

Розробник: д.х.н., проф. Роженко О.Б.

ЗАТВЕРДЖЕНО:

Зав. кафедри супрамолекулярної хімії


_____ (Рябухін С.В.)

Протокол №7 від «19» серпня 2022 року

Схвалено науково - методичною комісією Інституту високих технологій

Протокол №1 від «9» вересня 2022 року

Голова науково-методичної комісії _____  (Русінчук Н. М.)

ВСТУП

1. Мета дисципліни :

Ознайомлення студентів із основними принципами, теоретичними та прикладними підходами сучасної квантової хімії. Накопичення теоретичних знань та розвиток практичних навичок, які дозволять студентам самостійно проводити квантово-хімічні розрахунки, аналізувати отримані дані та опубліковані в літературі результати досліджень в цій галузі.

2. Попередні вимоги до опанування або вибору навчальної дисципліни:

Студент повинен знати:

фундаментальні основи хімії, математики, фізики.

Студент повинен вміти:

користуватися персональним комп'ютером на рівні користувача.

3. Анотація навчальної дисципліни

Квантова хімія включає квантово-механічне моделювання хімічних структур та процесів за допомогою комп'ютерів та спеціальних квантово-хімічних програм. Сучасний рівень розвитку квантової хімії дає можливість достовірно відтворювати структуру вже синтезованих продуктів, а також прогнозувати перспективні органічні сполуки, їх стабільність та реакційну здатність. Особливістю квантово-механічного моделювання є його здатність досліджувати продукти та проміжні сполуки, які, через їх надзвичайну нестабільність, не можуть бути отримані чи зафіксовані експериментально. Сучасні комп'ютери, обчислювальні алгоритми та програми дозволяють виконувати розрахунки структури будь-яких реальних органічних молекул та навіть для супрамолекулярних аддуктів, їх фізико-хімічних та спектральних властивостей, дослідження реакційних шляхів, хімічної кінетики та термодинаміки.

4. Завдання (навчальні цілі)

Навчання дисципліни має на меті розвивати у студентів такі компетентності:

ІК. Здатність розв'язувати складні задачі і проблеми у галузі професійної діяльності або у процесі навчання в новому або незнайомому середовищі, що передбачає проведення досліджень та/або здійснення інновації та характеризується невизначеністю умов і вимог.

ЗК1. Знання та розуміння предметної області та розуміння професійної діяльності.

ЗК2. Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями.

ЗК4. Здатність застосовувати знання у практичних ситуаціях.

ЗК5. Здатність до адаптації та дії в новій ситуації.

ЗК6. Здатність генерувати нові ідеї (креативність).

ЗК 14. Здатність до пошуку, критичного аналізу та обробки інформації з різних джерел.

ФК1. Здатність використовувати закони, теорії та концепції хімії у поєднанні із відповідними математичними інструментами для опису природних явищ.

ФК2. Здатність будувати адекватні моделі хімічних явищ, досліджувати їх для отримання нових висновків та поглиблення розуміння природи, в тому числі з використанням методів молекулярного, математичного і комп'ютерного моделювання.

ФК4. Здатність інтерпретувати, об'єктивно оцінювати і презентувати результати свого дослідження.

ФК5. Здатність застосовувати методи комп'ютерного моделювання для вирішення наукових, хіміко-технологічних проблем та проблем хімічного матеріалознавства.

ФК 6. Здатність здобувати нові знання в галузі хімії та інтегрувати їх із уже наявними.

ФК 8. Здатність формулювати нові гіпотези та наукові задачі в галузі хімії, вибирати напрями та відповідні методи для їх розв'язання на основі розуміння сучасної проблематики досліджень в галузі хімії та беручи до уваги наявні ресурси.

ФК 9. Здатність обирати оптимальні методи та методики дослідження.

