

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Цель дисциплины: целью освоения дисциплины «Квантовая химия и строение молекул» является знакомство обучающихся с основными понятиями квантовой химии и овладение навыками квантово–химического расчета молекул и молекулярных систем с использованием современных методов теоретического исследования и компьютерного моделирования.

Задачами данного курса являются:

- формирование представлений о современных моделях квантовой химии для описания химической связи в молекулах и методологии количественных определений структурных, физико–химических и спектральных свойств вещества.
- получение знаний о современных методах квантово–химических расчетов и современных пакетов прикладных программ для их выполнения.
- выработка умений по прогнозированию термодинамических и кинетических условий проведения химических реакций.
- приобретение навыков подготовки расчетных заданий, осуществления расчетов, и выработка способности анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения о механизмах химических реакций.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП АСПИРАНТУРЫ

Дисциплина «Квантовая химия и строение молекул» базируется на дисциплинах: молекулярная физика, общая химия, общая физика, введение в термодинамику и в статистическую физику. Также, указанная дисциплина базируется на материалах по дисциплинам «Высшая математика» (математический анализ, высшая алгебра, дифференциальные уравнения и методы математической физики).

3. УРОВЕНЬ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

4. ГОД И СЕМЕСТР ОБУЧЕНИЯ

Второй год, трéтий и четвертый семестры обучения.

5. ОБЪЁМ УЧЕБНОЙ НАГРУЗКИ И ВИДЫ ОТЧЁТНОСТИ.

Вариативная часть, в т.ч. :	<u>6</u> зач. ед.
Лекции	<u>43</u> часа
Практические занятия	<u>65</u> часов
Лабораторные работы	<u>нет</u> часов
Индивидуальные занятия с преподавателем	<u>нет</u> часов
Самостоятельные занятия	<u>108</u> часов
ВСЕГО	6 зач. ед., 216 часов

6. КОНКРЕТНЫЕ ЗНАНИЯ, УМЕНИЯ И НАВЫКИ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

В результате освоения дисциплины «Квантовая химия и строение молекул» обучающийся должен:

1. Знать:

- основы современных методов описания химических связей молекул, структурной химии и теории симметрии;
- основы методов квантово - химического расчета молекул и молекулярных систем;
- основные подходы к анализу результатов методов квантово - химического расчета;
- взаимосвязь физических, термодинамических величин, используемых и получаемых при проведении квантово - химических расчетов.

2. Уметь:

- выбрать метод и провести квантово - химические расчеты молекул или молекулярных систем;
- сопоставить полученные результаты с экспериментальными данными и оценить предсказательную силу расчета на реакционную способность молекул;
- прогнозировать влияние состава и строения соединений на результаты эксперимента;
- прогнозировать донорные и акцепторные свойства молекул в химической реакции с их участием.

3. Владеть:

- современными пакетами программ для квантово - химических моделирования молекул и молекулярных систем;
- графическими программами построения молекул и анализа полученных результатов.

7. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Структура дисциплины

Перечень разделов дисциплины и распределение времени по темам:

№ темы и название	Количество часов
1. Многоэлектронные атомы	48
2. Одноэлектронное уравнение Рутана. Неэмпирические методы расчета молекул	64
3. Полуэмпирические методы расчета уравнения ССП МО ЛКАО Рутана	48
4. Методы молекулярной механики (ММ). Описание основных типов взаимодействия в молекулярной системе	28
5. Методы функционала плотности DFT. Связь полной энергии с функционалом матриц электронной плотности	28
ВСЕГО (часов)	216

Вид занятий

Лекции:

№ п.п.	Темы	Трудоёмкость в зач. ед. (количество часов)
I	Методы квантовой химии для многоэлектронных систем.	4

2	Метод самосогласованного поля ММО в приближении Хартри.	4
3	Спин-орбиталь (СО) электрона и атома.	4
4	Неэмпирические расчеты молекул.	4
5	Открытые и закрытые оболочки.	4
6	Выбор атомных орбиталей для квантово-химического расчета.	2
7	Электронная корреляция.	4
8	Полуэмпирические методы расчета. Основные требования к полуэмпирическим методам.	2
9	Метод CNDO.	2
10	Основные положения метода INDO.	2
11	Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием	2
12	Методы молекулярной механики.	2
13	Понятие силового поля.	2
14	Методы функционала плотности DFT.	3
15	Обменная и корреляционная части полной энергии.	2
ВСЕГО (часов)		43

