

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Талорский Д.А.



\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

*подписано электронно-цифровой подписью*

**Программа дисциплины**  
Основы квантовой химии Б1.В.ОД.2

Направление подготовки: 04.04.01 - Химия

Профиль подготовки: Физико-химические методы исследования в химии

Квалификация выпускника: магистр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Маджидов Т.И.

**Рецензент(ы):**

Соломонов Б.Н.

**СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Антипин И. С.

Протокол заседания кафедры No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Регистрационный No 7120017

Казань  
2017

## Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) научный сотрудник, к.н. Маджидов Т.И. НИЛ Хемоинформатика и молекулярное моделирование Химический институт им. А.М. Бутлерова, Timur.Madzhidov@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

получение теоретических знаний о современных представлениях квантовой химии, о методах расчета пространственной и электронной структуры молекул, а также приобретение умений и навыков работы с комплексами квантово-химических программ

### 2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел " Б1.В.ОД.2 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.04.01 Химия и относится к обязательным дисциплинам. Осваивается на 1 курсе, 1 семестр.

относится к циклу Б1 общенаучных дисциплин, его базовой части Б1.В.ОД.2 и опирается на основные разделы общенаучных дисциплин: высшая математика, физика, неорганическая химия

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью демонстрации общенаучных базовых знаний естественных наук, математики и информатики, понимание основных фактов, концепций, принципов теорий, связанных с прикладной математикой и информатикой
ОК-4 (общекультурные компетенции)	способностью понимать и анализировать мировоззренческие, социально и личностно значимые философские проблемы
ОК-5 (общекультурные компетенции)	способностью понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, сознавать опасности и угрозы, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны
ПК-11 (профессиональные компетенции)	способностью приобретать и использовать организационно-управленческие навыки в профессиональной и социальной деятельности
ПК-2 (профессиональные компетенции)	способностью приобретать новые научные и профессиональные знания, используя современные образовательные и информационные технологии

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

- основные современные методы квантовой химии (неэмпирические и полуэмпирические методы, теорию функционала плотности),
- иметь представления о приближениях и допущениях, использованных при разработке этих методов,
- иметь представления об ограничениях и возможностях разных методов для моделирования электронной структуры и химических реакций

2. должен уметь:

- определять необходимую информацию для расчета электронной структуры молекул и анализировать данные расчетов;
- ориентироваться в обширной литературе, использующей данные квантово-химических расчетов

3. должен владеть:

- квантово-химических расчетов физико-химических характеристик веществ;
- квантово-химического моделирования химических реакций

4. должен демонстрировать способность и готовность:

распоряжаться теоретическими знаниями о современных представлениях квантовой химии, о методах расчета пространственной и электронной структуры молекул, а также приобретение умений и навыков работы с комплексами квантово-химических программ

**4. Структура и содержание дисциплины/ модуля**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных(ые) единиц(ы) 108 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 1 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

**4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю**

**Тематический план дисциплины/модуля**

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Принцип суперпозиции состояний	1	1	2	2	0	Устный опрос
2.	Тема 2. Квантово-механическое описание молекулы	1	2-3	2	2	0	Устный опрос
3.	Тема 3. Метод Хартри-Фока	1	4-5	2	2	0	Устный опрос
4.	Тема 4. Учет электронной корреляции	1	6-7	2	2	0	Контрольная работа
5.	Тема 5. Основы метода функционала плотности	1	8-9	2	2	0	Контрольная работа

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
6.	Тема 6. Учет влияния среды	1	10-11	2	2	0	Устный опрос
7.	Тема 7. Топологический анализ распределения электронной плотности	1	12	2	2	0	Устный опрос
8.	Тема 8. Полуэмпирические методы квантовой химии	1	13	2	3	0	Контрольная работа
9.	Тема 9. Квантово-химические расчеты физических характеристик	1	14	2	2	0	Устный опрос
10.	Тема 10. Применение методов квантовой химии для моделирования органической реакции	1	15	2	3	0	Устный опрос
	Тема . Итоговая форма контроля	1		0	0	0	Зачет
	Итого			20	22	0	