5. Результати навчання за дисципліною:

Результат навчання (1. знати; 2. вміти; 3. комунікація; 4. автономність та відповідальність)		Форми (та/або методи і технології) викладання і навчання	Методи оцінювання та пороговий критерій оцінювання	Відсоток у підсумковій оцінці з дисципліни
Код	Результат навчання			
1.	Знати: 1.1. основні сучасні квантово-хімічні підходи та наближення.	Лекції	Контрольні та розрахункові роботи	20%
	1.2. переваги, обмеження та недоліки існуючих квантово-хімічних методів та програм, їх перспективи.	Лекції	Контрольні та розрахункові роботи	20%
2.	Вміти: 2.1. розпізнавати та розуміти сучасні методи, можливість їх застосування для розв'язування конкретних теоретичних та прикладних задач.	Практичні заняття, Самостійна робота	Контрольні та розрахункові роботи	15%
	2.2. підготувати вхідне завдання та обробляти вихідні файли з результатами квантово-хімічних розрахунків.	Практичні заняття, Самостійна робота	Контрольні та розрахункові роботи	15%
3.	Комунікація: 3.1. давати обґрунтовані відповіді на питання викладача; отримати навички правильно формулювати свою думку, позицію та висновки.	Лекції, Практичні заняття	Контрольна робота	20%
4.	Автономність та Відповідальність: 4.1. самостійно працювати з матеріалами лекцій, навчально-методичною та науковою літературою, здійснювати пошук науково-технічної інформації, самостійно аналізувати пройдений матеріал, використовуючи всі перераховані вище джерела.	Самостійна робота	Контрольна робота	10%

6. Співвідношення результатів навчання дисципліни із програмними результатами навчання

Результати навчання дисципліни	Програмні результати навчання	1	2	3	4
P1. Знати та розуміти наукові концепції та сучасні теорії хімії, а також фундаментальні основи суміжних наук.		+	+	+	+
P2. Глибоко розуміти основні факти, концепції, принципи і теорії, що стосуються предметної області, опанованої у ході магістерської програми, використовувати їх для розв'язання складних задач і проблем, а також проведення досліджень з відповідного напрямку хімії.		+	+	+	+
P3. Застосовувати отримані знання і розуміння для вирішення нових якісних та кількісних задач хімії.		+	+	+	+
P5. Володіти методами комп'ютерного моделювання структури, параметрів і динаміки хімічних систем.		+	+	+	+
P8. Вміти ясно і однозначно донести результати власного дослідження до фахової аудиторії та/або нефакхівців.			+	+	+
P9. Збирати, оцінювати та аналізувати дані, необхідні для розв'язання складних задач хімії, використовуючи відповідні методи та інструменти роботи з даними.		+	+	+	+
P10. Планувати, організувати та здійснювати експериментальні дослідження з хімії з використанням сучасного обладнання, грамотно обробляти їх результати та робити обґрунтовані висновки.		+	+	+	
P13. Аналізувати наукові проблеми та пропонувати їх вирішення на абстрактному рівні шляхом декомпозиції їх на складові, які можна дослідити окремо.		+	+	+	
P14. Інтерпретувати експериментально отримані дані та співвідносити їх з відповідними теоріями в хімії.			+	+	

7. Схема формування оцінки.

7.1 Форми оцінювання:

- семестрове оцінювання:

1. Модульна контрольна робота 1 – РН 1. – 12 балів
2. Модульна контрольна робота 2 – РН 1. – 12 балів
3. Модульна контрольна робота 3. – РН 4. – 12 балів
4. Усне опитування протягом семестру – 4 бали
5. Розрахунково-графічна робота – 20 балів

- підсумкове оцінювання: у формі іспиту

Формою проведення іспиту є тестова контрольна робота та, за необхідності, співбесіда на основі неї. Результатами навчання, які оцінюються в тестовій контрольній роботі, є РН 1. Максимальна кількість балів, які можуть бути отримані студентом, становить 40 балів.

- умови допуску до підсумкового іспиту:

Студент допускається до іспиту за умови виконання всіх передбачених планом практичних робіт. Студент не допускається до іспиту, якщо під час семестру набрав менше, ніж 36 балів.

7.2 Організація оцінювання:

Модульні контрольні роботи проводяться після завершення лекцій з відповідних розділів. Проміжне тестування проводиться упродовж лекційного курсу. Оцінювання роботи студента з рішення задач проводиться на практичних заняттях.

