

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Астраханский государственный университет имени В. Н. Татищева»
(Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева)

СОГЛАСОВАНО
Руководитель ОПОП

_____ Носачев С.Б.

«04» апреля 2024 г.

УТВЕРЖДЕНО
Заведующий кафедрой ХМ

_____ Джигола Л.А.

«04» апреля 2024 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
«Квантовая механика и квантовая химия»

Составитель

Золотарева Н.В., к.т.н., доцент
доцент кафедры ХМ

Согласовано с работодателями:

Фидурова С.Н., заместитель начальника отдела
физико-химических исследований инженерно-
технического центра ООО «Газпром добыча

Астрахань»

Лукин Н.В., директор МБОУ г. Астрахани
«Лицей №2»

Направление подготовки /
специальность

04.05.01 ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И
ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ

Направленность (профиль) ОПОП

Квалификация (степень)

Химик. Преподаватель химии

Форма обучения

очная

Год приема

2024

Курс

3

Семестр

5

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1.1. Целью освоения дисциплины “Квантовая механика и квантовая химия” является знакомство студентов с основными теоретическими положениями квантовой механики и квантовой химии

1.2. Задачи освоения дисциплины “Квантовая механика и квантовая химия”: знакомство студентов с ключевыми понятиями и постулатами в квантовой механике, существующими методами решения базового стационарного уравнения Шредингера для одно- и многоэлектронных систем, схемами, алгоритмами вычисления структурных и спектроскопических характеристик, методами предсказания реакционной способности молекул, вычислительными квантово-химическими программами.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП

2.1. Учебная дисциплина “Квантовая механика и квантовая химия” относится к обязательной части дисциплин (Б1.Б.14), формируемой участниками образовательных отношений и осваивается в 5 семестре. Данная дисциплина логически встраивается в структуру ОПОП как с точки зрения преемственности содержания, так и с точки зрения непрерывности процесса формирования компетенций выпускника. «Входные» знания, умения и опыт обучающегося, необходимые для при освоении дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия», приобретенные в результате освоения предшествующих дисциплин связаны со знанием теоретических основ высшей математики, физики, общей химии и практических навыков использования стандартных программ информатики.

2.2. Для изучения данной учебной дисциплины необходимы следующие знания, умения и навыки, формируемые предшествующими учебными дисциплинами:

- «Высшая математика»

Знания: основные элементы аналитической геометрии и математического анализа;

Умения: вычислять координаты точек на плоскости; решать системы линейных алгебраических уравнений;

Навыки: осуществлять интегрирование и дифференцирование функций; решения дифференциальных уравнений.

- «Физика»

Знания: основные физические свойства света, волны; законов квантовой и классической механики;

Умения: решать фундаментальные задачи на движение частицы;

Навыки: обработки данных, формирования выводов и постановка экспериментов.

2.3. Последующие учебные дисциплины и (или) практики, для которых необходимы знания, умения и навыки, формируемые данной учебной дисциплиной:

- органическая химия;
- строение веществ;
- физическая химия.

3. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Процесс освоения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО и ОПОП ВО по данному направлению подготовки:

б) общепрофессиональных (ОПК):

«ОПК-1» - Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности

«ОПК-3» - Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники.

Таблица 1. Декомпозиция результатов обучения

Код компетенции	Код и наименование индикатора достижения компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)		
		Знать (1)	Уметь (2)	Владеть (3)
ОПК-1	ОПК-1.1 Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов	Использует базовые знания в области математики и физики при планировании работ химической направленности	Обрабатывает данные с использованием стандартных способов аппроксимации численных характеристик	интерпретирует результаты химических наблюдений с использованием физических законов и представлений
	ОПК-1.2 Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии	приемы обработки данных и интерпретации их с использованием теоретических и практических навыков решения математических и физических задач.	строит графические зависимости и интерпретирует полученные результаты	оформляет данные по структуре и свойствам в виде графиков, поверхностей и диаграмм.
	ОПК-1.3 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности	приемы обработки массива данных и интерпретации полученных результатов с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач	строить графические зависимости и модельные схемы для интерпретации полученных результатов. Применение прогностических схем при моделировании.	методикой сбора данных и способами дальнейшего представления результатов в виде графиков, 3D-поверхностей, диаграмм.
	ОПК-1.4 Владеет навыками проведения	использует программные средства для	использует стандартные приемы передачи	представляет результаты работы в виде тезисов,

Код компетенции	Код и наименование индикатора достижения компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)		
		Знать (1)	Уметь (2)	Владеть (3)
	химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций	оформления презентаций, обзоров, тезисов по тематике химических экспериментов	информации и представления результатов в соответствии с нормами и правилами	сообщений, отчетов, обзоров и др. в соответствии с нормами и правилами, принятыми в химическом сообществе
ОПК-3	ОПК-3.1. Знает основные методы, способы и средства получения, хранения, обработки результатов научных экспериментов с помощью современных компьютерных технологий	Применяет теоретические и полуэмпирические модели квантовой механики при решении задач химической направленности (органической, биоорганической и физической химии, связанных с изучение структуры соединений и свойств веществ)	Использовать теоретические и полуэмпирические модели квантовой механики и квантовой химии	Схемами интерпретации результатов, полученных путем теоретических и полуэмпирических вычислений
	ОПК-3.2. Использует стандартное программное обеспечение при решении задач химической направленности	Использует стандартное программное обеспечение при решении задач химической направленности	использовать стандартное программное обеспечение направленное на решение химических задач	способами систематизации и анализа результатов наблюдений, измерений при использовании стандартного программного обеспечения
	ОПК-3.3. Умеет получать и обрабатывать результаты научных экспериментов с помощью современных компьютерных технологий	способы, методы, подходы квантовой механики для решения задач в органической, биоорганической и физической химии, связанных с изучение структуры соединений и	использовать математический аппарат, алгоритмы расчетов квантовой механики для оценки структуры и прогноза свойств данных веществ	приемами квантовой механики, методами, алгоритмами математического анализа при моделировании схем межмолекулярных взаимодействий и интерпретации

Код компетенции	Код и наименование индикатора достижения компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)		
		Знать (1)	Уметь (2)	Владеть (3)
		изучением свойств веществ		результатов расчета
	ОПК-3.4. Владеет методами регистрации и программным обеспечением для обработки результатов научного эксперимента	Знает основы сбора и регистрации данных, а также стандартные настройки для обработки данных	Умеет использовать стандартные настройки обработки результатов в специализированных программах	Владеет приемами работы в комплексах программ для обработки результатов научного эксперимента

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Общая трудоемкость дисциплины в соответствии с учебным планом составляет 4 зачетных единицы 144 часа), семестр – 5.

