

Рабочая программа дисциплины (модуля)

1. Наименование дисциплины (модуля): **Квантовая химия**

Курс предназначен для студентов 3 курса специалитета химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Цель курса: изучить основные приближения, применяемые при описании электронного строения молекулярных систем, в том числе при учете симметрии их ядерных конфигураций, а также основные модели, позволяющие интерпретировать получаемые результаты в рамках классической теории строения и реакционной способности молекул.

Основные задачи: выработать понимание условий и особенностей применения различных приближений при описании основного и возбужденных электронных состояний молекулярных систем в разных областях пространства их ядерных конфигураций; и умение самостоятельно решать задачи в наиболее простых приближениях и интерпретировать полученные результаты.

Решение соответствующих задач при корректном выборе квантовохимического метода дает информацию об особенностях электронного строения молекулярных систем, об эффективных зарядах и порядках связей, о склонности молекул к участию в различных реакциях и вероятных путях конформационных, изомерных и химических превращений, о сопровождающем их перераспределении электронной плотности и энергетических эффектах. Информация об электронных состояниях молекул служит базой для последующего определения возможных ядерных состояний, а также стационарных характеристик молекул и особенностей их реорганизации в электромагнитных полях.

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. Дисциплина читается в 6 семестре.

5. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Формируемые компетенции (код компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
Компетенция	Знания, умения, владения
С-ОНК-1: обладание знаниями о предмете и объектах изучения, методах исследования, современных концепциях, достижениях и ограничениях естественных наук: физики, химии, биологии, наук о земле и человеке, экологии; владение основами методологии научного познания различных уровней организации материи, пространства и времени; умение, используя междисциплинарные системные связи наук, самостоятельно выделять и решать основные мировоззренческие и методологические естественнонаучные и социальные проблемы с целью планирования устойчивого развития	Код 31 (С-ОНК-1) ЗНАТЬ: предмет и объекты изучения, методы исследования, современные концепции, достижения и ограничения естественнонаучных дисциплин Код В1 (С-ОНК-1) ВЛАДЕТЬ: методологией научного познания различных уровней организации материи, пространства и времени
С-ОНК-4: владение методологией научных исследований в профессиональной области	Код 32 (С-ОНК-4) ЗНАТЬ: теоретические основы химических дисциплин, необходимые для проведения научных исследований в сфере профессиональной деятельности
С-ОНК-5: способность создавать математические модели типовых профессиональных задач и интерпретировать полученные математические результаты, владение знаниями об ограничениях и границах применимости моделей; способность использовать в профессиональной деятельности базовые знания в области физики	Код 31 (С-ОНК-5) ЗНАТЬ: математические и физические модели, используемые при решении типовых химических задач Код 32 (С-ОНК-5) ЗНАТЬ: ограничения и границы применимости физических и математических моделей в химии Код У1(С-ОНК-5) УМЕТЬ: интерпретировать результаты физико-математического моделирования свойств химических объектов Код В1 (С-ОНК-5) ВЛАДЕТЬ: навыками физико-математического моделирования свойств химических объектов и процессов с их участием Код: В2 (С-ОНК-5) ВЛАДЕТЬ: навыками использования базовых физических знаний при решении химических задач
С-ОНК-6: владение фундаментальными разделами математики, необходимыми для решения научно-исследовательских и практических задач в профессиональной области	Код У1(С-ОНК-6) УМЕТЬ: применять полученные знания фундаментальных разделов математики для анализа основных задач, типичных для естественнонаучных дисциплин Код: В2 (С-ОНК-6) ВЛАДЕТЬ: приемами решения основных задач, типичных

	для естественнонаучных дисциплин, на основе знаний фундаментальных разделов математики
С-ПК-1: знание основных этапов и закономерностей развития химической науки, обладание представлениями о системе фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, форм и методов научного познания, их роли в общеобразовательной профессиональной подготовке химиков	32 (СПК-1) ЗНАТЬ: формы и методы научного познания применительно к химии В2 (СПК-1) ВЛАДЕТЬ: формами и методами научного познания применительно к химии
С-ПК-4: знание основ теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии)	35 (СПК-4) ЗНАТЬ: основные приближения квантовой химии и принципы методов, используемых при расчетах электронной структуры, строения и реакционной способности химических соединений; понимать возможности использования расчетных результатов квантовой механики в статистической термодинамике, теории элементарного акта химических превращений, молекулярной спектроскопии и других разделах современной химии У1(СПК-4) УМЕТЬ: использовать теоретические модели для обоснования строения и реакционной способности веществ различной природы, планирования синтетических работ У2 (СПК-4) УМЕТЬ: применять теоретические знания из различных областей химической науки при решении учебных и научных задач химической направленности У3 (СПК-4) УМЕТЬ: использовать теоретические знания для анализа и объяснения полученных экспериментальных результатов в выбранной области химии В1 (СПК-4) ВЛАДЕТЬ: навыками применения теоретических основ традиционных и новых разделов химии при решении учебных и научных задач химической направленности
С-ПК-5: умение применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных	У1(СПК-5) УМЕТЬ: применять основные законы химии для интерпретации полученных результатов, объяснения химических явлений в живой и неживой природе У2(СПК-5) УМЕТЬ: пользоваться информационными базами данных для решения задач профессиональной деятельности