7.3 Шкала відповідності оцінок

Відмінно / Excellent	90-100
Добре / Good	75-89
Задовільно / Satisfactory	60-74
Незадовільно / Fail	0-59

8. Структура навчальної дисципліни.

Тематичний план лекцій та лабораторних занять

№ п/п	Номер і назва теми*	Кількість годин		
		лекції	практичні заняття	самостійна робота
1	Тема 1. Постулати квантової хімії. Атоми і молекули. Постулати квантової хімії. Принцип невизначеності Гейзенберга. Поняття оператора Гамільтона та хвильової функції. Рівняння Шредінгера. Антисиметричність хвильової функції та детермінант Слейтера. Принцип Паулі. Метод Хартрі-Фока. Методи <i>ab initio</i> . Атом гелію, синглетний та триплетний стани. Атом з <i>n</i> електронами. Кулонівська та обмінна взаємодії. Наближення Борна-Оппенгеймера. Метод Рутана-Холла (МО-ЛКАО). Рівняння Рутана, метод самоузгодженого поля (SCF).	2		
	Практичне заняття 1. Сучасні квантово-хімічні програми та програми візуалізації. Їх можливості та обмеження. Безкоштовні програми ORCA та Avogadro, їх особливості.		2	
	Самостійна робота. Побудова Z-матриць для простих органічних молекул. Генерування координат або вхідного файлу для програми ORCA для виконання розрахунково-графічної роботи.			10
2	Тема 2. Метод молекулярних орбіталей. Математичне представлення атомних орбіталей: водневоподібні функції, функції Слейтера-Зеннера, функції Гаусса. Базисні набори. Ефективні остовні потенціали (ECP). Поляризаційні та дифузні функції, їх роль. Базисні набори Поппла, Альріхса, Даннінга. Поверхня потенційної енергії, локальні та глобальний мінімуми,	2		

	перехідний стан реакції. Оптимізація геометрії молекули. Закриті та відкриті оболонки.			
	Практичне заняття 2. Особливості роботи з комп'ютерними кластерами. Запуск розрахунку в програмі ORCA та аналіз вихідного файлу.		2	
	Самостійна робота. Підготовка вхідного файлу для програми ORCA для виконання розрахунків в наближенні Хартрі-Фока та MP2 (або, за бажанням студента, самостійне виконання розрахунків) для розрахунково-графічної роботи.			10
3	Тема 3. Методи функціоналу густини (DFT). Недоліки метода Хартрі-Фока. Поняття про електронну кореляцію. Поняття функціоналу. Теорема Хенберга-Кона. Кореляційно-обмінні функціонали. Спільні риси та відмінності методів Хартрі-Фока та DFT. Наближення локальної густини (LDA) та узагальнене градієнтне наближення (GGA). Гібридні та мета-функціонали. Подвійні гібридні функціонали DFT. Ієрархія функціоналів DFT. Дисперсійні (ван-дер-ваальсові) взаємодії в DFT - функціонали DFT Грімме. Наближення лінійного масштабування Resolution of Identity (RI-J, RI-JK та RIJCOSX, MARI-J).	4		
	Практичне заняття 3. Опитування за темами 1-3. Виконання розрахунків для розрахунково-графічної роботи в наближеннях Хартрі-Фока та DFT.		2	
	Практичне заняття 4. Модульна контрольна робота №1.		2	
	Самостійна робота. Обробка та аналіз результатів розрахунків в наближеннях Хартрі-Фока та DFT для розрахунково-графічної роботи.			10
4	Тема 4. Застосування результатів квантово-хімічних розрахунків. Прямі і непрямі продукти розрахунків. Оптимізована геометрія. Кластери та періодичні системи. Молекулярні орбіталі. Термохімічні дані реакцій. Ізодесмічні реакції. Потенціали іонізації. Теорема Купманса. Зв'язок орбітальних енергій із експериментом. Програма Multiwfn. Розподіл електронної густини. Молекулярний електростатичний потенціал. Заряди на атомах – схеми Маллікена, Льовдіна, Бейдера, Хіршфельда, натуральні заряди (NPA). Натуральні орбіталі (NBO). Топологічний аналіз за Бейдером. Лапласіан електронної густини. ІЧ-спектри. Дипольні моменти. Спектри ЯМР. Моделювання впливу розчинника.	4		
	Практичні заняття 5,6. Знайомство з програмою Multiwfn. Демонстрація розрахунку зарядів, критичних точок зв'язків, розподілу електронної густини, молекулярного електростатичного потенціалу тощо.		4	
	Самостійна робота. Аналіз зарядів, частот коливань, побудова молекулярних орбіталей тощо з використанням програм ORCA та Avogadro для розрахунково-графічної роботи.			10
5	Тема 5. Електронна кореляція та методи її врахування. Мультидетермінантні методи: конфігураційна взаємодія (CI), наближення до повного CI – методи CID, CISD, CISDT тощо. Теорема Брілюена. Теорія збурень: методи Меллера-Плессета MP2, MP3, MP4 тощо. Наближення замороженого остова. Метод об'єднаних кластерів (CC). «Золотий стандарт» – метод CCSD(T). Наближення лінійного масштабування для методів MPn, CC та тривалість розрахунку. Конфігураційна взаємодія в активному просторі (CAS). Метод багатоконфігураційного самоузгодженого поля (MCSCF). Статична та динамічна електронні кореляції. Мультиреферентна конфігураційна взаємодія (MR-CI).	4		

