

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе



А.Л. Толстик

юлия 2015 г.

Регистрационный № УД- 2511 /уч.

ПРИКЛАДНАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности

1-31 05 04 Фундаментальная химия

2015 г.

Белорусский государственный университет

Учебная программа составлена на основе ОСВО 1-31 05 04-2013, утвержденного и введенного в действие постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 30.08.2013г. № 87, и учебного плана G 31-147/уч., утвержденного 30.05.2013 г.

СОСТАВИТЕЛИ:

ВИТ.Э. МАТУЛИС, доцент, кандидат химических наук, доцент;
ВАД.Э. МАТУЛИС, доцент, кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой неорганической химии БГУ
(протокол № 12 от 21.05.2015 г.);

Научно-методическим советом Белорусского государственного университета
(протокол № 5 от 15.05.2015 г.)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Курс по выбору “Прикладная квантовая химия” изучается студентами химического факультета в 5-ом семестре. Курс по выбору может быть прочтен после изучения таких общих курсов, как “Неорганическая химия”, “Органическая химия”, “Физическая химия”, “Квантовая механика и квантовая химия”.

Цель курса по выбору – ознакомить студентов с разработанными к настоящему времени расчетными методами квантовой химии и программными пакетами для проведения квантовохимических расчетов.

Студент должен получить представление о возможностях современных квантовохимических методов и их применимости для корректной оценки тех или иных физико-химических свойств молекул и других объектов, а также научиться выполнять некоторые виды квантовохимических расчетов с использованием современных программных пакетов.

Курс состоит из двух частей. В первой части изучаются современные расчетные методы квантовой химии. Во второй части рассматриваются примеры использования квантовохимических расчетов при решении ряда практических задач.

Учебный курс рассчитан на 52 аудиторных часа: 40 часов лекций, 10 часов семинарских и практических занятий, 2 часа УСР.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АУДИТОРНОГО ВРЕМЕНИ ПО ВИДАМ ЗАНЯТИЙ

№ п/п	Наименование разделов, тем	Количество часов				
		Аудиторные				Самост. работа
		Лекции	Практические, семинарские	Лабораторные	УСР	
1	Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Двухатомные молекулы	2				2
2	Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Многоатомные молекулы	6				6
3	Уравнение Шредингера для молекул.	4				2
4	Метод Хартри-Фока.	2				2
5	Стандартные базисные наборы гауссовских функций	2				2
6	Уравнения Рутаана	2				2
7	Волновая функция молекулы. Методы учета электронной корреляции.	4				2
8	Полуэмпирические методы.	4	2			2
9	Малликоновский анализ заселенности перекрываний атомных орбиталей и заряды на атомах в молекуле	2	2			2
10	Расчеты колебательных спектров и фотоэлектронных спектров. Кластерная модель для изучения процесса гетерогенного катализа	4	2			4
11	Расчеты термодинамических характеристик веществ и химических реакций. Расчеты кинетических параметров химических реакций	4	2			2
12	Методы учета влияния растворителя при проведении квантовохимических расчетов	2	2			2
13	Расчеты периодических структур	2			2	2
	Итого	40	10		2	32

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Градиент энергии. Стационарные точки на ППЭ. Точки минимума и седловые точки. Определение типа стационарной точки. Матрица силовых постоянных и частоты нормальных колебаний. Оптимизация геометрии. Сечения ППЭ. Координата реакции.
2. Уравнение Шредингера для молекул. Оператор Гамильтона. Приближение Борна-Оппенгеймера. Полная энергия. Энергия нулевых колебаний (ZPVE). Энергия при 0 К.
3. Метод Хартри-Фока. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Базисные функции и базисные наборы. Стандартные базисные наборы гауссовских функций (STO-NG, K-LMG, базисные наборы с поляризационными и диффузными функциями, базисные наборы с эффективным потенциалом).
4. Уравнения Рутаана. Числа одно- и двухэлектронных интегралов в зависимости от размера молекулы базисного набора. Характеристика базисных наборов (STO-NG, K-LMG, базисные наборы с поляризационными и диффузными функциями, базисные наборы с эффективным потенциалом). Проблема выбора базисного набора при проведении квантовохимического исследования.
5. Волновая функция молекулы. Ограниченный (RHF) и неограниченный (UHF) методы Хартри-Фока. Методы учета электронной корреляции. Метод конфигурационного взаимодействия (CISD, CISDT, CISDTQ и full CI) и многоконфигурационного ССП (MCSCF). Методы Couple Electron Pair Approximation (CEPA) и Coupled-Cluster Theory (CC). Теория возмущений Меллера-Плессета (MP2, MP3, MP4). Базисные наборы Тома Дуннинга.
6. Полуэмпирические методы. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Характеристика полуэмпирических методов (CNDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3). Теория функционала плотности (DFT). Local Density Approximation (LDA), градиентно-скорректированные функционалы и гибридные функционалы. Проблема выбора уровня теории при проведении квантовохимического исследования.