Трудоемкость отдельных видов учебной работы студентов очной формы обучения приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Трудоемкость отдельных видов учебной работы по формам обучения

Вид учебной и внеучебной работы	для очной формы обучения
Объем дисциплины в зачетных единицах	4
Объем дисциплины в академических часах	144
Контактная работа обучающихся с преподавателем (всего), в том числе (час.):	36
- занятия лекционного типа, в том числе:	36
- практическая подготовка (если предусмотрена)	-
- занятия семинарского типа (семинары, практические, лабораторные), в том числе:	36
- практическая подготовка (если предусмотрена)	-
- консультация (предэкзаменационная)	1,25
- промежуточная аттестация по дисциплине	-
Самостоятельная работа обучающихся (час.)	70,75
Форма промежуточной аттестации обучающегося (зачет/экзамен), семестр(ы)	экзамен - 5 семестр

Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий и самостоятельной работы, для каждой формы обучения представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Структура и содержание дисциплины (модуля)

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации [по семестрам]
	Л		ПЗ		ЛР		КР/КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
Семестр 5.										
Основы математического аппарата квантовой механики	8				6			12	26	Решение задач для самоконтроля №1 (з.е. 1) Десятиминутка
Простейшие примеры решения уравнения Шредингера. Модельные задачи квантовой механики	8				8			12	28	Подготовка презентаций Работа в минигруппах на ПК (з.е. 2)
Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул	6				8			14	28	Контрольная работы №1 (з.е. 3) Работа в минигруппах на ПК
Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул	8				8			20,75	36,75	Работа в минигруппах на ПК (з.е. 4)
Методы учета электронной корреляции	6				6			12	24	Тестирование Подготовка презентаций
Консультации									1,25	
Контроль промежуточной аттестации									-	Экзамен
ИТОГО за семестр:	36				36			70,75	142,75	
Итого за весь период	36				36			70,75	144	

Примечание: Л – лекция; ПЗ – практическое занятие, семинар; ЛР – лабораторная работа; ПП – практическая подготовка; КР / КП – курсовая работа / курсовой проект; СР – самостоятельная работа

Таблица 3. Матрица соотнесения разделов, тем учебной дисциплины (модуля) и формируемых компетенций

Раздел, тема дисциплины	Кол-во часов	Код компетенции		Общее количество компетенций
		ОПК-1	ОПК-3	
5 семестр				
Основы математического аппарата квантовой механики	26	+	+	2
Простейшие примеры решения уравнения Шредингера. Модельные задачи квантовой	28	+	+	2

Раздел, тема дисциплины	Кол-во часов	Код компетенции		Общее количество компетенций
		ОПК-1	ОПК-3	
механики				
Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул	28	+	+	2
Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул	36,75	+	+	2
Методы учета электронной корреляции	24	+	+	2
Итого	142,75			2

Краткое содержание каждой темы дисциплины

Раздел 1. Основы математического аппарата квантовой механики.

Тема 1.1. Введение в систему операторов. Понятия о функциях и операторах, характеристика и основные определения. Сумма, разность, произведение операторов, коммутация операторов. Эрмитовы операторы. Операторные уравнения, собственные значения и собственные функции оператора. Вырождение. Свойства собственных значений и собственных функций линейных эрмитовых операторов: вещественность собственных значений, ортогональность и полнота системы собственных функций, нормировка собственных функций и их ортогонализация для вырожденных собственных значений, условие ортонормированности собственных функций. Матричное представление операторов. Коммутационные соотношения.

Тема 1.2. Обоснование физического смысла постулатов квантовой механики. Введение в постулаты квантовой механики. Физическое содержание описания состояния системы через волновую функцию. Среднее значение физической величины в серии испытаний. Соотношение неопределенностей Гейзенберга. Простейшие операторы квантовой механики. Построение оператора Гамильтона $\hat{H}$. Операторы кинетической ($\hat{T}$) и потенциальной ($\hat{U}$) энергий.

Тема 1.3. Простейшие примеры применения квантовой механики. Одномерные задачи: спектр, качественные особенности волновых функций. Одномерная модель свободной частицы. Движение частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Одномерный потенциальный барьер. Движение частицы в прямоугольной трубке. Движение частицы по окружности. Линейный гармонический осциллятор. Общая задача об атоме водорода, атоме гелия. Разделение переменных.

Раздел 2. Простейшие примеры решения уравнения Шредингера.

Модельные задачи квантовой химии.

Тема 2.1. Решение стационарного уравнения Шредингера. Волновое уравнение Шредингера. Условие стационарности состояния. Стационарное уравнение Шредингера как частный случай операторного уравнения. Свойства стационарных состояний. Постановка задачи, вид оператора Гамильтона и интегрирование уравнения Шредингера. Нормировка волновых функций. Дискретность энергетического спектра частицы и его анализ. Волновые функции и распределение вероятностей для различных энергетических состояний частицы. Водородоподобный атом – постановка задачи, вид стационарного уравнения Шредингера в сферической системе координат. Угловая (сферические функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$) и радиальная ($R_{n,l}(r)$) части волновой функции. Главное квантовое число (n) и его взаимосвязь с другими квантовыми числами. Дискретность энергетического спектра водородоподобного атома. Расчет радиальных функций. Взаимосвязь между квантовыми числами и степень вырождения энергетических уровней водородоподобного атома. Вероятностная трактовка волновой функции и понятие атомной орбитали и спин-орбитали. Физическое содержание понятия электронная плотность. Явный вид выражений, определяющих радиальное $dW_{n,l}(r)$ и угловое $dW_{l,m}(\theta, \varphi)$ распределения электронной плотности. Радиальное распределение электронной

плотности – физическое содержание и анализ распределений для конкретных электронных состояний. Размер атомной орбитали. Общие закономерности радиального распределения электронной плотности в зависимости от значений квантовых чисел n и l . Задачи о наиболее вероятном и среднем расстояниях между ядром и электроном. Угловое распределение электронной плотности. Направления максимумов электронной плотности и узловые поверхности. Формы s-, p-, d-электронных орбиталей. Методика построения контурных диаграмм полного распределения электронной плотности, области наиболее вероятного пребывания электрона для разных состояний.

Тема 2.2. Электронное состояние водородоподобного атома. Анализ энергетического спектра водородоподобного атома. Спин-орбитальное взаимодействие – физическое содержание явления. Теорема сложения моментов, полный момент импульса электрона, квантовые числа полного момента j и m_j . Одноэлектронное приближение. Реализация принципа Паули при записи полной волновой функции многоэлектронного атома в виде определителя Слейтера для одноэлектронных спин-орбиталей. Спиновая корреляция в движении электронов. Уравнения Хартри-Фока и методика их решения методом ССП. Пробные функции Слетера-Зенера и Гаусса. Теорема Купманса. Состояние электрона в атоме и квантовые числа. Связь квантовых чисел с основными элементами электронного строения атома: квантовое состояние, атомная орбиталь, электронная оболочка, электронный слой.

Тема 2.3. Приближенные методы квантовой механики для стационарных состояний. Оператор Гамильтона и волновая функция для молекулярных систем. Адиабатическое приближение в теории химической связи. Поверхность потенциальной энергии молекулярной системы, равновесная ядерная конфигурация и ее характеристики – длины химических связей и валентные углы. Вариационный принцип квантовой механики. Вариационный принцип Ритца – пробная функция как линейная комбинация известных функций с коэффициентами в качестве вариационных параметров. Реализация метода Ритца.