6. Объем дисциплины (модуля) 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 4 зачетные единицы, всего 144 часа, из которых **80** часов составляет контактная работа студента с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 36 часов занятия семинарского типа, 4 часа групповых консультаций, 4 часа мероприятий текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), **64** часа составляет самостоятельная работа учащегося.*

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

В специалитете должны быть освоены общие курсы «Математический анализ», «Линейная алгебра», «Теория вероятностей», «Дифференциальные уравнения», «Уравнения математической физики», «Теоретическая механика», «Квантовая механика».

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	Текущий контроль успеваемости, промежуточная аттестация	Всего	Выполнение домашних заданий	Работа с оригинальной литературой, подготовка	Всего
Тема 1		2	2				4	2		2
Тема 2		2	3				5	2		2
Тема 3		2	3				5	2		2
Тема 4		2	2				4	2		2
Тема 5		2	2	2			6	2		2
Тема 6		3	4			2	9	3		3
Тема 7		3	2				5	2		2

Тема 8		4	4				8	3		3
Тема 9		4	2				6	2		2
Тема 10		4	2				6	2		2
Тема 11		4	4	2			10	3		3
Тема 12		4	6			2	12	3		3
Промежуточная аттестации: экзамен	36									36
Итого	144	36	36	4		4	80	28		64

Содержание тем:

Тема 1. Молекулярная задача. Стационарное уравнение Шредингера. Электронная и ядерная задачи. Адиабатическое приближение. Поверхность потенциальной энергии.

Тема 2. Описание химических превращений. Координата реакции. Различие между квантовым и классическим подходами. Туннелирование. Неадиабатические процессы.

Тема 3. Симметрия. Симметрия поверхности потенциальной энергии. Пространственная и перестановочная симметрия ядерной конфигурации. Точечные группы симметрии. Представления точечных групп.

Тема 4. Симметрия электронных волновых функций. Вырожденные состояния. Понижение симметрии ядерной конфигурации и частичное или полное снятие вырождения электронных состояний. Симметрия поверхности потенциальной энергии. Число симметрии.

Тема 5. Многоэлектронные системы. Принцип тождественности. Принцип Паули. Разложение многоэлектронной волновой функции по определителям.

Тема 6. Метод Хартри-Фока. Электронная энергия молекулярной системы в однодетерминантном приближении. Функционал энергии. Вывод уравнений Хартри-Фока. Неканонические и канонические уравнения Хартри-Фока. Уравнения, определяющие пространственные одноэлектронные функции в ограниченном и неограниченном вариантах метода Хартри-Фока.

Тема 7. Метод Хартри-Фока-Рутана. Разложение пространственных орбиталей по базису. Итерационная схема решения систем уравнений. Базисы атомных орбиталей: конструирование на основании решений задачи о водородоподобном атоме. Радиальные

функции; угловой характер орбиталей и декартовы функции; функции слейтера и гауссова типа; сжатие базисов; расширение базисов поляризационными, диффузными и связевыми функциями.

Тема 8. Энергия электронной корреляции. Недостатки однодетерминантного подхода при малых межэлектронных расстояниях и вблизи диссоциационного предела. Статическая и динамическая (кулонова) составляющие электронной корреляции. Способы учета энергии электронной корреляции: вариационный подход и теория возмущений. Метод конфигурационного взаимодействия (КВ) в различных вариантах. Многоконфигурационный метод самосогласованного поля (МКССП). Применение теории возмущений к уточнению электронных волновых функций и электронной энергии молекулы: теория возмущений Меллера-Плессета (МП).