Вид занятий

Практические занятия:

№ п.п.	Темы	Трудоёмкость в зач. ед. (количество часов)
1	Методы квантовой химии для многоэлектронных систем.	4
2	Метод самосогласованного поля ММО в приближении Хартри.	4
3	Спин-орбиталь (СО) электрона и атома.	4
4	Неэмпирические расчеты молекул.	6
5	Открытые и закрытые оболочки.	4
6	Выбор атомных орбиталей для квантово-химического расчета.	4
7	Электронная корреляция.	4
8	Полуэмпирические методы расчета. Основные требования к полуэмпирическим методам.	4
9	Метод CNDO.	4
10	Основные положения метода INDO.	4
11	Пренебрежение двухатомным	4

	дифференциальным перекрытием	
12	Методы молекулярной механики.	6
13	Понятие силового поля.	4
14	Методы функционала плотности DFT.	6
15	Обменная и корреляционная части полной энергии.	3
ВСЕГО (часов)		65

Лабораторные занятия: нет

Самостоятельная работа:

№ п.п.	Темы	Трудоёмкость (количество часов)
1	- изучение теоретического курса – выполняется самостоятельно каждым обучаемым по итогам каждой из лекций, результаты контролируются преподавателем на практических занятиях, используются конспект лекций, учебники, рекомендуемые данной программой, методические пособия.	40 часов
2	- решение задач по заданию преподавателя – решаются задачи, выданные преподавателем по итогам лекционных занятий и сдаются в конце семестра, используются конспект лекций, учебники, рекомендуемые данной программой, а также сборники задач, включая электронные, учебно-методические пособия.	44 часа
3	Подготовка к экзамену	24 часа
ВСЕГО (часов)		108 часов

Содержание дисциплины

№ п/п	Название модулей	Разделы и темы лекционных занятий	Содержание	Объем	
				Аудиторная работа (часы)	Самостоятельная работа (часы)
1	I Многоэлектронные атомы	Методы квантовой химии для многоэлектронных систем.	Методы квантовой химии для многоэлектронных систем. Учет межэлектронного отталкивания в квантово-химических расчетах	8	8
2		Метод самосогласованного поля ММО в приближении	Усредненный потенциал межэлектронного отталкивания	8	8

		Хартри.	Одноэлектронные уравнения Хартри. Одноэлектронные и двухэлектронные интегралы. Достоинства и недостатки атомных орбиталей Хартри		
3		Спин-орбиталь (СО) электрона и атома.	Учет антисимметричности и СО. Принцип Паули. Детерминант Слейтера. Метод самосогласованного поля (ССП) Хартри-Фока. Кулоновские и обменные интегралы. Достоинства и недостатки атомных орбиталей Хартри-Фока	8	8
4	II Одноэлектронное уравнение Рутана. Неэмпирические методы расчета молекул	Неэмпирические расчеты молекул.	Неэмпирические расчеты молекул. Использование приближения СПП Хартри - Фока в методе МО ЛКАО. Одноэлектронное уравнение Рутана для закрытых оболочек. Одно- и многоцентровые интегралы межэлектронного взаимодействия	10	10
5		Открытые и закрытые оболочки.	Способ задания спин-орбитали атома в ограниченном (RHF) и неограниченном (UHF) методе Хартри – Фока	8	8
6		Выбор атомных орбиталей для квантово-химического расчета.	Выбор атомных орбиталей для квантово-химического расчета. Водородоподобная АО. Приближенные аналитические функции АО. Атомные орбиталь Слейтера - Зенера.	6	6

			двухэкспоненциальные (DZ) и гауссовские АО. Выбор базиса атомных орбиталей (БАО). Валентно-расщепленные БАО. Использование примитивных (STO-NG) и сжатых (STO-M-NPG) БАО гауссовского типа. Включение в БАО поляризационных и диффузных АО		
7		Электронная корреляция.	Недостатки неэмпирических методов расчета. Электронная корреляция и ее вклад в полную энергию системы. Методы учета электронной корреляции. Метод конфигурационного взаимодействия (CI) и метод теории возмущений Меллера-Плессета (MP).	8	8
8	III Полуэмпирические методы расчета уравнения ССП МО ЛКАО Рутана	Полуэмпирические методы расчета.	Основные требования к полуэмпирическим методам. Приближения для расчета интегралов межэлектронного взаимодействия. Нулевое дифференциальное перекрывание. Нарушение инвариантности уравнения Рутана к операциям симметрии	6	6
9		Метод CNDO.	Различные виды параметризации метода CNDO/2. Расчет возбужденных состояний (CNDO/S)	6	6