Тема 2.4. Квантово-механические аспекты в химических задачах. Результаты расчета молекулы водорода по методу Гайтлера и Лондона, анализ ее энергетических состояний и волновых функций. Кулоновский, обменный интегралы молекулы и интеграл перекрывания АО и их зависимость от межъядерного расстояния. Потенциальные кривые взаимодействия двух атомов водорода. Длина химической связи и ее энергия. Распределение электронной плотности в молекуле, перекрывание АО как необходимый элемент образования химической связи. Спиновая составляющая волновой функции, спаривание электронов при образовании химической связи как требование принципа Паули. Теория Гайтлера-Лондона как основа метода валентных связей. Классификация химических связей по механизму их образования (обменный и донорно-акцепторный) и по способу перекрывания валентных атомных орбиталей (σ , π , δ – связи). Полярность связи и дипольный момент двухатомной молекулы. Связь между пространственным строением многоатомной молекулы и ее дипольным моментом. Метод молекулярных орбиталей – основные положения и постановка задачи. Одноэлектронное приближение, понятие молекулярной орбитали. Приближение МО ЛКАО в методе Хартри-Фока, уравнения Рутана и методика их решения. Электронная конфигурация молекулы и правила ее составления. Молекула водорода в методе МО – построение волновой функции в виде ЛКАО и расчет энергетических состояний молекулы. Анализ распределения электронной плотности в молекуле водорода. Связывающая и разрыхляющая МО и их формы. Энергетическая диаграмма молекулы и ее электронная конфигурация.

Раздел 3. Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул.

Понятие о базисных функциях для неэмпирических расчетов. Аналитические базисные функции. Слейтеровские атомные орбитали. Двухэкспонентные слейтеровские орбитали. Гауссовские орбитали. Атомные базисные наборы, характеристика. Молекулярные базисные наборы Попла. Другие базисные наборы. Многоуровневые экстраполяционные расчетные схемы. Точность неэмпирических квантово-химических расчетов молекул.

Раздел 4. Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул.

Общая характеристика полуэмпирических методов расчета молекул в рамках метода ССП МО ЛКАО. Основные требования к полуэмпирическим методам. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Параметризация полуэмпирических методов. Методы, использующие частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Разделение σ - и π -электронов. π -Электронное приближение. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Полуэмпирические уравнения Хюккеля как следствие неэмпирических уравнений Рутана. Определение качественных характеристик сопряженных и ароматических углеводородов – вида МО ЛКАО и формы МО, энергетических диаграмм, зарядов на атомах, порядков связи, индексов свободной валентности, суперделокализуемости, поляризуемости, энергии разрыва химической связи, энергии делокализации электронной плотности, энергии электронного перехода. Оценка эмпирических параметров уравнений МО Хюккеля по термохимическим и спектроскопическим данным. Составление молекулярных диаграмм органических (альтернантные и неальтернантные углеводороды).

Раздел 5. Методы учета электронной корреляции.

Общая характеристика эффектов, связанных с электронной корреляцией. Метод конфигурационного взаимодействия. Многоконфигурационные методы ССП. Метод связанных кластеров. Метод многочастичной теории возмущений. Метод валентных схем. Сравнительный анализ методов, учитывающих корреляционные эффекты. Метод функционала плотности. Общая характеристика. Химические концепции в теории функционала плотности.

5. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРЕПОДАВАНИЮ И ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

5.1. Указания для преподавателей по организации и проведению учебных занятий по дисциплине

При подготовке к лабораторно-вычислительным занятиям студентам отводится время на самостоятельную работу в объеме 70,75 часов, которая включает изучение материалов лекционного курса, ознакомление с материалами, изложенными в учебниках и иных источниках информации, включая поисковую работу в интернете, выполнение домашних (задач для самоконтроля) и тестовых заданий. Полезно использовать образовательный портал электронного образования Астраханского государственного университета (<http://moodle.asu.edu.ru/>) на котором периодически обновляется информация о текущих заданиях и присутствует необходимый материал по курсу учебной дисциплины и/или использовать для этих целей общий электронный адрес группы.

Предусмотрено самостоятельное выполнение заданий в виде блоков по отдельным темам дисциплины:

Решение задач для самоподготовки №1 включает темы 1.1 «Введение в систему операторов», 1.2 «Обоснование физического смысла постулатов квантовой механики» раздела 1 «Основы математического аппарата квантовой механики»;

Решение задач для самоподготовки №2 включает темы 1.3. «Простейшие примеры применения квантовой механики» раздела 1 «Основы математического аппарата квантовой механики», темы 2.1. «Решение стационарного уравнения Шредингера», 2.2. «Электронное состояние водородоподобного атома», 2.3. «Приближенные методы квантовой механики для стационарных состояний», 2.4. «Квантово-механические аспекты в химических задачах» раздел 2 «Простейшие примеры решения уравнения Шредингера».

Пакет заданий выдается в начале изучения соответствующих тем. Задания выполняются в отдельной тетради. На самостоятельное оформление блока отводится две недели. Оформленная тетрадка сдается преподавателю на проверку перед текущей контрольной работой. После изучения некоторых разделов практической части курса проводятся контрольные аудиторные

работы. Для успешного написания работы необходима системная подготовка по опорным конспектам и рекомендованной литературе. Обычно, контрольная работа имеет 5-8 вариантов, каждый вариант содержит 3, 4 проблемных задания.

Лекция в классическом представлении является главным звеном дидактического цикла обучения, однако такие лекции дополнены презентациями, видеороликами, «ошибками» и др.

Лекционный материал выстроен следующим образом:

- изложение материала ведется от простого к сложному, от известного к неизвестному с включением интерактивных методов;
- выстраивается логичность, четкость и ясность изложения материала с примерами выполнения заданий;
- смысловая часть должна содержать факты, закономерности и статистические данные;
- с целью активизации деятельности студентов часть лекционного материала включает проблемные темы с дискуссией (диалогом);
- прослеживается тесная связь теоретических положений, формулировок и выводов с практикой и реализацией будущей профессиональной деятельностью студентов.

Работа в минигруппах на персональных компьютерах предусматривает выполнение заданий вычислительного практикума по отдельным темам разделов: «Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул», «Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул», «Методы учета электронной корреляции». Состав минигруппы 2-4 человека. Форма отчета (см. в примере оформления отчета) включает основные пункты: описание метода выполнения расчета и базисного набора; таблицу вычисленных данных по структуре соединений и/или протекающего процесса (структурные; энергетические и силовые параметры) и экспериментальных (справочных) данных; сформированы выводы о реакционной способности соединения в различных условиях.

Тестирование направлено на проверку готовности студентов к экзамену и включает ключевые вопросы всех разделов дисциплины.