	Практичне заняття 7. Опитування за темами 3,4. Виконання розрахунків для розрахунково-графічної роботи в наближеннях Хартрі-Фока та DFT.		2	
	Самостійна робота. Обробка даних для розрахунково-графічної роботи. Побудова молекулярних орбіталей за допомогою програми візуалізації Avogadro.			10
	Практичне заняття 8. Модульна контрольна робота № 2.		2	
6	Тема 6. Симетрія в квантовій хімії. Елементи точкової симетрії та операції симетрії. Точкові групи симетрії. Алгоритм множення матриць. Таблиці множення для точкових груп симетрії. Звідні та незвідні представлення. Розклад звідного представлення на незвідні. Класифікація молекулярних орбіталей за симетрією. Симетрія молекули для основного та збудженого стану молекули.	2		
	Практичне заняття 9. Генерування молекулярних орбіталей із таблиці характеристик точкової групи симетрії C_{2v} для молекули води.		2	
	Самостійна робота. Генерування молекулярних орбіталей із таблиці характеристик точкової групи симетрії для заданої молекули.			10
7	Тема 7. Діаграми Уолша. Принцип побудова діаграм молекулярних орбіталей для фрагментів і простих молекул (H_2 , H_4 , H_6 , метан, етан, етилен, бензен тощо). Збереження орбітальної симетрії: правила Вудворда-Хоффмана.	2		
	Самостійна робота. Побудова діаграм молекулярних орбіталей для заданих молекул. Інтерпретація діаграм Уолша.			10
	Практичне заняття 10. Модульна контрольна робота №3.		2	
	Самостійна робота. Оформлення розрахунково-графічної роботи.			10

Загальний обсяг 120 год., в тому числі:

Лекції – 20 год.

Практичні – 20 год.

Самостійна робота - 80 год.

9. Рекомендовані літературні джерела:

Основна:

[1] T. Clark. *A Handbook of Computational Chemistry*. Wiley, New York, 1985.

[2] T. A. Albright, J.K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, 2nd edit. , Wiley, Hoboken, 2013.

[3] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill publ., New York, 1989.

[4] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, 2nd edit., Wiley, Chichester, 2004.

Додаткова:

[5] *Gaussian 09W Reference*. Gaussian Inc.

[7] Anna Tomberg. *Gaussian 09W Tutorial. An Introduction to Computational Chemistry Using G09W and Avogadro Software*.

[8] D. Aravena, M. Atanasov, A.A. Auer et al. *ORCA. An Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF-MO Package*. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

[9] *Jump-Start Guide. ORCA 4.1*. F. Neese, C. Riplinger, eds., 2018.