10		Основные положения метода INDO.	Различные виды параметризации метода INDO. Необходимые исходные данные для расчета одно- и двухэлектронных интегралов. Достоинства и недостатки метода	6	6
11		Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием.	Основные положения методов MNDO и AM1. Достоинства и недостатки. Расчет молекулярных систем со слабыми Ван-дер-Вальсовыми взаимодействиями. Водородные связи, переходное состояние	6	6
12	IV Методы молекулярной механики (ММ). Описание основных типов взаимодействия в молекулярной системе	Методы молекулярной механики.	Методы молекулярной механики. Использование уравнений классической механики для описания молекулярных систем. Методы молекулярной механики (ММ). Описание основных типов взаимодействия в молекулярной системе	8	8
13		Понятие силового поля.	Понятие силового поля. Виды и назначения силовых полей MM2, AMBER, BIO для различных молекулярных систем. Сравнение ММ с другими расчетными методами	6	6
14	V Методы функционала	Методы функционала плотности DFT.	Методы функционала плотности DFT.	9	9

	плотности DFT. Связь полной энергии с функционалом матриц электронной плотности		Связь полной энергии с функционалом матриц электронной плотности. Теорема Хоэнберга - Кона		
15		Обменная и корреляционная части полной энергии.	Обменная и корреляционная части полной энергии. Основные типы современных обменно-корреляционных потенциалов. Параметризация метода	5	5
ВСЕГО (часов)				108	108

8. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

№ п/п	Вид занятия	Форма проведения занятий	Цель
1	лекция	изложение теоретического материала	получение теоретических знаний по дисциплине
2	лекция	изложение теоретического материала с помощью презентаций	повышение степени понимания материала
3	самостоятельная работа обучаемого	решение задач по заданию преподавателя – решаются задачи, выданные преподавателем по итогам лекционных занятий и сдаются в конце семестра, используются конспект (электронный) лекций, учебники, рекомендуемые данной программой, а также учебно-методические пособия	осознание связей между теорией и практикой, а также взаимозависимостей разных дисциплин
4	самостоятельная работа обучаемого	подготовка к экзамену	повышение степени понимания материала

9. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ

Контрольно-измерительные материалы

Тестовые задания

№ п/п	Вопрос	Варианты ответа	Верный вариант ответа
1	Для какого атома или молекулы энергия электронных орбиталей определяется только одним квантовым числом?	а) H^- б) H в) H_2 г) He	б) H

2	Какой критерий определяет возможность использования адиабатического приближения?	а) малая кинетическая энергия электронов б) малая величина кинетической энергии ядер в) большая масса ядер по сравнению с массой электронов	в) большая масса ядер по сравнению с массой электронов
3	Какое предположение является основой метода Хартри?	а) использование водородоподобных волновых функций б) учет взаимодействия между отдельными электронами на основе псевдопотенциала в) взаимодействие электрона с усредненным полем	в) взаимодействие электрона с усредненным полем
4	Чем метод Хартри-Фока отличается от метода Хартри?	а) учет антисимметричности волновой функции электронов б) использование орбитального приближения в) учет внутренних электронов атома наряду с валентными	а) учет антисимметричности волновой функции электронов
5	В качестве единицы массы в атомной системе единиц (системе Хартри) используется:	а) масса протона б) масса нейтрона в) масса электрона г) масса атома водорода	в) масса электрона
6	При решении квантово-механической задачи вариационным методом минимизируется	а) множители Лагранжа б) межэлектронное отталкивание в) электронная энергия г) коэффициенты разложения МО по АО	в) электронная энергия
7	В методе Хартри-Фока атомная жесткость равна	а) $2(E_{нсao} - E_{взао})$ б) $\frac{1}{2}(E_{нсao} - E_{взао})$ в) $2(E_{нсao} + E_{взао})$ г) $\frac{1}{2}(E_{нсao} + E_{взао})$	б) $\frac{1}{2}(E_{нсao} - E_{взао})$
8	Сродство атома к электрону можно приближенно охарактеризовать энергией:	а) $H_{сао}$ б) $H_{зао}$ в) $V_{сао}$ г) $V_{зао}$	а) $H_{сао}$
9	Процесс внутреннего вращения в молекуле этана представляет собой	а) переход системы из одного минимума на ППЭ в другой б) переход системы на соседнюю ППЭ в) изменение формы ППЭ г) процесс, не приводящий к движению изображающей точки системы по ППЭ	а) переход системы из одного минимума на ППЭ в другой
10	Использование ортогонального	а) Малликена	б) Лёвдина