5.2. Указания для обучающихся по освоению дисциплины

Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине:

1. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. пособ. для студентов вузов ... по химическим специальностям. – М.: Академия, 2008. – 384 с. – (Высшее профессиональное образование);
2. Золотарева Н.В. Основы квантовой механики в вопросах и задачах. Модельные примеры квантовой химии: Учебно-методическое пособие. – Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2020. – 58 с. <https://biblio.asu.edu.ru/>
3. Соловьев М.Е. Компьютерная химия – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с. – (Библиотека студента);
4. Цирельсон В.Г., Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела [Электронный ресурс]: учебное пособие для вузов / Цирельсон В.Г. – 3-е изд., испр. (эл.). – М.: БИНОМ, 2017. – 522 с. (Учебник для высшей школы) - ISBN 978-5-00101-502-4 Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015024.html>
5. Громова Е.Ю., Строение атома. Химическая связь [Электронный ресурс]: учебное пособие / Громова Е. Ю. – Казань: Издательство КНИТУ, 2017. – 108 с. Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788222769.html>

Таблица 4. Содержание самостоятельной работы обучающихся

Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов	Форма работы
Основы математического аппарата квантовой механики. Свойства собственных значений и собственных функций линейных эрмитовых операторов. Матричное представление	36	Решение задач для самоконтроля №1 (з.е. 1)

операторов. Коммутационные соотношения. Простейшие операторы квантовой механики: гамильтон $\hat{H}$, операторы кинетической (T) и потенциальной (U) энергий.		
Простейшие примеры решения уравнения Шредингера. Модельные задачи квантовой механики. Движение частицы по окружности. Общая задача об атоме водорода, атоме гелия. Разделение переменных. Водородоподобный атом – постановка задачи, вид стационарного уравнения Шредингера в сферической системе координат. Угловая и радиальная части волновой функции. Главное квантовое число и его взаимосвязь с другими квантовыми числами. Задачи о наиболее вероятном и среднем расстояниях между ядром и электроном. Поверхность потенциальной энергии молекулярной системы, равновесная ядерная конфигурация и ее характеристики – длины химических связей и валентные углы. Вариационный принцип квантовой механики. Метод молекулярных орбиталей – основные положения и постановка задачи. Одноэлектронное приближение, понятие молекулярной орбитали. Приближение МО ЛКАО в методе Хартри-Фока, уравнения Рутана и методика их решения.	36	Подготовка презентаций
Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул. Аналитические базисные функции. Слейтеровские атомные орбитали. Гауссовские орбитали. Метод многоконфигурационного взаимодействия. Метод обобщенных валентных связей. Методы теории возмущения Меллера-Плессета. Метод связанных кластеров. Компьютерная реализация методов.	36	Работа в минигруппах на ПК
Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Полуэмпирические уравнения Хюккеля как следствие неэмпирических уравнений Рутана. Определение качественных характеристик сопряженных и ароматических углеводородов. Инвариантность полуэмпирических методов AM1, PM3, PM7. Компьютерная реализация методов.	36	Работа в минигруппах на ПК (з.е. 4)
Методы учета электронной корреляции. Метод конфигурационного взаимодействия. Многоконфигурационные методы ССП. Метод связанных кластеров. Метод многочастичной теории возмущений. Метод функционала плотности. Общая характеристика. Компьютерная реализация методов.	36	Подготовка презентаций

5.3. Виды и формы письменных работ, предусмотренных при освоении дисциплины, выполняемые обучающимися самостоятельно

Работа по вычислительному практикуму (работа в минигруппах на ПК) выполняется за компьютерами в минигруппах. Ответ оформляется в электронном виде в формате *.doc или *.docx. Выравнивание текста по ширине. Шрифт Times New Roman. Размер 12. Параметры страницы соответствуют: верхнее 2см, нижнее 2см, левое 2см, правое 2см. Студенты

отчитываются индивидуально по выполненной работе (типовые вопросы могут содержать темы из самостоятельной проработки).

Образец отчета

1. Визуализировать и сохранить оптимизированную 3d-молекулу в word-документе в декартовой и сферической системе координатах, также включить картинку для отчёта.
2. Подготовить входной файл для вычисления. Выполнить расчет, указанным методом в вычислительном практикуме. Для выполнения расчетов может быть использована следующая программа бесплатного распространения в академических целях: МОРАС (<http://openmoras.net/>). Структуру входного и выходного файла в программе МОРАС можно посмотреть на сайте (<http://openmoras.net/Manual/index.html>) в разделе «теория», «геометрия» и «примеры». Ключевые команды и описание представлено в разделе «keywords».
3. Для визуализации молекул можно использовать любую программу, имеющую бесплатное распространение в академических целях: Blender (<https://www.blender.org/>); MaSK (<http://ccmsi.us/mask/>); Jmol (<https://sourceforge.net/projects/jmol/>).
4. Составить таблицу следующих данных: длины связей, валентных углов, торсионных углов; кол-во связывающих МО, энергии граничных молекулярных орбиталей, величина энергетической щели; общая энергия, теплота образования, потенциал ионизации; объем и площадь сферы. Выписать величину электростатического дипольного момента молекулы, таблицу с зарядами атомов (в а.е. заряда) по Малликену и/или по Лёвдину, величину среднеквадратичного градиента (RMS Gradient). Добавить график зависимости «RMS Grad (или Energy) от количества шагов оптимизации (n)» для равновесной (минимизированной) структуры соединения. Сопоставить результаты расчетов с экспериментальными (анализ результатов научной литературы) и справочными данными. Указать наилучшую сходимость полученных данных с результатами эксперимента.
5. Сделать вывод о структуре и реакционной способности молекул, и соответствующих ионах (происходящих процессах). Установить активные центры в структурах.

6. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

При реализации различных видов учебной работы по дисциплине возможно применение электронного обучения и дистанционных образовательных технологий. В соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки реализация компетентностного подхода предусматривает использование в учебном процессе активных и интерактивных форм проведения занятий (мини-опросы, компьютерное моделирование при реализации вычислительного практикума, разбор конкретных модельных ситуаций во внеурочной работе) с целью формирования и развития требуемых компетенций обучающихся.

6.1. Образовательные технологии

С целью формирования и развития профессиональных навыков у обучающихся в учебном процессе по дисциплине “Квантовая механика и квантовая химия” предусмотрены следующие активные и интерактивные формы проведения лабораторных занятий:

- обучающие компьютерные программы по профилю подготовки, а также знакомство с электронными базами данных.
- работа в минигруппах с применением компьютерных технологий (работа на ПК);
- мини-опросы по текущей теме.

Учебные занятия по дисциплине могут проводиться с применением информационно-телекоммуникационных сетей при опосредованном (на расстоянии) интерактивном взаимодействии обучающихся и преподавателя в режимах on-line и/или off-line в формах:

видеолекций, лекций-презентаций, видеоконференции, собеседования в режиме чат, форума, чата, выполнения виртуальных практических и/или лабораторных работ и др.