#### 4.2 Содержание дисциплины

##### Тема 1. Принцип суперпозиции состояний

*лекционное занятие (2 часа(ов)):*

Принцип суперпозиции состояний. Принцип неопределенности. Линейные операторы. Собственные векторы и собственные значения эрмитова оператора. Существование волновой функции, измеряемые величины, средние значения физических величин. Принцип неопределенности играет большую эвристическую роль, так как многие результаты задач, рассматриваемых в квантовой механике, могут быть получены и поняты на основе комбинации законов классической механики и принципа неопределенности. Полное описание состояния физической системы в классической механике осуществляется заданием в данный момент времени всех ее координат и скоростей; по этим начальным данным уравнения движения полностью определяют поведение системы во все будущие моменты времени. В квантовой механике такое описание принципиально невозможно, поскольку координаты и соответствующие им скорости не существуют одновременно. Таким образом, описание состояния квантовой системы осуществляется меньшим числом величин, чем в классической механике, т.е. является менее подробным, чем классическое. Волновая функция? величина, полностью описывающая состояние мик-рообъекта(электрона, протона, атома, молекулы) и вообще любой квантовой системы. Таким образом, волновая функция является функцией состояния квантовой системы. Описание состояния с помощью волновой функции имеет статистический, т.е. вероятностный, характер: квадрат модуля волновой функции дает значение вероятностей тех величин, от которых зависит волновая функция. Совокупность вероятностей нахождения частицы в некоторой конечной области пространства называется плотностью вероятности. Волновая функция описывает не только распределение вероятностей нахождения микрообъекта в пространстве, но и позволяет получить максимально полную, совместимую с принципами квантовой механики информацию о любых физических величинах, характеризующих эти микрообъекты. Операторы. Приближение Борна-Оппенгеймера

***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Уравнение Шредингера: временное и стационарное. Квантовые состояния гармонического осциллятора. Уровни энергии и собственные функции. Собственные функции и собственные значения оператора квадрата углового (орбитального) момента.

**Тема 2. Квантово-механическое описание молекулы**

***лекционное занятие (2 часа(ов)):***

Уравнение Шредингера для атомов и молекул. Решение задачи о состояниях одноэлектронного атома. Угловая и радиальная задачи: сферические и радиальные функции; орбитали s-, p-, d- типа; радиальные функции распределения электронной плотности. Приближение Борна-Оппенгеймера. Электронные и ядерные функции. Уравнение Шредингера для атомов и молекул. Решение задачи о состояниях одноэлектронного атома. Угловая и радиальная задачи: сферические и радиальные функции; орбитали s-, p-, d- типа; радиальные функции распределения электронной плотности. Приближение Борна-Оппенгеймера. Электронные и ядерные функции. Наиболее удобным методом описания электронного строения атома оказалось решение волнового уравнения Шрёдингера. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Уравнение Шрёдингера Волновое уравнение было предложено в 1926 г. немецким физиком Э. Шрёдингером (1887-1961) для описания состояния электрона в атоме водорода. Он объединил математические выражения для колебательных процессов и уравнение де Бройля. Решениями уравнения Шрёдингера являются волновые функции. Для одноэлектронной системы (атома водорода) выражение для потенциальной энергии электрона имеет простой вид:  $E_p = -e^2 / r$  Чтобы решить волновое уравнение, надо разделить его переменные. Для этого заменяют декартовы координаты  $x, y, z$  на сферические  $r, \theta, \varphi$ . Тогда волновую функцию можно представить в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:  $\psi(x,y,z) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$  Функцию  $R(r)$  называют радиальной составляющей волновой функции, а  $\Theta(\theta) \Phi(\varphi)$  - ее угловыми составляющими. В ходе решения волнового уравнения вводятся целые числа - так называемые квантовые числа (главное  $n$ , орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$ ). Функция  $R(r)$  зависит от  $n$  и  $l$ , функция  $\Theta(\theta)$  - от  $l$  и  $m_l$ , функция  $\Phi(\varphi)$  - от  $m_l$ . Геометрическим образом одноэлектронной волновой функции является атомная орбиталь. Она представляет собой область пространства вокруг ядра атома, в которой высока вероятность обнаружения электрона (обычно выбирают значение вероятности 90-95%). Это слово происходит от латинского "орбита" (путь, колея), но имеет другой смысл, не совпадающий с понятием траектории (пути) электрона вокруг атома, предложенным Н. Бором для планетарной модели атома. Контур атомной орбитали - это графическое отображение волновой функции, полученной при решении волнового уравнения для одного электрона. Совокупность состояний электрона в атоме с одним и тем же значением  $n$  называют энергетическим уровнем. Число уровней, на которых находятся электроны в основном состоянии атома, совпадает с номером периода, в котором располагается элемент. Номера этих уровней обозначают цифрами: 1, 2, 3,... (реже - буквами K, L, M, ...). Энергетический подуровень - совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одними и теми же значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Подуровни обозначают буквами: s, p, d, f... Первый энергетический уровень имеет один подуровень, второй - два подуровня, третий - три подуровня и так далее. Если на схеме орбитали обозначить в виде ячеек (квадратных рамок), а электроны - в виде стрелок ( $\uparrow$  или  $\downarrow$ ), то можно увидеть, что главное квантовое число характеризуют энергетический уровень (ЭУ), совокупность главного и орбитального квантовых чисел - энергетический подуровень (ЭПУ), совокупность главного, орбитального и магнитного квантовых чисел - атомную орбиталь, а все четыре квантовые числа - электрон.

### **практическое занятие (2 часа(ов)):**

Поверхность потенциальной энергии: устойчивые, неустойчивые и метастабильные конфигурации молекул. Построение приближенных решений электронного уравнения. Одноэлектронное приближение. Принцип тождественности частиц и принцип Паули. Определитель Слейтера. Электронная плотность молекулы.