Тема 9. Распределение электронной плотности молекулы. Матрица электронной плотности. Анализ функции электронной плотности: подходы Малликена и Бейдера. Заселенности и заряды эффективных атомов в молекуле. Связевые пути и критерии наличия плоских циклических циклов и объемных фрагментов типа клеток. Аппроксимация функции электронной плотности в многодетерминантном приближении. Натуральные орбитали. Использование матриц плотности различных порядков для получения различных вкладов в электронную энергию системы. Энергия электрон-ядерного взаимодействия как функционал электронной плотности.

Тема 10. Метод функционала плотности. Электронная плотность. Теорема Хоэнберга-Кона. Уравнения Кона-Шэма. Различные функционалы, применяемые при решении электронной задачи. Приближение локальной плотности, обобщенное градиентное приближение, гибридные функционалы. Построение функционалов, параметризованных для описания молекулярных систем определенного типа.

Тема 11. Полуэмпирические методы квантовой химии. Валентное приближение. Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Иллюстрация способов параметризации методов. Расширенный метод Хюккеля как несамосогласованный вариант полуэмпирических методов. Простой метод Хюккеля, применимый для описания π -электронных подсистем сопряженных углеводородов.

Тема 12. Реакционная способность молекул. Индексы реакционной способности. Химический потенциал и электроотрицательность, жесткость и мягкость. Перераспределение электронной плотности при формировании молекул в соответствии с принципом уравнивания электроотрицательности. Функции Фукуи как обобщение теории граничных орбиталей. Направления атаки нуклеофила и электрофила. Принцип сохранения орбитальной симметрии. Правила Вудворда-Хоффмана. Иллюстрация на примере систем, описываемых методом Хюккеля.

Темы семинарских занятий:

1. Квантовое описание систем: операторы; наблюдаемые величины; принцип суперпозиции; вероятностная трактовка; постулат о среднем и измеряемые величины. Переход к стационарному уравнению Шредингера. Молекулярная задача. Атомная система единиц.

2. Решение квантовой молекулярной задачи. Обоснование адиабатического приближения: соотношения Борна-Фока и их анализ. Приближение Борна-Оппенгеймера: поверхность потенциальной энергии как функция $3K-6$ переменных (K – число ядер молекулы), Z -матрица как способ задания независимых переменных, определяющих ядерную конфигурацию. Потенциальные кривые двухатомных молекул и сечения поверхностей потенциальной энергии многоатомных молекул; их аналитические аппроксимации и кусочно-линейные аналоги.
3. Определение элементов симметрии, операций симметрии и точечных групп различных молекул. Таблица Кели. Сопряженные элементы и классы сопряженных элементов. Представления конечных групп. Матричные представления. Построение неприводимых представлений точечных групп.
4. Приводимые и неприводимые представления. Характеристики представлений. Разложение приводимых представлений по неприводимым. Анализ одноэлектронных функций иона модельной системы, имеющей конфигурацию правильного треугольника (C_{3v}): построение базиса симметризованных ортогональных функций. Понижение симметрии системы $C_{3v} \rightarrow C_s$ и снятие вырождения.
5. Определители Слейтера. Примеры определителей в ограниченном и неограниченном вариантах для систем с различным спином. Правила Слейтера. Электронная энергия: одно- и двухэлектронные вклады. Кулоновские и обменные интегралы как составляющие энергии отталкивания электронов.
6. Анализ уравнений Хартри-Фока. Орбитальные энергии и их связь с полной электронной энергией. Принцип заполнения. Вертикальные оценки потенциала ионизации и сродства к электрону. Примеры.
7. Определители, электронная энергия и операторы Фока двухэлектронной системы в различных спиновых состояниях. Общий анализ задачи и структуры решений. Чистые спиновые состояния системы.
8. Молекула водорода. Решение электронной задачи для синглетного состояния молекулы в базисе атомных $1s$ функций. Начальное приближение (голых ядер). Анализ электронной энергии в пределе бесконечно удаленных ядер. Сравнительный анализ предсказаний для синглетного и триплетного состояний молекулы водорода.
9. Описание электронных состояний молекулы водорода при использовании метода конфигурационного взаимодействия. Синглетные и триплетные состояния молекулы. Потенциальные кривые молекулы водорода в минимальном базисе.
10. Применение теории возмущений Меллера-Плессета. Аналитическое выражение для поправки к энергии во втором порядке теории возмущений (МП2). Применение метода МП2 к описанию молекулы водорода.
11. Практически используемые в современных квантовохимических расчетах базисы атомных орбиталей. Анализ молекулярных орбиталей различных многоэлектронных молекулярных систем. Построение симметризованных функций для ряда молекул в минимальных базисах атомных орбиталей.