Подготовка электронных презентаций по основным блокам программы: «Постулаты квантовой механики», «Приближенные методы решения квантово-механических задач». Лекция с ошибками по теме «Примеры решения уравнения Шредингера для одноэлектронных и многоэлектронных систем». Демонстрационная лекция. Визуализация с примерами теоретических основ квантовой механики (на русском и английском языках). Предлагаются презентации проведения квантово-механических расчетов геометрических, зарядовых, термодинамических и кинетических параметров, как отдельных молекул, так и моделей их взаимодействий. Рассмотрены базовые программные комплексы, ориентированные на бесплатное распространение.

Таблица 5. Образовательные технологии, используемые при реализации учебных занятий

Раздел, тема дисциплины	Форма учебного занятия		
	Лекция	Практическое занятие, семинар	Лабораторная работа
Раздел I. Основы математического аппарата квантовой механики			
<i>Тема 1.</i> Введение в систему операторов	Вводная лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
<i>Тема 2.</i> Обоснование физического смысла постулатов квантовой механики	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
<i>Тема 3.</i> Простейшие примеры применения квантовой механики	Лекция-диалог	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
Раздел II. Простейшие примеры решения уравнения Шредингера. Модельные задачи квантовой химии			
<i>Тема 1.</i> Решение стационарного уравнения Шредингера	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
<i>Тема 2.</i> Электронное состояние водородоподобного атома	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
<i>Тема 3.</i> Приближенные методы квантовой механики для стационарных состояний	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
<i>Тема 4.</i> Квантово-механические аспекты в химических задачах	Лекция с применением ИТ	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
Раздел III. Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул.			
<i>Тема 1.</i> Понятие о базисных функциях для неэмпирических расчетов.	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
Раздел IV. Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул			
<i>Тема 1.</i> Общая характеристика полуэмпирических методов расчета молекул в рамках метода ССП МО ЛКАО	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение работы за ПК: подготовка отчета
Раздел V. Методы учета электронной корреляции			
<i>Тема 1.</i> Общая характеристика	Лекция	Не предусмотрено	Выполнение

эффектов, связанных с электронной корреляцией.			работы за ПК: подготовка отчета
--	--	--	---------------------------------

6.2. Информационные технологии

Информационные технологии, используемые при реализации различных видов учебной и внеучебной работы:

- использование возможностей Интернета в учебном процессе (использование информационного сайта преподавателя (рассылка заданий, предоставление выполненных работ, ответы на вопросы, ознакомление учащихся с оценками и т.д.);
- использование электронных учебников и различных сайтов (например, электронные библиотеки, журналы и т.д.) как источников информации;
- использование возможностей электронной почты преподавателя (zoloto.chem@mail.ru);
- использование средств представления учебной информации (электронных учебных пособий и практикумов, применение новых технологий для проведения очных (традиционных) лекций и семинаров с использованием презентаций и т.д.);
- использование интегрированных образовательных сред, где главной составляющей являются не только применяемые технологии, но и содержательная часть, т.е. информационные ресурсы (доступ к мировым информационным ресурсам, на базе которых строится учебный процесс);
- использование виртуальной обучающей среды (LMS Moodle «Электронное образование») или иных информационных систем, сервисов и мессенджеров.

6.3. Программное обеспечение, современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

6.3.1. Программное обеспечение

Microsoft Office 2013	Пакет офисных программ
Платформа дистанционного обучения LMS Moodle	Виртуальная обучающая среда
Google Chrome	Браузер
Notepad++	Текстовый редактор
Avogadro	Молекулярный конструктор
МОРАС2016	Вычислительная химия

6.3.2. Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

1. Универсальная справочно-информационная полнотекстовая база данных периодических изданий ООО «ИВИС» <http://dlib.eastview.com>
Имя пользователя: AstrGU
Пароль: AstrGU
2. Электронный каталог Научной библиотеки АГУ на базе MARK SQL НПО «Информ-систем» <https://library.asu.edu.ru/catalog/>
3. Электронный каталог «Научные журналы АГУ» <https://journal.asu.edu.ru/>
4. Корпоративный проект Ассоциации региональных библиотечных консорциумов (АРБИКОН) «Межрегиональная аналитическая роспись статей» (МАРС) – сводная база данных, содержащая полную аналитическую роспись 1800 названий журналов по разным отраслям знаний. Участники проекта предоставляют друг другу электронные копии отсканированных статей из книг, сборников, журналов, содержащихся в фондах их библиотек <http://mars.arbicon.ru>
5. Единое окно доступа к образовательным ресурсам <http://window.edu.ru>
6. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

<https://minobrnauki.gov.ru>

7. Министерство просвещения Российской Федерации <https://edu.gov.ru>

8. Информационно-аналитический портал государственной программы Российской Федерации «Доступная среда» <http://zhit-vmeste.ru>

7. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

7.1. Паспорт фонда оценочных средств

При проведении текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине (модулю) «Квантовая механика и квантовая химия» проверяется сформированность у обучающихся компетенций, указанных в разделе 3 настоящей программы. Этапность формирования данных компетенций в процессе освоения образовательной программы определяется последовательным освоением дисциплин и прохождением практик, а в процессе освоения дисциплины – последовательным достижением результатов освоения содержательно связанных между собой разделов, тем.

Таблица 6. Соответствие разделов, тем дисциплины (модуля), результатов обучения по дисциплине (модулю) и оценочных средств

Контролируемый раздел, тема дисциплины	Код контролируемой компетенции	Наименование оценочного средства
Основы математического аппарата квантовой механики	ОПК-1, ОПК-3	Решение задач для самоконтроля №1 (з.е. 1)
Простейшие примеры решения уравнения Шредингера. Модельные задачи квантовой механики	ОПК-1, ОПК-3	Работа в минигруппах на ПК (з.е. 2)
Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул	ОПК-1, ОПК-3	Контрольная работы №1 Работа в минигруппах на ПК (з.е. 3)
Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул	ОПК-1, ОПК-3	Работа в минигруппах на ПК (з.е. 4)
Методы учета электронной корреляции	ОПК-1, ОПК-3	Подготовка презентаций

7.2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций, описание шкал оценивания

В таблицах 7–8 приводятся показатели и критерии оценивания компетенций, шкалы оценивания

Таблица 7 – Показатели оценивания результатов обучения в виде знаний

Шкала оценивания	Критерии оценивания
5 «отлично»	демонстрирует глубокое знание теоретического материала, умение обоснованно излагать свои мысли по обсуждаемым вопросам, способность полно, правильно и аргументированно отвечать на вопросы, приводить примеры
4 «хорошо»	демонстрирует знание теоретического материала, его последовательное изложение, способность приводить примеры, допускает единичные ошибки, исправляемые после замечания

	преподавателя
3 «удовлетворительно»	демонстрирует неполное, фрагментарное знание теоретического материала, требующее наводящих вопросов преподавателя, допускает существенные ошибки в его изложении, затрудняется в приведении примеров и формулировке выводов
2 «неудовлетворительно»	демонстрирует существенные пробелы в знании теоретического материала, не способен его изложить и ответить на наводящие вопросы преподавателя, не может привести примеры