### **Тема 3. Метод Хартри-Фока**

#### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Фокиан, кулоновские и обменные операторы. Канонические уравнения Хартри-Фока и канонические орбитали. Ограниченный и неограниченный варианты метода Хартри-Фока. Приближение МО ЛКАО. Используя вариационный принцип и правила Слейтера, можно вывести уравнения для нахождения волновых функций, удовлетворяющих стационарному электронному нерелятивистскому уравнению Шредингера. При их выводе в данном разделе используется математический аппарат курса вариационного исчисления. Некоторые сведения из этого курса, необходимые для понимания дальнейшего изложения, приведены в Приложении 1. Выражение есть функционал, для которого требуется найти экстремум с дополнительными условиями ортонормированности. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Экстремаль этой задачи, т.е. функция, обеспечивающая экстремум функционала, в соответствии с вариационным принципом, очевидно, и будет искомым волновой функцией, соответствующей точному решению уравнения. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** для основного состояния молекулы. Для нахождения условного экстремума функционала с условиями применим метод множителей Лагранжа: образуем вспомогательный функционал  $F$  с (неизвестными пока) постоянными  $\lambda$ . Неограниченный метод Хартри-Фока. Метод Хартри-Фока, рассмотренный в разделе 2.5, дает хорошее начальное приближение многоэлектронной волновой функции. Его точность в большинстве случаев вполне достаточна для получения количественных результатов о структуре и относительной стабильности молекул, а также для использования в качестве референсной конфигурации при оценке корреляционной энергии. Однако рассмотренный вариант метода имеет очень важный недостаток. Вся теория, изложенная в разделе 2.5 базировалась на предположении о дважды занятых орбиталях, т.е. на предположении, что в молекуле четное число электронов, и любые два электрона с противоположными спинами занимают одну и ту же пространственную орбиталь. Такие системы называются системами с замкнутыми (закрытыми) электронными оболочками, в отличие от систем, которые имеют неспаренные электроны и называются системами с открытыми (незамкнутыми) оболочками. В химии системы с открытыми оболочками встречаются достаточно часто. Примерами являются радикалы (один неспаренный электрон), триплетные и синглетные возбужденные состояния молекул (два неспаренных электрона), многие органические и неорганические комплексы переходных металлов (несколько неспаренных электронов, заселяющих вырожденные d- или f-орбитали), изолированные атомы с незаполненными оболочками. Описание таких систем по теории, изложенной в разделе 2.5, принципиально неправильно и эта теория должна быть распространена на случаи открытооболочечных систем. Один из наиболее простых и естественных путей решения этой задачи - рассмотрение детерминантных функций, построенных из одноэлектронных спин-орбиталей, т.е. функций, каждая из которых описывает состояние только одного электрона с данным спином, без какого-либо принудительного спаривания (т.н. принцип РОРС?: разные орбитали для разных спинов).

***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Метод самосогласованного поля Хартри-Фока-Рутана. Представление о схеме ССП. Понятие базисного набора; орбитали Слейтеровского и Гауссова типа. Молекулярные интегралы.

**Тема 4. Учет электронной корреляции**

***лекционное занятие (2 часа(ов)):***

Вариационный метод: метод конфигурационного взаимодействия (КВ); варианты КВ1, КВ1+2 и полное КВ. Разложение волновой функции N-электронной молекулы по N-электронным антисимметричным волновым функциям является ясным и естественным приемом. В методе конфигурационного взаимодействия (КВ или CI), много-электронная волновая функция раскладывается по детерминантам Слейтера, описывающим систему во всех возможных электронных конфигурациях, учитывающих возможные возбуждения электрона с занятой на различные незанятые (виртуальные) орбитали Хартри-Фока. Это означает, что каждый такой детерминант строится из спин-орбиталей, отвечающих основному или одному из возбужденных одноэлектронных состояний. Полная КВ волновая функция, учитывающая все возможные электронные возбуждения. При этом спин-орбитали в каждом слейтеровском детерминанте остаются неизменными, что предполагает их предварительный расчет по методу ХФ, а варьируются коэффициенты  $a_k$ . Полный метод КВ может дать, в принципе, точное решение электронного уравнения Шредингера в пределах данного базисного набора, но это реализуемо только для маленьких молекул, использующих не слишком большой базис: даже в этом случае число возбужденных конфигураций очень велико. Для больших молекул и базисов MB - разложение на практике ограничено: в него включают конфигурации, отвечающие возбуждению лишь некоторого числа электронов. Наиболее часто используется учет однократно- и двукратно возбужденных электронных конфигураций, что уже позволяет учесть около 95% корреляционной энергии, понижая энергию системы на 2-3 эВ. Это позволяет, в частности, получить правильное описание процесса диссоциации молекулы F2

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Учет электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессе (МП); вариант МП2