12. Метод Хюккеля. Эффективный электронный гамильтониан и варианты параметризации его матрицы. Хюккелевский граф молекулы и его матрица связности. Матрица электронного гамильтониана в простейшем варианте метода Хюккеля на примере ряда сопряженных углеводородов. Энергия делокализации π -электронной подсистемы.
13. Применение метода Хюккеля. Описание циклических сопряженных углеводородов. Круг Фроста (Хюккеля). Схема анализа распределения зарядов атомов (обусловленных π -электронной подсистемой) по Коулсону. Углеводороды, содержащие гетероатомы.
14. Анализ реакционной способности молекул при описании их электронного строения в рамках метода Хюккеля. Направления атаки при присоединении электрофилов и нуклеофилов на примере ряда простых систем.
15. Реакционная способность и симметрия молекулярных орбиталей реагентов, продуктов и переходного состояния. Правило сохранения орбитальной симметрии (правила Вудводра-Хоффмана). Термически и фото-химически активируемые процессы.
16. Индексы реакционной способности. Оценка химического потенциала и электроотрицательности молекул. Применение понятий жесткость и мягкость при анализе реакционной способности частиц.

Вопросы коллоквиума:

1. Условия применимости адиабатического приближения и приближения Борна-Оппенгеймера.
2. Задачи, требующие выхода за рамки адиабатического приближения.
3. Применение теории симметрии в электронных задачах. Теорема Вигнера-Экарта.
4. Построение симметризованных функций с помощью проекторов. Вырожденные состояния молекул. Снятие вырождения при понижении симметрии системы.
5. Электронная энергия в однодетерминантном приближении: ее составляющие.
6. Электронная плотность. Разложение плотности по произведениям атомных орбиталей. Матрица плотности. Эффективные заряды атомов в молекуле.
7. Метод Хартри-Фока. Оператор Фока, кулоновские и обменные операторы. Канонические уравнения Хартри-Фока и канонические орбитали.
8. Вертикальные оценки сродства молекулы к электрону и потенциала ионизации.
9. Приближение МО ЛКАО. Метод Хартри-Фока-Рутана. Основные уравнения. Схема самосогласования решения.
10. Недостатки однодетерминантного подхода. Электронные конфигурации молекулы. Энергия электронной корреляции.
11. Учет энергии электронной корреляции: вариационный подход и теория возмущений.
12. Основы метода функционала плотности. Оператор Кона-Шэма. Обменно-корреляционные функционалы.

9. Образовательные технологии

Лекции и семинары с использованием мультимедийных презентаций.

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

Учебники и монографии, освещающие отдельные разделы курса; методические разработки, посвященные описанию квантово-химических программных пакетов, структуре входных данных и выходных файлов, а также подходов, применяемых при решении различных задач, таких как поиск оптимальной конфигурации молекулы, анализ ее электронного строения, определение пути химического превращения.

11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература:

13. Н. Ф. Степанов "Квантовая механика и квантовая химия", Москва: Мир, 2001.
14. С. Фудзинага. "Метод молекулярных орбиталей", Москва: Мир, 1983.
15. Р. Фларри. "Квантовая химия", Москва: Мир, 1985.
16. Ю.В. Новаковская. "Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением", часть I "Общие основы квантовой механики и теории симметрии", Москва: УРСС, 2004.
17. Ю.В. Новаковская. "Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением", часть II "Квантовые состояния молекул", Москва: УРСС, 2004.
18. А.Б. Болотин, Н.Ф. Степанов. "Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул", Вильнюс: Элком, 1999.
19. Н.Ф. Степанов, В.И. Пупышев. "Квантовая механика молекул и квантовая химия", Москва: Изд. МГУ, 1991.
20. И.В. Абаренков, В.Ф. Братцев, А.В. Тулуб. "Начала квантовой химии", Москва: Высшая школа, 1989.
21. И. Майер. "Избранные главы квантовой химии". Москва: Бином, 2006.
22. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. "Теория строения молекул", Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
23. Б.Я. Симкин, М.Е. Клецкий, М.Н. Глуховцев. "Задачи по теории строения молекул", Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Дополнительная литература:

1. Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф, "Квантовая механика молекул", Москва: Мир, 1972.
2. Дж. Слэтер, "Электронная структура молекул", Москва: Мир, 1965.