Таблица 8. Показатели оценивания результатов обучения в виде умений и владений

Шкала оценивания	Критерии оценивания
5 «отлично»	демонстрирует способность применять знание теоретического материала при выполнении заданий, последовательно и правильно выполняет задания, умеет обоснованно излагать свои мысли и делать необходимые выводы
4 «хорошо»	демонстрирует способность применять знание теоретического материала при выполнении заданий, последовательно и правильно выполняет задания, умеет обоснованно излагать свои мысли и делать необходимые выводы, допускает единичные ошибки, исправляемые после замечания преподавателя
3 «удовлетворительно»	демонстрирует отдельные, несистематизированные навыки, испытывает затруднения и допускает ошибки при выполнении заданий, выполняет задание по подсказке преподавателя, затрудняется в формулировке выводов
2 «неудовлетворительно»	не способен правильно выполнить задания

7.3. Контрольные задания и иные материалы, необходимые для оценки результатов обучения по дисциплине

Ниже приводятся типовые тематические вопросы для практических занятий, тестовые задания, задачи и вопросы для самоконтроля, темы проблемных задач для подготовки к вычислительным экспериментам, над которыми целесообразно работать при изучении основного материала, также приведен перечень вопросов к экзамену.

На практических занятиях студенты закрепляют полученные знания теоретической части курса, который обучает постановке практико-ориентированных исследований как в области изучения структурных особенностей молекул, предсказания их реакционной способности, так и в области моделирования химических процессов взаимодействия, а также корректному выбору вычислительных схем, алгоритмов и методов квантовой химии. Необходимым условием успешного усвоения дисциплины является систематический текущий контроль знаний студентов в течение всего семестра, который осуществляется в форме мини-опросов или тестов по основным модулям курса и выполнения контрольных работ.

Раздел 1. Основы математического аппарата квантовой механики

Тема 1.1. Введение в систему операторов

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №1»

1. Что такое волновая функция? В чем заключается её физический смысл?
2. Что означают координаты x , y , z в волновой функции $\Psi(x, y, z)$. Чем они отличаются от координат частицы в макром мире?

3. Каким условиям должна удовлетворять волновая функция частицы? В чем заключается физический смысл непрерывности, однозначности, ортогональности и нормированности волновой функции?
4. Оператор $\hat{A} = d/dx$. Чему равен оператор $(\hat{A} + x)^2$.
5. Установите, коммутируют ли между собой операторы $\hat{A}$ и $\hat{C}$:
а) $(\hat{A} + x)$, $(\hat{C} - x)$, где $\hat{A}, \hat{C} = d/dx$; б) $\hat{A} = \sin x$, $\hat{C} = d/dx$, $f = \sin x$.
6. Подействуйте оператором ∇^2 на функцию $\sin 2x \cdot e^{i2y} \cdot \cos z$.
7. Что называется волновой функцией? Перечислите условия, которым должна удовлетворять волновая функция.
8. Какие из указанных ниже операторов являются эрмитовыми:
а) d/dx ; б) id/dx ; в) $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2}$; г) $\hat{A}_1 = \int \psi_1^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_1(1) d\tau_1$.
9. Выполните действия с операторами:
а) $\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right)^3$; б) $\left(i\frac{d}{d\varphi} + 2\varphi\right)^2$; в) $\left(\frac{d}{dx} + x\right)^2$.
10. Установите, коммутирует ли гамильтониан частицы с:
а) оператором импульса; б) оператором потенциальной энергии.
11. Установите, выполняется ли соотношение $\hat{A}f = (\text{const})f$ для приведенных ниже функций и следующих операторов:
а) $f(x) = \sin kx$, $\hat{A} = d/dx$; б) $f(x) = \sin kx$, $\hat{A} = d^2/dx^2$;
в) $f(x) = e^{2x}$, $\hat{A} = d^2/dx^2$; г) $f(x) = 1/x$, $\hat{A} = x$.

Тема 1.2. Обоснование физического смысла постулатов квантовой механики

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №1»

1. Обоснуйте необходимость использования в квантовой механике понятие об операторах. Сформулируйте определение оператора.
2. Почему операторы квантовой механики должны быть линейными?
3. Почему операторы квантовой механики должны быть эрмитовыми?
4. Какой физический смысл имеет понятие ортогональности собственных функций оператора?
5. Какой физический смысл имеет понятие нормированности собственных функций оператора?
6. Предположим, что для некоторого оператора имеется множество собственных функций, отвечающих действительным собственным значениям. Установите, следует ли из этого, что данный оператор эрмитов?
7. Можно ли одновременно точно измерить кинетическую энергию частицы и потенциальную энергию? Полную энергию частицы и её потенциальную энергию? Ответ обоснуйте.
8. Используя принцип неопределенности, объясните, почему при переходе атома из возбужденных состояний в основное существует разброс в энергии излучаемых фотонов.
9. Рассчитайте величину произведения неопределенностей $\Delta x \cdot \Delta p_x$ для гармонического осциллятора, состояние которого описывается функцией $\Psi(x) = \sqrt[4]{\alpha/\pi} \cdot \exp(-\alpha x^2/2)$.
10. Установите, как с течением времени будет расплываться волновой пакет, если электрон в момент времени $t = 0$ наблюдается в области $x_0 \sim 10^{-10}$ м. Рассчитайте чему будет равно Δx через 0,1 с; 1 с.
11. Рассчитайте величину произведения неопределенностей $\Delta x \cdot \Delta p_x$ для частицы в состоянии $\Psi_n(x) = \sqrt{2/L} \cdot \sin(n\pi x/L)$, где n – целое положительное число; L – параметр, $0 < x < L$.

2. Десятиминутная проверка «Вопрос-Ответ» по пройденному материалу

1. Дайте определение и перечислите основные свойства квантовых операторов.
2. Физический смысл соотношения неопределенностей Гейзенберга.
3. Дайте определение эрмитовым операторам.
4. Коммутационное соотношение и его физический смысл.
5. Всегда ли волновые функции имеют математический вид волн?
6. Дайте определение собственным функциям и собственным значениям.
7. Что такое волновая функция и в чем заключается её физический смысл?
8. Дайте определение квантовых операторов и приведите примеры физических величин.