**Тема 5. Основы метода функционала плотности**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Основы метода функционала плотности. Теорема Хоэнберга-Кона и функционал энергии. Уравнения Кона-Шэма. Функция - это соответствие одного числового ряда другому, т.е. функция  $f$  берет число и возвращает сопоставленное ему число:  $y = f(x)$ . Функционал же ставит в соответствие число и функцию, которая, в свою очередь, сопоставлена другому числу, т.е.  $y = F[f(x)]$  или просто  $y = Ff$ . С функционалом можно проводить те же операции, что и с функцией. В течение многих лет использование электронной плотности для описания квантовой системы было скорее интуитивным, чем строго обоснованным. Электронная плотность гораздо более привлекательна, чем волновая функция. Во-первых, она физически определена и, в принципе, измерима в отличие от волновой функции, не имеющей физического смысла. Во-вторых, волновая функция N-электронной системы зависит от  $3N$  координат электронов (или даже  $4N$ , если принимать во внимание спин), тогда как электронная плотность всегда есть функция от трех координат независимо от числа электронов в молекуле. Проблема заключается в том, что было неизвестно, существует ли взаимозависимость между электронной плотностью и энергией, и если она существует, каков ее конкретный вид. Теорема Хоэнберга и Кона. В 1964 году Хоэнберг и Кон доказали теорему, что свойства основного состояния являются функционалом электронной плотности  $\rho$ , что явилось вторым рождением DFT. Конкретнее говоря, согласно теореме Хоэнберга и Кона энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности  $E_{\text{total}}[\rho]$ , и энергия минимальна, если  $\rho$  является точной электронной плотностью основного состояния. Эта теорема доказывается с использованием принципа от обратного?

Рассмотрим следующую цепочку логических рассуждений.

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Обменно-корреляционные функционалы

**Тема 6. Учет влияния среды**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Модель диэлектрического континуума. Реактивное поле Онзагера. Понятие виртуальной полости, окружающей молекулу в среде. Теория Онзагера удовлетворительно объясняет экспериментальные данные по измерению диэлектрической проницаемости полярных жидкостей в широком интервале температур, но для сильно полярных жидкостей дает заниженные значения  $\epsilon$ . Например, для воды предсказывается  $\epsilon = 31$ , тогда как на опыте  $\epsilon = 78,2$ . Модель Онзагера обладает следующими недостатками: а) молекула упрощенно представляется сферой радиуса  $a$ ; б) окружение выделенной молекулы принимается непрерывным и изотропным; в) диполь представляется точечным и помещенным в центр сферы, что явно не справедливо для любой полярной молекулы, в которой распределение зарядов носит сложный характер.

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Поле в полости. Метод самосогласованного реактивного поля (SCRF). Метод поляризуемого континуума (PCM). Модель диэлектрического континуума Для полярных колебаний кристаллов, при которых возникает поляризация среды  $P$  и продольное электрическое поле  $E$ , уравнения для колебаний нанокристалла можно получить, используя классическую макроскопическую модель с учетом уравнений Максвелла. Такая модель рассматривалась в работе Клейна и была применена для полупроводниковых нанокристаллов CdSe сферической формы. Смысл такой модели понятен из рис. 35. Рассмотрим полупроводниковую сферу радиуса  $R$  с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , окруженную веществом с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d$  Локальное поле Онзагера Было отмечено, что выражение для поля Лоренца не учитывает вклад источников поля, находящихся внутри выделенного сферического объема, в центре которого находится диполь. Онзагер считает, что поле, действующее на молекулу со стороны ближайших соседей, зависит от направления дипольного момента этой молекулы. Под действием поля соседних молекул рассматриваемая молекула получает дополнительный индуцированный момент, и этот момент воздействует на соседние молекулы. Такое дополнительное поле изменяет состояние поляризации соседних молекул, т.е. сама молекула активно участвует в формировании внутреннего поля, действующего на нее. Онзагер с учетом этого предложил для полярных диэлектриков модель локального поля, существенно отличающуюся от модели Лоренца (рис. 5). Допустим, что сферическая полость имеет радиус  $a$  и объем ее равен объему, приходящемуся на одну молекулу. В центр сферы помещена молекула с точечным диполем  $\mu$ , имеющая изотропную поляризуемость  $\alpha$ . Сфера погружена в непрерывный и однородный диэлектрик с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

**Тема 7. Топологический анализ распределения электронной плотности**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Теория. Атомы в молекулах. Критические точки. Лапласиан электронной плотности.