[10] https://www.orcasoftware.de/tutorials_orca/first_steps/input_output.html#structure-of-the-input

Контрольні запитання до курсу:

2. Що описує хвильова функція системи?
3. Які вимоги висуваються до хвильової функції?
4. Що таке оператор? На що діє оператор та що є результатом цієї дії?
5. Як отримати середнє (очікуване) значення певної фізичної величини $\langle A \rangle$ оператора \hat{A} ?
6. Поясніть суть дії оператора Гамільтона на хвильову функцію системи.
7. Що таке власна функція та власне значення функції?
8. Що таке вироджене значення функції? Наведіть приклад.
9. Як розуміти ортогональність двох функцій?
10. Як слід розуміти, що хвильова функція є нормованою? Як нормувати ненормовану функцію?
11. Які складові включає рівняння Шредінгера для атома водню?
12. Які складові включає рівняння Шредінгера для атома гелію?
13. Чому рівняння Шредінгера можна розв'язати точно лише для найпростіших систем?
14. Що таке оператор Лапласа? Яка його функція в рівняння Шредінгера?
15. В чому полягає суть наближення Борна-Оппенгеймера?
16. Що таке орбіталь?
17. В чому полягає суть варіаційного принципу для розв'язку рівняння Шредінгера?
18. В чому полягає метод Хартрі? Які його недоліки?
19. В чому полягає явище електронної кореляції? Який тип кореляції не описується в рамках методу ХФ?
20. Яка різниця в принципі описування руху електронів між методами Хартрі та Хартрі-Фока?
21. Сформулюйте принцип Паулі.
22. Для чого застосовується детермінант Слейтера?
23. Що таке синглетний та триплетний стани? Чому їх так називають?
24. В чому полягає принцип *ab initio*?
25. Чому «збуджений» триплетний стан може виявитись нижчим за енергією, ніж синглетний стан?
26. Що таке орто- та пара-гелій?
27. Поясніть фізичний сенс кулонівського та обмінного інтегралів.
28. Для чого використовують систему атомних одиниць?
29. В чому полягає модифікація методу Хартрі-Фока Рутаном?
30. Що таке інтеграл перекривання?
31. Що входить до складу матриці густини?
32. В чому суть наближення МО ЛКАО (MO LCAO)?
33. Які складові включає рівняння Шредінгера для молекули водню?
34. В чому ключова відмінність між атомними та молекулярними орбіталями?
35. Що є головним стримуючим та обмежуючим фактором застосування методу Хартрі-Фока?
36. Чому замість орбіталей Слейтера-Зеннера використовують функції Гаусса? Чому для формулювання базисного набору необхідно кілька таких функцій?
37. Що означає базисний набір $6-31+G^*$?
38. Для чого використовують базисні набори із ефективними основними псевдопотенціалами?
39. В яких випадках доводиться поводити розрахунки з відкритими оболонками? В чому різниця між молекулярними орбіталями з відкритими та закритими оболонками?
40. Поясніть принцип процедури оптимізації геометрії.