Тема 1.3. Простейшие примеры применения квантовой механики

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №1»

1. Почему в трехмерной прямоугольной потенциальной яме состояния электрона вырождены?
2. Что в квантовой механике называют потенциальной ямой; потенциальным барьером; потенциальной стенкой?
3. Что называется квантовым осциллятором? Чем отличается квантовый гармонический осциллятор от классического?
4. Частица находится в состоянии, описываемом функцией $\Psi(x) = \sqrt{2/a} \cdot \sin(\pi x/a)$ ($0 < x < a$). Найдите вероятность пребывания частицы в области $a/3 < x < 2a/3$.
5. Волновая функция одномерной системы имеет вид $\Psi(x) = Ne^{-x^2/2a^2}$, где N – нормировочный множитель; a – параметр. Нормируйте $\Psi(x)$ и рассчитайте вероятность обнаружения частицы в интервале $-a \leq x \leq a$.
6. В случае атома водорода в одномерном ящике определить значение квантового числа для уровня, энергия которого равна $3kT/2$ при 25°C для ящика длиной $10 \text{ \AA}$.
7. Рассчитать первые три уровня энергии (в ккал/моль) для электрона в потенциальной яме шириной $5 \text{ \AA}$ с бесконечно высокими стенками.
8. Найдите вероятность нахождения частицы в интервале шириной $0,1 \text{ нм}$ в бесконечно глубокой потенциальной яме шириной 1 нм вблизи точки с координатой x для $x = 0,25 \text{ нм}$ и $n = 4$.
9. Найдите уровни энергии для прямоугольной потенциальной ямы глубиной $1,5 \text{ а.е.}$ и шириной 5 а.е. длины.
10. Постройте график потенциала Морзе для $A = 10 \text{ эВ}$, $\alpha = 2$.
11. Найдите энергии трех низших состояний для потенциала Морзе при $A = 2 \text{ а.е.}$, $\alpha = 0,01$ и $m = 2000 \text{ а.е.}$

2. Типовой комплект заданий контрольной работы №1

Вариант 1

1. Рассчитайте величину нормировочного множителя функции $\psi = N \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$ водородоподобного иона и обоснуйте, какой физический смысл заложен в данной величине.
2. Проверьте эрмитовость оператора $(-\hbar^2/2m)\Delta$, сформулируйте соответствующий постулат.
3. Покажите, что коммутатор $[M_z, \nabla^2] = 0$.
4. Как в квантовой механике понимается классическое выражение «частица движется» и, сформулируйте закон или постулат который свидетельствует об этом?

Вариант 2

1. Рассчитайте величину нормировочного множителя функции $N \cdot (r - r^2) \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$ водородоподобного иона и обоснуйте, какой физический смысл заложен в данной величине.
2. Проверьте коммутативность операторов $\hat{T} = (-\hbar^2/2m)\Delta$ и $\hat{p} = -i\hbar\Delta$, сформулируйте соответствующий постулат.
3. Установите, коммутирует ли гамильтониан частицы с оператором импульса.
4. Каким условиям должна удовлетворять волновая функция частицы и, какой физический смысл имеют стандартные условия: непрерывность, однозначность, ортогональность, нормированность функции?

Вариант 3

1. Рассчитайте величину нормировочного множителя функции $N \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \cos \theta$ в состоянии водородоподобного иона, и обоснуйте, какой физический смысл заложен в данной величине.
2. Сформулируйте принципы теории неопределенности Гейзенберга и найдите коммутатор $[\hat{x}, \hat{p}_x]$.
3. Найдите собственные функции и собственные значения оператора $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2}$ на отрезке $[0, a]$ при $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$.
4. Какой математический смысл имеет утверждение, что умножение волновой функции на любую постоянную C не меняет состояние системы?

Раздел 2. Простейшие примеры решения уравнения Шредингера

Модельные задачи квантовой химии

Тема 2.1. Решение стационарного уравнения Шредингера

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №2»

1. Соотношение неопределенностей В.Гейзенберга и формулировка задачи о вероятностном подходе при описании движения микрочастиц. Волновая функция, ее физическое содержание и стандартные требования, предъявляемые к волновой функции. Эвристический “вывод” волнового уравнения Шредингера для свободной микрочастицы с корпускулярно-волновыми свойствами и его обобщение для частицы, движущейся в силовом поле. Понятие о стационарном уравнении Шредингера.
2. Результаты решения уравнения Шредингера для водородоподобного атома, структура волновых функций, квантовые числа, взаимосвязь между ними и их физическое содержание. Понятие об электронной орбитали, электронной плотности.
3. Основные закономерности радиального распределения электронной плотности. Наиболее вероятное и среднее положения электрона для разных состояний водородоподобного атома, размеры орбиталей.
4. Запишите наиболее общий вид волновой функции, описывающий электрон в поле протона. Почему угловая часть этой функции зависит от квантовых чисел l и m ? Почему радиальная часть данной функции зависит от n и l ?
5. Почему полная энергия электрона в атоме водорода отрицательна? Что означало бы положительность этой энергии?
6. В атоме водорода уровни энергии электрона при $n > 1$ вырождены по орбитальному квантовому числу l , а в многоэлектронных атомах это вырождение снимается. Почему?
7. Почему задачу о движении электрона в атоме водорода удается решить точно, а для атома гелия это не возможно?
8. Что называется орбиталью, спин-орбиталью, атомной орбиталью?
9. Как связана энергия атомной орбитали с её узловой структурой?

10. Дайте определение спиновой функции. Перечислите свойства этой функции.
11. Почему возможно получение интенсивного монохроматического пучка света?
12. Рассчитать приведенную массу атома водорода.
13. Рассчитайте наиболее вероятное расстояние между электроном и протоном в 1s-состоянии атома водорода, используя не приведенную массу атома водорода, а массу электрона.
14. Рассчитайте энергию основного состояния атома водорода, используя не приведенную массу атома водорода, а массу электрона.
15. Определите значение r , соответствующее максимуму вероятности для электронной плотности у следующих орбиталей атома водорода, как функцию атомного номера Z (с учетом сферического элемента объема $4\pi r^2$): 1s, 2s, 2p_o, 3d_o.
16. Выполните нормировку функции $y = \cos^2\theta$ в сферической системе координат.
17. Изобразите радиальные функции атомных орбиталей 1s, 2s, 3s, 4s.
18. Вычислите среднее значение потенциальной энергии ($V(r)=-1/r$) для функции $2e^{-r}$.

Тема 2.2. Электронное состояние водородоподобного атома

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №2»

1. Определите возможные значения: а) полного углового момента для системы из двух частиц с $j_1 = 3$ и $j_2 = 4$; б) орбитального момента системы из двух электронов, находящихся на p-орбиталях; на d-орбиталях; один на p-орбитали, а другой на d-орбитали; в) спинного момента системы из четырех электронов.
2. Подействуйте оператором $\hat{l}_+$ на функцию $Y_{3,2}(\theta, \varphi)$.
3. Гамильтониан лёгкого атома и электронная конфигурация. D-функции Слэтера. L_z , S_z , операторы, их действие на D-функции. В-функции Слэтера. L^2 , S^2 , $L_{\pm}$, $S_{\pm}$ операторы и их действие на В и D – функции (для D-функций только действие $L_{\pm}$ и $S_{\pm}$ операторов). Нахождение В-функций в виде линейной комбинации D-функций.
4. Термы, правила Гунда для термов. Определение С-функций. Операторы J_z , J^2 и $J_{\pm}$ их действие на С- и В-функции. Мультиплетное расщепление.
5. Вычислите волновые функции атомных орбиталей Слэтера-Зенера для атомов IV-VI групп ПСХЭ.
6. Проверьте ортогональность слейтеровских орбиталей 1s и 2s в атоме Li ($\Psi_{1s} = 2,5e^{-2,7R}$; $\Psi_{2s} = 0,111Re^{-0,65R}$, где $R = r/a_0$).
7. Рассчитайте по правилам Слэтера первый и второй потенциалы ионизации атома углерода. Чему равны первые потенциалы ионизации атомов: кремния, гелия, кислорода, лития, натрия, калия, рубидия и цезия?
8. Докажите теорему Купменса.
9. Термы многоэлектронных атомов. Правила Хунда. Основной терм электронной конфигурации атома и одноатомного иона и методика его определения. Спектры многоэлектронных атомов, правила отбора. Особенности спектров атомов щелочных металлов (на примере лития и натрия).