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Понятие молекулярного графа. Понятие атомного бассейна и пути связи

**Тема 8. Полуэмпирические методы квантовой химии**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (CNDO). Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (INDO). Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (CNDO). Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (INDO). Полуэмпирические методы являются методами валентного приближения, т.е. в отличие от неэмпирических методов они учитывают только валентные электроны на АО валентных оболочек. Влияние невалентных (остовных) электронов неявно учитывается в эмпирических параметрах. Необходимо четко отдавать себе отчет в том, что результаты полуэмпирических расчетов не могут передавать достаточно точно одновременно все физические и химические свойства молекул. Во-первых, упрощение теории неизбежно приводит к закруглению результатов расчетов, во-вторых, подгонка параметров производится по одному, реже по нескольким свойствам. В связи с этим возникают различные параметризации методов, призванные удовлетворительно описывать определенное свойство или группу свойств. Упрощенные теоретические модели должны удовлетворять следующим основным требованиям: Полуэмпирические методы должны быть достаточно просты, чтобы их можно было применять для расчета больших молекул. 1. Они должны с помощью параметризации компенсировать недостатки метода Хартри-Фока (электронную корреляцию, энергию нулевых колебаний). 2. Результаты расчетов должны быть инвариантны по отношению к ортогональным преобразованиям АО. Это означает, что такие величины как энталпия образования, дипольный момент, электронное распределение и т.д. не должны зависеть от поворота молекулы как целого в пространстве.

**практическое занятие (3 часа(ов)):**

Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием: методы MNDO, AM1, PM3

**Тема 9. Квантово-химические расчеты физических характеристик**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Выбор адекватного расчетного приближения. Расчеты магнитно-резонансных параметров В output файле указываются значения констант для каждого атома в молекуле, для атома углерода это значение равно 199.1 ppm. Обычно константы экранирования, полученные экспериментально, указываются относительно стандартного образца, чаще всего им служит тетраметилсилан (ТМС). Таким образом, чтобы сравнить предсказанные значения с экспериментальными результатами, необходимо знать абсолютное значение экранирования для тетраметилсилана, используя точно такую же расчетную модель. Чтобы рассчитать величину химического сдвига для атома С в метане, необходимо вычесть его абсолютное значение из величины сдвига стандарта. В нашем случае это значение равно - 3.9 ppm, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальным значением -7.0 ppm. Отрицательное значение величины сдвига говорит о том, что экранирование соответствующего атома в исследуемой молекуле больше, чем в молекуле стандарта (т.е. в молекуле тетраметилсилана), положительное же число указывает на обратное. Параметры ЯМР магнитного экранирования для атомов, подобных углероду, зависят от типа соседних атомов, связанных с ними, и типа связей. Используя внутренние атомы С молекулы бутана в качестве точки отсчета, вычислите константы экранирования  $^{13}\text{C}$  для бутена-2 и бутана-2.

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Расчеты электрических характеристик ? дипольных моментов и молекулярных поляризуемостей разных порядков

**Тема 10. Применение методов квантовой химии для моделирования органической реакции**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Применение методов квантовой химии для моделирования органической реакции. Понятие поверхности потенциальной энергии и координаты реакции. Поверхность потенциальной энергии. Определение ППЭ. Итак, мы рассмотрели различные методы, позволяющие решить электронную часть волнового уравнения Шредингера для молекулы используя приближение Борна-Оппенгеймера. В рамках этого приближения положение ядер считается фиксированным, этому положению всегда соответствует оператор Гамильтона  $H(r, R)$ , характеризующийся собственной функцией - электронной волновой функцией  $\Psi_e(r, R)$  и собственным значением - полной энергией  $E_{\text{total}}$  данной системы. Однако в реальной ситуации происходит непрерывное изменение относительных координат ядер: протекание химической реакции, конформационные переходы, наконец, просто колебания атомов в молекуле относительно равновесного межатомного расстояния. Чтобы описать эти явления, очевидно, необходимо многократно решить электронное волновое уравнение с изменяющимся набором координат ядер  $q_1, q_2, \dots, q_N$ . В результате, мы найдем некоторую функцию  $E_{\text{total}}$ , представляющую собой потенциальную энергию молекулярной системы за вычетом кинетической энергии ядер,  $E(q) = E(q_1, q_2, \dots, q_N)$ ,  $N$  - число атомов в молекуле. Эта функция называется поверхностью потенциальной энергии (ППЭ) системы. В качестве координат  $q_i$ , в принципе, можно выбрать любой ряд геометрических параметров молекулы или их комбинаций. Однако, в большинстве случаев наиболее наглядны и удобны внутренние координаты молекулы: длины связей, валентные и торсионные углы. Общее число независимых внутренних геометрических координат молекулы равно  $3N - 6$ , для линейной молекулы  $3N - 5$ . ППЭ двухатомной молекулы. В простейшем случае двухатомной молекулы ( $N = 2$ , молекула линейна,  $3N - 5 = J$ ) единственной естественной координатой является межатомное расстояние. ППЭ в данном случае представляет собой просто одномерную кривую. Эта кривая, изображенная на рисунке, может быть двух основных типов: а) кривая с минимумом; б) кривая без минимума. В первом случае, в интервале  $r_e < r < \infty$  энергетическая кривая имеет так называемый аттрактивный характер (энергия уменьшается при сближении атомов), т.е. описывает притяжение атомов. Точке  $r_e$  соответствует минимум энергии, и эта точка отвечает устойчивой геометрической конфигурации молекулы. На участке  $0 < r < r_e$  кривая имеет репульсивный характер, энергия возрастает при сближении атомов. На бесконечном расстоянии атомов друг от друга энергия системы равна сумме полных энергий отдельных атомов разность  $E_{\text{total}}$  при  $r = r_e$  и  $r = \infty$  дает энергию диссоциации связи  $D_e$ . Функция потенциальной энергии двухатомной молекулы для случая а) отвечает эмпирическому уравнению Морзе/ Оптимизация равновесной геометрии молекулы. В подавляющем большинстве случаев на ППЭ молекулы существует несколько минимумов, отвечающих устойчивым молекулярным структурам. Самый глубокий (глобальный) минимум характеризует термодинамически наиболее устойчивую форму. Остальным (локальным) минимумам соответствуют энергетически более богатые изомеры. Все остальные точки на ППЭ соответствуют неустойчивым геометрическим конфигурациям молекулярной системы. В отсутствие внешних сил молекулярная система самопроизвольно релаксирует из такого состояния к геометрической конфигурации ближайшего минимума ППЭ. Неустойчивые состояния можно уподобить шариком, находящемуся на склоне потенциальной ямы