41. Які точки називаються стаціонарними? Які із них є важливими для квантової хімії? В чому різниця між цими стаціонарними точками?
42. Дайте визначення перехідного стану реакції.
43. В чому різниця між локальним та глобальним мінімумами?
44. Поясніть із позицій квантової хімії, чим відрізняються кінетичний та термодинамічний контроль реакції? Використовуйте поняття локальних мінімумів та перехідних станів.
45. Яка реакція називається ізодесмічною?
46. В чому полягає ідея атомних одиниць вимірювання? Назвіть одиниць вимірювання довжини та енергії в цій системі.
47. Що таке молекулярний комплекс?
48. Чому локальний мінімум енергії, знайдений в результаті оптимізації геометрії, не завжди є справжнім мінімумом?
49. З якою метою розраховують частоти коливань в ІЧ-спектрі для оптимізованих структур (дві причини)?
50. Що означає негативна (уявна) частота коливань в розрахованому ІЧ-спектрі?
51. Як в методі КВ (CI) враховується електронна кореляція?
52. Поясніть, чому включення в розгляд детермінантів збуджених станів еквівалентно врахуванню електронної кореляції?
53. Що таке наближення CISD, CID, CAS(3,6)?
54. Чим відрізняються наближення CISD та MP2?
55. Чим відрізняються наближення CISD та CISD(T)?
56. Яка різниця між методами CI та MCSCF?
57. Що означає абревіатура CCSD(T)?
58. Яке наближення вважається сьогодні «золотим стандартом» для квантово-хімічних розрахунків?
59. Чому наближення CCSD(T)/6-31G* є поганим вибором?
60. Що означає метод розрахунку CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*? Поясніть цей вибір.
61. Який із методів не є узгодженим за розміром: HF, CID, MP2, CCSD? Які це має наслідки?
62. Чому для методів, які враховують ефект електронної кореляції, варто застосовувати базисні набори Даннінга cc-pVnZ (n= D, T, Q)? Що означає додавання префіксу aug- до цих базисних наборів?
63. Поясніть основний принцип теорії збурення Меллера-Плессета.
64. Які із методів є узгодженими за розміром: RHF, UHF, CISD, CID, CCSD(T), MP2, MP4, B3LYP?
65. Що є найголовнішою перешкодою широкому застосуванню методів CI, CC, MPn? Запропонуйте методи подолання проблеми.
66. Поясніть принцип наближення замороженого остову (frozen core). Чому його застосування не приводить до значних втрат точності розрахунку?
67. Чому найпростішим «вкороченим» методом CI є CID, а не CIS? Для чого застосовують наближення CIS?
68. Для чого використовується емпірична корекція методів MP2 (SCS-MP2, SOS-MP2) і в чому вона полягає?
69. Наведіть приклад схеми апроксимації енергії із застосуванням різних наближень та базисних наборів.
70. Чим функціонал відрізняється від функції? Наведіть приклад функціоналу.
71. Яку роль DFT-функціонал відіграє в методах DFT?
72. В чому різниця між «наближенням локальної густини» (LDA) та «узагальненим градієнтним наближенням» (GGA)?
73. Що таке «чисті» та «гібридні» функціонали? Наведіть приклад.
74. Що таке «мета»-функціонали? Наведіть приклад.

75. В чому переваги і недоліки методів функціоналу густини (DFT) та методів конфігураційної взаємодії (CI)?
76. Від чого залежить точність розрахунків в наближенні DFT? Чи можна вважати його *ab initio*?
77. Що таке явище електронної дисперсії і як воно враховується в методах DFT?
78. Чим поправка Грімме на електронну дисперсію третього покоління (D3) відрізняється від попередньої версії (D)?
79. Що лежить в основі метода Грімме HF-3c? Для чого його застосовують?
80. Для чого застосовуються методи лінійного масштабування? Які наближення придатні для цих процедур?
81. Порівняйте базисні набори cc-pVQZ та TZVP. Який із них є якіснішим?
82. Порівняйте наближення MP2/cc-pVTZ та B3LYP/6-31G*.
83. Що таке «подвійні гібридні» функціонали і чим вони відрізняються від звичайних методів DFT?
84. Поясніть принцип розрахунку зарядів на атомах за Маллікеном. Які основні недоліки метода?
85. Чому немає сенсу говорити про заряди на атомах в молекулі водню?
86. Які заряди на атомах в катіоні H_2^+ ?
87. Визначте заряд на атомі кисню, якщо бруто-заселеність його атомних орбіталей складає 9.1 e.
88. В чому перевага метода NPA (натуральні зарядові заселеності) порівняно з методом Маллікена?
89. Які навівемпіричні методи ви знаєте? Які принципи лежать в основі цих методів? Чому вони знаходять сьогодні все менше застосування?
90. Що таке критична точка зв'язку? Які ще критичні точки ви знаєте?
91. Яку інформацію можна отримати із діаграми лапласіана електронної густини?
92. Як взаємозв'язані будова МО та незвідні представлення точкової групи симетрії, до якої належить молекула?
93. В чому полягає принцип неперетину орбіталей в процесі реакції?
94. Побудуйте діаграму Уолша для молекули ацетонітрилу.
95. Поясніть із відповідних діаграм Уолша, чому молекула азоту діамагнітна, а молекула кисню – парамагнітна.
96. Що таке конротаторна та дисротаторна циклізація? Коли вона відбувається?
97. На прикладі циклізації бутадієну в циклопропен та реакції Дільса-Альдера поясніть принцип застосування правила Вудворда-Хоффмана.