7. Квантовохимические расчеты свойств молекул. Маллиkenовский анализ заселенности перекрываний атомных орбиталей и заряды на атомах в молекуле. Расчеты молекулярных электростатических потенциалов. Индексы реакционной способности. Исследование процессов протонирования молекул и взаимодействия с электрофильными реагентами. Расчеты колебательных спектров. Исследование таутомерных превращений. Расчеты фотоэлектронных спектров. Идентификация геометрической структуры кластеров металлов.
8. Расчеты термодинамических характеристик веществ и химических реакций с использованием полуэмпирических и неэмпирических методов. Расчеты термодинамических функций веществ и химических реакций при различных температурах и давлениях. Расчеты энтальпий образования веществ в рамках метода изодесмических реакций. Расчеты кинетических параметров химических реакций. Методы локализации седловых точек на ППЭ (метод внутренней координаты, оптимизация геометрии к седловой точке). Метод IRC.
9. Методы учета влияния растворителя при проведении квантовохимических расчетов. Метод “супермолекулы”. Континуумные модели растворителя. Теория самосогласованного реактивного поля (SCRF). Polarizable Continuum Model (PCM).

Темы практических занятий

1. Подготовка входного задания для проведения квантовохимических расчетов. Практическое использование пакетов программ HyperChem, Gaussian, Gamess, NWChem.
2. Квантовохимические расчеты двухатомных молекул и ионов. Молекулярные орбитали. Зависимость расчетных значений энергий диссоциации от уровня теории.
3. Расчеты сечений ППЭ для простейших химических реакций и превращений ($\text{H}\cdot + \text{H}-\text{N} \rightarrow \text{H}-\text{N} + \text{H}\cdot$; инверсия аммиака, конформации 1,2-дихлорэтана). Поиск минимумов и седловых точек на ППЭ. Определение типа стационарной точки на ППЭ.
4. Исследование процессов изомеризации и таутомерных превращений в газовой фазе.
5. Расчеты зарядов на атомах и молекулярных электростатических потенциалов. Построение контурных карт молекулярного электростатического потенциала.

6. Исследование процессов протонирования молекул.
7. Расчеты электронно-возбужденных состояний молекул.
8. Расчеты энтальпий образования веществ в газовой фазе с использованием полуэмпирических и неэмпирических методов.
9. Расчеты энергий активаций простейших химических реакций в газовой фазе.
10. Исследование влияния растворителя на относительную устойчивость таутомерных форм тетразола (континуумные модели раствора) и скорость реакции присоединения воды к формальдегиду (метод “супермолекулы”).

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					УСР Количество часов	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Двухатомные молекулы	2						
2	Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Многоатомные молекулы	6						
3	Уравнение Шредингера для молекул.	4						
4	Метод Хартри-Фока.	2						
5	Стандартные базисные наборы гауссовских функций	2						
6	Уравнения Рутаана	2						
7	Волновая функция молекулы. Методы учета электронной корреляции.	4						
8	Полуэмпирические методы.	4	2					Тест
9	Малликовенский анализ заселенности перекрываний атомных орбиталей и заряды на атомах в молекуле	2	2					Проверка выполнения студентами работы на компьютере
10	Расчеты колебательных спектров и фотоэлектронных спектров. Кластерная модель для изучения процесса гетерогенного катализа	4	2					Проверка выполнения студентами работы на компьютере
11	Расчеты термодинамических характеристик веществ и химических реакций. Расчеты кинетических параметров химических	4	2					Проверка выполнения студентами работы на компьютере

	реакций							
12	Методы учета влияния растворителя при проведении квантовохимических расчетов	2	2					Проверка выполнения студентами работы на компьютере
13	Расчеты периодических структур	2					2	Тест

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
3. Грибов Л.А. Муштакова С.П. Квантовая химия. – М.: Мир, 1999.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001.
5. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. J. Wiley & Sons, 1999.