### **практическое занятие (3 часа(ов)):**

Изучение механизмов химических реакций

### **4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)**

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
1.	Тема 1. Принцип суперпозиции состояний	1	1	подготовка к устному опросу	6	устный опрос
2.	Тема 2. Квантово-механическое описание молекулы	1	2-3	подготовка к устному опросу	6	устный опрос

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
3.	Тема 3. Метод Хартри-Фока	1	4-5	подготовка к устному опросу	6	устный опрос
4.	Тема 4. Учет электронной корреляции	1	6-7	подготовка к контрольной работе	6	контрольная работа
5.	Тема 5. Основы метода функционала плотности	1	8-9	подготовка к контрольной работе	6	контрольная работа
6.	Тема 6. Учет влияния среды	1	10-11	подготовка к устному опросу	8	устный опрос
7.	Тема 7. Топологический анализ распределения электронной плотности	1	12	подготовка к устному опросу	6	устный опрос
8.	Тема 8. Полуэмпирические методы квантовой химии	1	13	подготовка к контрольной работе	8	контрольная работа
9.	Тема 9. Квантово-химические расчеты физических характеристик	1	14	подготовка к устному опросу	6	устный опрос
10.	Тема 10. Применение методов квантовой химии для моделирования органической реакции	1	15	подготовка к устному опросу	8	устный опрос
	Итого				66	

## 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

- демонстрацией слайдов с применением мультимедийной техники,

- использованием интернет-ресурсов различных поисковых систем, таких как <https://bse.pnl.gov/bse/portal> (Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences); <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/> (Gamess, Firefly Program packages); <http://www.gaussian.com/> (GAUSSIAN) и др.

[www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru), [www.Scirus.com](http://www.Scirus.com), а также сайтов государственных ВУЗов: МГУ, СПбГУ, НГУ, ИК СО РАН, Scientopica, ChemWeb, ResearchIndex, ScientificWorld

## 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

### Тема 1. Принцип суперпозиции состояний

устный опрос, примерные вопросы:

Уравнение Шредингера: временное и стационарное. Квантовые состояния гармонического осциллятора. Уровни энергии и собственные функции. Собственные функции и собственные значения оператора квадрата углового (орбитального) момента.

## **Тема 2. Квантово-механическое описание молекулы**

устный опрос , примерные вопросы:

Учет электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессе (МП); вариант МП2

## **Тема 3. Метод Хартри-Фока**

устный опрос , примерные вопросы:

Метод самосогласованного поля Хартри-Фока-Рутана. Представление о схеме ССП. Понятие базисного набора; орбитали Слейтеровского и Гауссового типа. Молекулярные интегралы.

## **Тема 4. Учет электронной корреляции**

контрольная работа , примерные вопросы:

Учет электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессе (МП); вариант МП2

## **Тема 5. Основы метода функционала плотности**

контрольная работа , примерные вопросы:

Обменно-корреляционные функционалы

## **Тема 6. Учет влияния среды**

устный опрос , примерные вопросы:

Поле в полости. Метод самосогласованного реактивного поля (SCRF). Метод поляризуемого континуума (PCM).

## **Тема 7. Топологический анализ распределения электронной плотности**

устный опрос , примерные вопросы:

Понятие молекулярного графа. Понятие атомного бассейна и пути связи.

## **Тема 8. Полуэмпирические методы квантовой химии**

контрольная работа , примерные вопросы:

Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием: методы MNDO, AM1, PM3.

## **Тема 9. Квантово-химические расчеты физических характеристик**

устный опрос , примерные вопросы:

Расчеты электрических характеристик, дипольных моментов и молекулярных поляризуемостей разных порядков.

## **Тема 10. Применение методов квантовой химии для моделирования органической реакции**

устный опрос , примерные вопросы:

Изучение механизмов химических реакций.