	базисного набора используется при анализе заселенности в схеме	б) Лёвдина в) NBO г) Бейдера	
11	Z — атомный номер атома. Q — число электронов, приписываемых атому. Эффективный заряд атома q равен	а) $-Z$ б) Q в) $Z-Q$ г) $Z+Q$	в) $Z-Q$
12	Орбитальными зарядами называются	а) заряды по Малликену б) заряд по Лёвдину в) заряды по Бейдеру г) элементы матрицы плотности $2P_{\alpha\alpha}$	г) элементы матрицы плотности $2P_{\alpha\alpha}$
13	Матрица плотности	а) измеряется экспериментально из данных рентгеноструктурного анализа б) получается путем дифференцирования лапласиана ЭП в) рассчитывается как матрица из элементов $P_{\mu\nu} = \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}$ ($c_{i\beta}$ — коэффициенты в разложении МО) г) рассчитывается путем дифференцирования поверхности потенциальной энергии	б) получается путем дифференцирования лапласиана ЭП в) рассчитывается как матрица из элементов $P_{\mu\nu} = \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}$ ($c_{i\beta}$ — коэффициенты в разложении МО)
14	При решении квантово-химических задач традиционно учитывают взаимодействия	а) сильное б) слабое в) электростатическое и кулоновское г) гравитационное	в) электростатическое и кулоновское
15	Дисперсионная энергия отвечает взаимодействию	а) невозмущенных молекул б) невозмущенной молекулы А с поляризованной молекулой В в) невозмущенных молекул с внешним полем г) поляризованной молекулой А с поляризованной молекулой В	г) поляризованной молекулой А с поляризованной молекулой В
16	Если изменить знак волновой функции (умножить волновую функцию на -1), полная энергия системы:	а) увеличится б) не изменится в) уменьшится г) изменится в зависимости от рассматриваемой	б) не изменится

		системы д) изменится непредсказуемым образом	
17	Собственные значения эрмитова оператора всегда	а) образуют непрерывный спектр б) комплексные в) действительные г) положительные д) отрицательные е) равны между собой	в) действительные
18	Число узловых поверхностей угловой составляющей волновой функции орбитали $2p$	а) 1 б) 3 в) 2 г) 0	а) 1
19	Кратность вырождения уровней энергии атома с учетом спина равна ..., где n - главное квантовое число	а) n б) $2n^2$ в) n^2 г) $2n$	б) $2n^2$
20	Какой физический смысл имеет квадрат волновой функции Ψ ?	а) атомная орбиталь основного состояния б) плотность вероятности того, что частица с заданными координатами будет обнаружена в любой области пространства конечного объема в) траектория, по которой движется электрон в поле ядра атома г) среднее значение любой физической величины в квантовой механике	б) плотность вероятности того, что частица с заданными координатами будет обнаружена в любой области пространства конечного объема

Перечень контрольных вопросов для сдачи экзамена на 2 курсе.

1. Принцип неопределенности. Функция состояния, операторы квантовой механики и их свойства. Постулаты о состоянии и операторах.
Ответ: [Осн. лит-ра, 1], стр 12-33, [2], стр.51-62.
2. Вариационный принцип в квантовой механике. Метод Ритца.
Ответ: [1], стр 92-103.
3. Теория возмущений в квантовой механике.
Ответ: [1], стр 106-109/
4. Квантово-механическое рассмотрение атома водорода.
Ответ: [1], стр 84-91.
5. Основы квантовой теории строения атома.
Ответ: [2], стр.119-136.
6. Метод Хартри-Фока.
Ответ: [1], стр. 161-168, [2], стр.107-115, стр. 148-151.
7. Атомные орбитали и способы их аппроксимации.
Ответ: [1], стр 84-91, [2], стр. 95-103
8. Приближение Борна-Оппенгеймера, уравнение для электронов при фиксированной конфигурации ядер.
Ответ: [2], стр.140-148.