Дополнительная

6. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1972.
7. Салем Л. Электроны в химических реакциях. – М.: Мир, 1985.
8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – М.: Химия, 1986.
9. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. Квантовая и статистическая теория растворов. – М.: Химия, 1989.
10. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001.
11. Davidson E.R., Feller D. Basis Set Selection for Molecular Calculations // Chem. Rev. – 1986. – Vol. 86, N 4. – P. 681-696.
12. Mulliken R.S. Electron Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – P. 1833-1840.
13. Mulliken R.S. Electron Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders and Covalent Bond Energies // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – P. 1841-1846.
14. Alcamí M., Mó O., Yáñez M. A Molecular Orbital Study of Azole-Li⁺ Complexes // J. Phys. Chem. - 1989. - Vol. 93. - P. 3929-3936.
15. Alcamí M., Mó O., Yáñez M. Enhanced Al⁺ Binding Energies of Some Azoles. A Theoretical Study of Azole-X⁺ (X = Na, K, Al) Complexes // J. Phys. Chem. - 1992. - Vol. 96. - P. 3022-3029.
16. Dewar M.J.S., Ford G.P. Ground States of Molecules. 44. MINDO/3 Calculations of Absolute Heat Capacities and Entropies of Molecules without Internal Rotations // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99, N 23. – P. 7822-7829.
17. Barrett R.A., Meier R.J. The Calculation of Molecular Entropy using the Semi-Empirical AM1 Method // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1996. – Vol. 363. – P. 203-209.
18. Chen Z.X., Xiao J.M., Chiu Y.N. Studies on Heats of Formation for Tetrazole Derivatives with Density Functional Theory B3LYP Method // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103, N 40. – P. 8062-8066.
19. Williams I.H. Use and Abuse of the Distinguished-Coordinate Method for Transition-State Structure Searching // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1982. – Vol. 89. – P. 365-378.

20. Gonzalez C., Schlegel H.B. Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 5523-5527.
21. Bicerano J., Schaefer III H.F., Miller W.H. Structure and Tunneling Dynamics of Malonaldehyde. A Theoretical Study // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105. – P. 2550-2553.
22. Pranata J. Ab initio Study of the Base-Catalyzed Hydrolysis of Methyl Formate // J. Phys. Chem. – 1994. - Vol. 98. - P. 1180-1184.
23. Hori K., Kamimura A., Ando K., Mizumura M., Ihara Y. Ab initio Molecular Orbital Study on The Mechanism of Amide Hydrolysis on Leaving Groups // Tetrahedron. – 1997. - Vol. 53. - P. 4317-4330.
24. Williams I.H., Spangler D., Femec D.A. Theoretical Models for Transition-State Structure and Catalysis in Carbonyl Addition // J. Am. Chem. Soc. – 1980. - Vol. 102. - P. 6619-6621.
25. Williams H.I., Spangler D., Femec D.A. Theoretical Models for Solvation and Catalysis in Carbonyl Addition // J. Am. Chem. Soc. – 1983. - Vol. 105. - P. 31-40.
26. Wong M.W., Frisch M.J., Wiberg K.B. Solvent Effects. 1. The Mediation of Electrostatic Effects by Solvent // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113. – P. 4776-4782.
27. Ивашкевич О.А., Матулис Вад.Э., Матулис Вит.Э., Гапопик П.Н. Квантовохимическое исследование электронного и пространственного строения 1-винилтетразолов // Хим. гетероцикл. соедин. – 2005. – № 4. – С. 537-548.
28. Matulis Vadim E., Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Voitekhovich S.A., Ivashkevich O.A. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate: X-ray molecular and crystal structure and ab initio MO calculations // J. Mol. Struct. – 2003. – Vol. 649. – P. 309-314.
29. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O.A., Gurin V.S. DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2003. – Vol. 664-665. – P. 291-308.

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Квантовая химия и строение молекул	Кафедра неорганической химии	Предложений об изменениях в программе нет	Программы согласованы, протокол №12 от 21.05.2015 г.

**ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ
ПО ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

на ____ / ____ учебный год

№№ п/п	Дополнения и изменения	Основания

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры
_____ (протокол ____ от _____ 20__ г.)

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор, член-корр. НАНБ

(степень, звание)

(подпись)

Д.В. Свиридов

(И.О.Фамилия)

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета

д.х.н., профессор, член-корр. НАНБ

(степень, звание)

(подпись)

Д.В. Свиридов

(И.О.Фамилия)