## **Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы к зачету:

Примерные вопросы к зачету:

Вопросы к зачету и контрольным работам

1. Основные принципы квантовой механики.
2. Эрмитовы операторы, их собственные векторы и собственные значения.
3. Классификация электронных состояний молекул и классификация молекулярных орбиталей по симметрии;  $\sigma$ - и  $\pi$ - орбитали.
4. Уравнение Шредингера: временное и стационарное.
5. Водородоподобные орбитали, графическое представление их радиальных и угловых частей.
6. Приближения, используемые при решении уравнения Шредингера.
7. Одноэлектронное приближение. Принцип тождественности частиц и принцип Паули. Определитель Слейтера.
8. Метод Хартри-Фока. Фокиан, кулоновские и обменные операторы.
9. Приближение МО ЛКАО.

10. Понятие базисного набора; орбитали Слейтеровского и Гауссового типа. Молекулярные интегралы.
11. Способы учета электронной корреляции. Конфигурационное взаимодействие.
12. Общие положения теории возмущений. Теория возмущений Меллера-Плессе.
13. Теория функционала плотности (DFT).
14. Континуальные модели описания среды. Реактивное поле Онзагера.
15. Модель поляризуемого континуума.
16. Теория "Атомы в молекулах".
17. Понятие молекулярного графа.
18. Общие представления о полуэмпирических методах квантовой химии.
19. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (CNDO).
20. Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием: методы MNDO, AM1, PM3.
21. Выбор адекватного расчетного приближения для расчеты физических характеристик.
22. Расчеты магнитно-резонансных параметров.
23. Расчеты дипольных моментов и молекулярных поляризуемостей разных порядков.
24. Анализ заселенностей; расчет зарядов на атомах и порядков связей связей.
25. Моделирование химических реакций.
26. Понятие поверхности потенциальной энергии и координаты реакции.

Вопросы для текущего контроля

Текущий контроль 1

Функция состояний и операторы наблюдаемых. Стационарное уравнение Шредингера. Основные свойства волновых функций. Нормировка волновых функций. Эрмитовы операторы, их собственные значения и собственные функции. Разложение по базису. Измерения в квантовой механике. Одномерное движение. Задача о гармоническом осцилляторе. Атом водорода.

Метод самосогласованного поля. Одноэлектронное приближение. Метод Хартри-Фока. Молекула водорода. Метод Хартри-Фока-Рутана. Слейтеровский детерминант. Базис атомных орбиталей.

Текущий контроль 2

Конфигурационное взаимодействие. Теория возмущений в формализме Меллера-Плессе (МП). Метод функционала плотности. Теорема Хоэнберга-Кона и функционал энергии. Уравнения Кона-Шэма. Обменно-корреляционные функционалы.

Текущий контроль 3

Приближения, лежащие в основе континуальных моделей. Реактивное поле Онзагера. Форма и размеры виртуальной полости, окружающей молекулу в среде. Поле Ло-рентца. Метод самосогласованного реактивного поля (SCRF). Метод поляризуемого континуума (PCM). Основные понятия теории "Атомы в молекулах" Бейдера. Топологический анализ распределения электронной плотности. Собственные значения Гессииана. Классификация критических точек (ранг и сигнатура). Лапласиан электронной плотности. Критические точки Лапласиана. Основные составляющие молекулярного графа.

Краткая характеристика полуэмпирические методы квантовой химии. Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Параметризация полуэмпирических методов. Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием: методы MNDO, AM1, PM3.

Текущий контроль 4

Выбор адекватного расчетного приближения для расчетов физических характеристик молекулярной системы (выбор метода, требования к базисному набору). Расчеты параметров спектров ЯМР и ЭПР. Расчеты электрических характеристик - дипольных моментов и молекулярных поляризуемостей разных порядков.

Моделирования органической реакции. Понятие поверхности потенциальной энергии и координаты реакции. Изучение механизмов химических реакций

### 7.1. Основная литература:

1. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. [Электронный ресурс] - Электрон. дан. - М. : Издательство 'Лаборатория знаний', 2014. - 522 с. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/66357>
2. Каплан И.Г., Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. [Электронный ресурс] - Электрон. дан. - М. : Издательство 'Лаборатория знаний', 2014. - 397 с. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/66358>
3. Майер, И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. [Электронный ресурс] - Электрон. дан. - М. : Издательство 'Лаборатория знаний', 2014. - 383 с. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/50535>
4. Кочелаев, Б.И. Квантовая теория : конспект лекций / Б. И. Кочелаев ; Казанский федеральный университет, Ин-т физики, Каф. теорет. физики. - 2-е изд. - Казань: Казанский университет, 2013. - 222 с.
5. Хемоинформатика и молекулярное моделирование: дистанционный курс для студентов бакалавриата и магистратуры направления подготовки: 020100 'Химия' [Электронный образовательный ресурс]/Химический институт им. А.М. Бутлерова, кафедра органической химии/ Маджидов Т.И. - Казань: Казанский федеральный университет, 2013. -URL: <http://zilant.kpfu.ru/course/view.php?id=376>