9. Квантово-механическое рассмотрение молекулы водорода. Метод валентных связей.
Ответ: [1], стр 276-284
10. Основные положения метода МОЛКАО. Уравнения Рутана.
Ответ: [1], стр. 190-192, [2], стр. 151-155
11. Уравнения Рутана. Процедура сомосогласования. Выбор базисных орбиталей.
Ответ: [1], стр 188-200, [2], стр.151-155.
12. Учет электронной корреляции в методе Хартри-Фока-Рутана. Конфигурационное взаимодействие.
Ответ: [1], стр 231-241, [2], стр.158-163.
13. Расчет молекулы водорода по методу МО ЛКАО. Поиск молекулярных орбиталей.
Ответ: [1], стр 285-288
14. Теория и методы функционала плотности.
Ответ: [1], стр 250-262, [2], стр.172-187
15. Базисные ряды АО. Энергии электронной корреляции.
Ответ: [2], стр189-198.
16. Полуэмпирические методы квантовой химии. Метод CNDO и его параметризации. Методы типа INDO. Параметризация метода INDO. Метод MINDO/3. Методы MNDO, AM1.
Ответ: [1], стр 263-275, [2], стр.208-215
17. Полуэмпирические методы квантовой химии. Расширенный метод Хюккеля. σ - π приближение.. Метод Хюккеля.
Ответ: [2], стр.219-228.
18. Силы в молекулах, теорема Гельмана-Фейнмана.
Ответ: [1], стр 289-296, [2], стр.236-239
19. Теорема вириала и природа химической связи.
Ответ: [1], стр 289-296, [2], стр.237-239
20. Поверхности потенциальной энергии молекул. Общее понятие. Энергетика и динамика химических реакций.
Ответ: [1], стр 302-314.

10. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Необходимое оборудование для лекций и практических занятий: компьютер и мультимедийное оборудование (проектор, звуковая система)

Необходимое программное обеспечение: свободно распространяемый пакет молекулярного моделирования TINKER (<http://dasher.wustl.edu/tinker/>)

11. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература.

1. В.И. Барановский. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Издательский центр «Академия», 2008. 384 с.
2. В.Г. Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином. 2010., 496 с.
3. Г. Гельман. Квантовая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2012. 536 с.
4. А.И. Ермаков. Квантовая механика и квантовая химия. Учебник и практикум. М.: «Юрайт». 2010. 556 с.
5. В.И. Барановский. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие. М.: Лань, 2019. – 428 с.
6. Н.М. Степанов. Квантовая механика и квантовая химия: учебник и практикум в 2-х т. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2017. – Т. 1. – 233 с.

7. R.Y. Prasad. Computational quantum chemistry. – CRC Press, 2021 – 2nd edition – 713 p.
8. R. Lindh, L. Gonzalez. Quantum chemistry and dynamics of excited states: Methods and applications – Hoboken, USA: Wiley, 2021 – 688 p.

Дополнительная литература.

1. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. И. “Феникс”, Ростов на дону, 1997. – 560 с.
2. Н.Ф. Степанов. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: МИР, 2001. – 519 с.
3. В.И. Бариновский. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд. Центр «Академия», 2008, 383. (Электронная библиотека МФТИ: с. <http://lib.mipt.ru/book/267830/?q=%D0%9A%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F+%D0%BC%D0%B5%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B0+%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB+%D0%B8+%D0%BA%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F+%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F>)
4. Y. Shikano, H.C. Watanabe, K.M. Nakanishi, Y.Y. Ohnishi. Post-Hartree–Fock method in quantum chemistry for quantum computer // The European Physical Journal Special Topics. – 2021. – V. 230. – No. 4. – P. 1037-1051.
5. B. Bauer, S. Bravyi, M. Motta, G.K.L. Chan. Quantum algorithms for quantum chemistry and quantum materials science // Chemical Reviews. – 2020. – V. 120. – No. 22. – P. 12685-12717.
6. Y. Cao et al. Quantum chemistry in the age of quantum computing // Chemical reviews. – 2019. – V. 119. – No. 19. – P. 10856-10915.

12. Язык преподавания - русский.

Программу составил



д.ф.-м.н. Тарасов Ю.И.

«14» июня 2022 г.