кинетикой электронно-возбужденных молекулярных состояний в газовой фазе. Кроме того, детально изучаются особенности строения изотопомеров молекулярного водорода, кислорода и азота, а также молекул CN, C₂, CO, CO₂, NO, H₂O, которые имеют широкие астрофизические приложения.

Тема 1. Введение в астрономическую спектроскопию молекул

Лекция 1. Предмет и задачи экспериментальной и теоретической спектроскопии.

Приближение изолированной частицы. Влияние внешней среды. Классификация молекулярных спектров. Поглощение и спонтанное испускание. Поляризуемость излучения. Энергетические параметры молекул и их ионов. Вероятности радиационных и нерадиационных переходов. Строгие и приближенные правила отбора. Межмолекулярные взаимодействия и внешнее электромагнитное поле.

Лекции 2-3. Тонкая и сверхтонкая структура молекулярных спектров

Приближенное разделение внутримолекулярных видов движения и неадиабатические взаимодействия. Релятивистские эффекты. Случаи связи по Хунду. «Хорошие» и «плохие» квантовые числа. Адиабатическое приближение. Методы учета неадиабатических взаимодействий. Влияние движения электронов на вращение молекулы. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на оптический спектр изотопомеров молекулярного водорода. Космологическая проверка зависимости фундаментальных физических констант от времени. Магнитная сверхтонкая структура. Влияние сверхтонкой структуры на Λ -удвоение. Радиоспектроскопические исследования сверхтонкой структуры. Сверхвысокочастотные спектры астрономических объектов.

Лекции 4-5. Строение и спектры двухатомных молекул

Энергетические уровни двухатомной молекулы. Вращательные и колебательно-вращательные спектры. Приближение «жесткий ротатор - гармонический осциллятор». Эффект ангармоничности и центробежного искажения. Изотопический эффект и измерение масс. Электронно-колебательно-вращательные спектры. Линейчатые и континуальные спектры. Эффект Λ -удвоения. Интенсивности линий и правила отбора. Принцип Франка-Кондона. Особенности спектров свободных радикалов OH, CN, CO, NO и CH.

Лекции 6-7. Строение и спектры многоатомных молекул

Линейные многоатомные молекулы. Молекулы типа симметричного и ассиметричного волчка. Равновесная геометрия. Свойства симметрии и интенсивности переходов. Нормальные колебания. Эффект ангармоничности. Колебательно-вращательное взаимодействие и I-удвоение. Взаимодействие между колебательными состояниями (резонанс Ферми). Электронно-колебательные разрешенные переходы. Интеркомбинационные синглет-триплетные переходы. Особенности строения и спектры молекул H₂O и CO₂. Обзор спектральных баз данных по расчету синтетических спектров молекул представляющих астрофизический интерес (HITRAN, GEISA, NIST).

Лекции 8-9. Строение и спектры «нежестких» молекул

Ридберговские состояния молекул. Аналитическая теория квантового дефекта. Колебания большой амплитуды, внутреннее вращение и инверсионные переходы.

Особенности строения и спектры молекул HCN, CNH и H_3^+ . Инверсионный спектр аммиака NH_3 . Тонкая структура инверсионных спектров, обусловленная колебательно-вращательным взаимодействием. Внутреннее заторможенное вращение в молекулах типа симметричного волчка. Высота потенциальных барьеров. Ван-дер-Ваальсовы комплексы. Столкновительно-индуцированные спектры водяного пара.

Лекция 10. Электрические и магнитные свойства молекул

Мультипольные моменты молекул. Статическая и динамическая поляризуемость. Измерение дипольных моментов. Бесконтактные (оптические) методы измерения напряженности электрического поля. Расчет дипольных моментов и статической поляризуемости методом конечного электрического поля. Магнитные моменты (факторы Ланде) и магнитная восприимчивость молекул, методы их расчета и измерений. Магнитная чувствительность электронных спектров гидридов переходных металлов (NiH и FeH).

Лекция 11. Эффект Штарка и Зеемана в молекулярных спектрах

Нормальный и аномальный эффект Зеемана. Эффект Штарка. Относительная интенсивность магнитных компонент и идентификация переходов по картине их расщепления. Изменение интенсивности, обусловленное эффектом Штарка. Эффект Штарка при наличии сверхтонкой структуры. Эффект Зеемана в слабых полях для молекул, имеющих отличный от нуля электронный момент количества движения. Эффект Зеемана при наличии сверхтонкой структуры.

Лекция 12. Форма и ширина спектральных линий

Естественная ширина линии. Эффект Доплера. Абсолютная (интегральная) и относительная интенсивность, особенности их измерений. Эффект насыщения. Определение температуры и населенности уровней из интенсивности спектров. Мультитемпературное приближение. Понятие об электронной, колебательной и вращательной температурах. Уширение линий вследствие давления и столкновения с электронами. Введение в теорию молекулярных столкновений. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Оценка вириальных коэффициентов и транспортных свойств атомарных газов (коэффициенты диффузии и теплопроводности).

Лекция 13. Методы квантовой химии

Электронная структура и поверхность потенциальной энергии. Метод Хартри-Фока. Атомные базисные наборы. Учет электронной корреляции и релятивистских эффектов. Мульти-конфигурационные методы. Функционал плотности. Градиентные методы и молекулярные свойства. Расчет равновесной структуры и переходного состояния (оптимизация геометрии). Возбужденные электронные состояния и матричные элементы. Пакеты программ для расчета электронной структуры (GAUSSIAN, MOLPRO, GAMESS, DIRAC).

Тема 2. Основы термодинамики и кинетики астрономических процессов

Лекция 14. Методы классической и статистической термодинамики

Основные понятия и структура химической термодинамики. Химический потенциал, полный потенциал. Химическое равновесие. Расчеты равновесного состава гомогенных смесей. Современные базы термодинамических данных, использование их для оценки свойств веществ и расчета равновесий. Статистика Больцмана, Бозе-Энштейна и Ферми-Дирака. Статистические методы расчета термодинамических свойств индивидуальных газообразных веществ и процессов с их участием. Влияние ядерного спина. Приближение локального термодинамического равновесия. Формула Саха как частный случай выражения для константы ион-молекулярного равновесия.

Лекция 15. Кинетика и динамика возбужденных молекулярных состояний

Формальная кинетика сложных химических реакций. Катализ. Фотохимические и цепные реакции. Коэффициенты ветвления и кинетика самопроизвольного распада. Механизмы фотоионизации, автоионизации и рекомбинации. Конкуренция между процессами фотодиссоциации и фотоионизации. Введение в квантовую теорию скоростей химических реакций и неупругих столкновений. Кинетические особенности ион-молекулярных реакций при низких температурах. Радиационные и нерадиационные времена жизни. Золотое правило Ферми.

Тема 3. Практикум – анализ спектров поглощения двухатомных молекул

Семинар 1. ИК-спектры поглощения двухатомных молекул в газовой фазе. Определение межъядерных расстояний, частот колебаний, энергии диссоциации и термодинамических функций изотопомеров молекулы HCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980, 2007.
2. В.В. Еремин и др. Основы физической химии. Теория и задачи. Изд-во Экзамен. 2006
5. Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, Квантовая механика, 1989
6. Г.Герцберг, Спектры и строение многоатомных молекул, Мир, 1969.
7. Ч.Таунс и А.Шавлов, Радиоспектроскопия, *Иностранная литература*, 1959.