### 7.2. Дополнительная литература:

1. Шпольский, Э.В. Атомная физика. Том 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома: учебник [Электронный ресурс] / Э.В. Шпольский. - Электрон. дан. - СПб. : Лань, 2010. - 442 с. - URL: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=443](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=443)
2. Маджидов, Т.И. Введение в хемоинформатику: учеб. пособие. Ч.1. Компьютерное представление химических структур / Т.И. Маджидов, И.И. Баскин, И.С. Антипин, А.А. Варнек. - Казань: Казан. ун-т, 2013. - 174 с.
3. Маджидов, Т.И. Введение в хемоинформатику: учеб. пособие. Ч. 2. Химические базы данных / Т.И. Маджидов, И.И. Баскин, А.А. Варнек. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. - 188 с.
4. Баскин, И.И. Введение в хемоинформатику: учеб. пособие. Ч. 3. Моделирование 'структура-свойство' / И.И. Баскин, Т.И. Маджидов, А.А. Варнек. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. - 304 с.
5. Ибрагимов, И.М. Основы компьютерного моделирования наносистем : учебное пособие [Электронный ресурс] / И.М. Ибрагимов, А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров. - Электрон. дан. - СПб. : Лань, 2010. - 377 с. - URL: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=156](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=156)

### 7.3. Интернет-ресурсы:

- База данных NIST Chemistry WebBook - <http://webbook.nist.gov/chemistry>  
База данных Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) - <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs>  
База данных результатов квантовхимических расчетов Computed Property Data Base for Molecules (CPDB) - [http://riodb.ibase.aist.go.jp/cpdb/index\\_e.html](http://riodb.ibase.aist.go.jp/cpdb/index_e.html)  
База данных химических сдвигов NmrShiftDB2 - <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de>  
Программа Firefly - <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

Электронный образовательный ресурс Хемоинформатика и молекулярное моделирование площадки - <http://zilant.kfu-elearning.ru/course/view.php?id=376>

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)**

Освоение дисциплины "Основы квантовой химии" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Мультимедийная аудитория, вместимостью более 60 человек. Мультимедийная аудитория состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, а также интерактивной трибуны преподавателя, включающей тач-скрин монитор с диагональю не менее 22 дюймов, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), конференц-микрофон, беспроводной микрофон, блок управления оборудованием, интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI. Интерактивная трибуна преподавателя является ключевым элементом управления, объединяющим все устройства в единую систему, и служит полноценным рабочим местом преподавателя. Преподаватель имеет возможность легко управлять всей системой, не отходя от трибуны, что позволяет проводить лекции, практические занятия, презентации, вебинары, конференции и другие виды аудиторной нагрузки обучающихся в удобной и доступной для них форме с применением современных интерактивных средств обучения, в том числе с использованием в процессе обучения всех корпоративных ресурсов. Мультимедийная аудитория также оснащена широкополосным доступом в сеть интернет. Компьютерное оборудование имеет соответствующее лицензионное программное обеспечение.

Компьютерный класс, представляющий собой рабочее место преподавателя и не менее 15 рабочих мест студентов, включающих компьютерный стол, стул, персональный компьютер, лицензионное программное обеспечение. Каждый компьютер имеет широкополосный доступ в сеть Интернет. Все компьютеры подключены к корпоративной компьютерной сети КФУ и находятся в едином домене.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "БиблиоРоссика", доступ к которой предоставлен студентам. В ЭБС "БиблиоРоссика" представлены коллекции актуальной научной и учебной литературы по гуманитарным наукам, включающие в себя публикации ведущих российских издательств гуманитарной литературы, издания на английском языке ведущих американских и европейских издательств, а также редкие и малотиражные издания российских региональных вузов. ЭБС "БиблиоРоссика" обеспечивает широкий законный доступ к необходимым для образовательного процесса изданиям с использованием инновационных технологий и соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "ZNANIUM.COM", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС "ZNANIUM.COM" содержит произведения крупнейших российских учёных, руководителей государственных органов, преподавателей ведущих вузов страны, высококвалифицированных специалистов в различных сферах бизнеса. Фонд библиотеки сформирован с учетом всех изменений образовательных стандартов и включает учебники, учебные пособия, УМК, монографии, авторефераты, диссертации, энциклопедии, словари и справочники, законодательно-нормативные документы, специальные периодические издания и издания, выпускаемые издательствами вузов. В настоящее время ЭБС ZNANIUM.COM соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе Издательства "Лань" , доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС Издательства "Лань" включает в себя электронные версии книг издательства "Лань" и других ведущих издательств учебной литературы, а также электронные версии периодических изданий по естественным, техническим и гуманитарным наукам. ЭБС Издательства "Лань" обеспечивает доступ к научной, учебной литературе и научным периодическим изданиям по максимальному количеству профильных направлений с соблюдением всех авторских и смежных прав.

слайды с применением мультимедийной техники

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по направлению 04.04.01 "Химия" и магистерской программе Физико-химические методы исследования в химии .

Автор(ы):

Маджидов Т.И. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Соломонов Б.Н. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.