3. Р. Заградник, Р. Полак. "Основы квантовой химии", Москва: Мир, 1979.
4. Л. Цюликe. "Квантовая химия", Москва: Мир, 1976.
5. Г. Гельман. "Квантовая химия", Москва: Бином, 2012.
6. A. Szabo, N.S. Ostlund. "Modern quantum chemistry (Introduction to advanced electronic structure theory)" New York: Dover, 1996.
7. F. Jensen. "Introduction to computational chemistry", Chichester: Wiley, 2001.
8. L. Piela. "Ideas of quantum chemistry", New York: Elsevier, 2007.

- Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса, включая программное обеспечение, информационные справочные системы (при необходимости):
 1. NIST (National Institute of Standards) Chemistry WebBook, NIST Standard reference Database number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 2. Computational chemistry comparison and benchmark database, release 18, standard reference database 101, <http://cccbdb.nist.gov/>

12. Язык преподавания – русский

13. Преподаватели:

доктор физико-математических наук, профессор Новаковская Юлия Вадимовна,
[e-mail jvnovakovskaya@gmail.com](mailto:jvnovakovskaya@gmail.com),
8-495-939-48-62

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

1. Планируемые результаты обучения для формирования компетенций п.5 и соответствующие им критерии оценивания приведены в Приложении 1.
2. **Примеры практических контрольных заданий (ПКЗ)**

Контрольная работа 1

- Используя атомную систему единиц, запишите полный гамильтониан \mathbf{H} и электронный гамильтониан \mathbf{H}_e для предложенных атомной и молекулярной систем.
- Укажите сходство и различия операторов, входящих в ядерный гамильтониан в адиабатическом приближении и в приближении Борна--Оппенгеймера, для двух предложенных частиц.

- Запишите определитель Слейтера для заданной электронной конфигурации, указав нормировочный множитель и все составляющие элементы:

Контрольная работа 2

- Определите возможные спиновые состояния предложенной частицы. Выбрав электронную конфигурацию, отвечающую состоянию с наименьшей мультиплетностью, запишите оператор Фока, собственными функциями которого будут соответствующие спин-орбитали. Определите число занятых и вакантных молекулярных орбиталей, которые будут найдены при решении задачи методом Хартри-Фока с использованием минимального базисного набора.
- Для предложенной модельной сопряженной системы составьте матрицу эффективного гамильтониана \mathbf{H} в приближении Хюккеля. Используя известные решения соответствующей задачи (энергии молекулярных орбиталей и коэффициенты их разложения по базису), оцените энергию делокализации; оцените жесткость системы и охарактеризуйте ее реакционную способность; оцените заряды на атомах и порядки связей; предскажите предпочтительные направления присоединения нуклеофила и электрофила (если это возможно); обоснуйте предсказания.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Экзамен проводится в устной форме и состоит в обсуждении теоретических вопросов экзаменационных билетов и решении модельных задач. Основной билет включает два теоретических вопроса: первый вопрос – по одной из тем 1–5 и 12 курса; второй вопрос – по одной из тем 6–11 курса. При условии неудовлетворительного ответа студента хотя бы на одной контрольной работе или коллоквиуме его основной билет дополняет одна из типичных задач, предлагаемых на контрольных работах и коллоквиуме. Уровень знаний студента оценивается по пятибалльной шкале.

3. Примеры вопросов итоговой аттестации (экзамена)

- Разделение электронного и ядерного движений. Адиабатическое приближение и приближение Борна–Оппенгеймера.
- Решение молекулярной задачи в адиабатическом приближении. Электронные и ядерные функции.
- Вырожденные электронные состояния молекулярных систем. Снятие вырождения при понижении симметрии системы.
- Одноэлектронное приближение. Определитель Слейтера. Правила Слейтера для матричных элементов одно- и двухчастичных операторов.
- Анализ распределения электронной плотности в терминах атомных заселенностей и зарядов. Представление о схеме Малликена и методе Бейдера.
- Индексы реакционной способности: электроотрицательность и жесткость атомов и молекул. Глобальная и локальная мягкость молекул.

- Качественное представление о реакционной способности. Электронные функции Фукуи. Оценка электрофильности и нуклеофильности молекулы и ее фрагментов.
- Метод Хартри–Фока. Орбитальные энергии и их связь с полной энергией. Принцип заполнения.
- Ограниченный и неограниченный варианты метода Хартри-Фока. Уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей.
- Приближение МО ЛКАО. Базисы атомных орбиталей.
- Учет энергии электронной корреляции: метод конфигурационного взаимодействия. Теорема Бриллюэна.
- Основы метода функционала плотности. Теорема Хоэнберга–Кона и функционал энергии.
- Полуэмпирические методы квантовой химии. Приближение нулевого дифференциального перекрывания и валентное приближение.