Тема 2.3. Приближенные методы квантовой механики для стационарных состояний

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №2»

1. Оператор Гамильтона и волновая функция для молекулярных систем. Адиабатическое приближение в теории химической связи. Уравнение Шредингера для электронного и ядерного движений.
2. Покажите, что вариационным методом можно пользоваться для нахождения оценки сверху энергий не только основного, но и возбужденных состояний, если пробная функция ортогональна собственным функциям более низких состояний.
3. Вариационный принцип – основного неравенства $E \geq E_0$ для произвольной пробной функции. Вариационный принцип Ритца и его реализация для случая бинарной пробной функции.

4. Вычислите вариационную энергию атома гелия, выбрав в качестве пробной одноэлектронной функции функцию вида $\sqrt{\frac{(2\alpha)^3}{\pi^3}} \cdot \exp(-\alpha r^2)$.
5. Пробная нормированная волновая функция атома водорода в системе а.е. имеет вид $\tilde{\psi} = \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \exp(-\alpha r)$. При помощи вариационного метода определите, при каком a энергия системы минимальна.
6. Ненормированная пробная волновая функция основного состояния атома водорода равна $\tilde{\psi} = N \exp(-\alpha r^2)$. Определите, при каком a энергия системы минимальна. Чему равно среднее значение $\langle r \rangle$ и наиболее вероятное значение r для этой волновой функции? Сравните эти значения с полученными при помощи точной волновой функции. Чему равна минимальная ошибка расчета энергии основного состояния?
7. Согласно вариационному принципу модель двухъядерной молекулы может быть представлена в виде матрицы собственных значений гамильтонианов, описывающих взаимодействие $\begin{pmatrix} -18 & -4 \\ -4 & -15 \end{pmatrix}$ в случае ортогональности функций. Рассчитайте уровни энергий и запишите общий вид волновой функции.
8. Рассчитайте величину нелинейного параметра α для пробной функции вида $R(\alpha, r) = N \cdot r e^{-\alpha r}$.
9. Согласно вариационному принципу молекула хлорида натрия представлена в виде матрицы собственных значений гамильтонианов $\begin{pmatrix} -4 & -2 \\ -8 & -6 \end{pmatrix}$, описывающих взаимодействие в кристаллической решетке, величина интеграла перекрытия составляет 28%. Рассчитайте величины энергетических уровней и запишите вид волновой функции.
10. Размерность определителя Слэтера для молекулы H_2O : а) 6; б) 10; в) 8; г) 12.
11. Напишите определители Слэтера для возможных спиновых состояний многоэлектронного атома Li: $1s^2 2s^1$

Тема 2.4. Квантово-механические аспекты в химических задачах

1. Вопросы и задачи для самоконтроля «Блок №2»

1. Метод Гайтлера-Лондона. Энергетические уровни и волновые функции двухатомных молекул (на примере иона H_2^+ и молекулы H_2). В чем отличие разрыхляющих орбиталей от связывающих и почему?
2. Постулаты Полинга. Гибридизация: sp^3 -, sp^2 -, sp - и другие типы гибридизации. Геометрия молекул. σ - и π -связи.
3. Какая из гибридных орбиталей sp , sp^2 или sp^3 обладает наибольшим дипольным моментом?
4. Определите величину дипольного момента перехода электрона между слэтеровскими орбиталями $2p_z$ и $2s$ атома кислорода.
5. Запишите электронный гамильтониан (в а.е.) для иона HeH^{2+} . Вычислите значение электронной энергии низшего энергетического состояния этого иона в пределе разъединенных атомов.
6. Постройте по методу валентных связей волновую функцию основного состояния молекул: а) He_2 ; б) Li_2 ; в) Be_2 ; г) C_2 ; д) O_2 .
7. Рассчитайте значение энергии (в а.е.) низшего энергетического состояния иона Li_2^{4+} в пределе разъединенных атомов, если известно, что равновесное расстояние составляет 2,312 а.е.
8. Чему равно расстояние от неподеленной электронной пары до ядра атома азота в молекуле аммиака NH_3 , если гибридная орбиталь неподеленной пары записана в виде $h = \frac{1}{2}[(2s) + 1,732(2p_z)]$, где $2s$ и $2p_z$ -слэтеровские орбитали атома азота.

9. Для молекулы воды найдите вид волновых функций, описывающих орбитали неподеленных электронных пар. Определите угол между неподеленными парами и тип гибридизации связей О-Н и неподеленных пар (валентный угол НОН = $104,5^\circ$). Почему в молекулы воды угол НОН ($\approx 105^\circ$) больше угла FOF ($103,2^\circ$) в молекуле F_2O ?

Лабораторно-вычислительная работа №1

«Пространственное строение молекул»

Цель работы: познакомиться с математическим аппаратом вычисления декартовых (x, y, z) и внутренних сферических (r, θ , ϕ) координат атомов в органических и неорганических соединениях.

Изучить молекулы:

Предварительно требуется разобрать примеры лекционного материала, размещенного на цифровой платформе Moodle в разделе «Простейшие примеры решения уравнения

Шредингера. Модельные задачи квантовой механики»:



[ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ](#)

Ход выполнения работы:

1. В документе Excel или OpenCalc создать несколько рабочих листов. Присвоить следующие имена: CH_4 , $HCOH$ (формальдегид), CH_3SH , C_2H_4 , C_6H_5OH , SO_2 , NH_3 , H_2SO_4 , H_3PO_3 , CH_3COOH (уксусная кислота). Каждый лист должен содержать таблицу с вычисляемыми координатами, структурную формулу молекулы и её нумерацию, а также описание молекулы (См. пример оформления).
2. Графически изобразить структурную форму химического соединения. Используйте онлайн-программу <https://molview.org/>.
3. Оформить первый и второй столбец таблицы (тип атома; порядковый номер).
4. Вычислить внутренние координаты (r, θ , ϕ): где r соответствует длине ковалентной связи; θ соответствует валентному углу между тремя подряд стоящими атомами; ϕ соответствует диэдрическому углу между четырьмя подряд стоящими атомами.
Заполните соответствующие столбцы.

5. Вычислить декартовы (картезианские - x, y, z) координаты по формулам:

$$\begin{cases} x = r \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \\ y = r \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \\ z = r \cdot \cos(\theta) \end{cases}$$

Автоматизируйте процесс вычисления декартовых координат, с указанием индексов вычисляемых ячеек. Например, для расчета координаты X атома углерода C1 запись в ячейке C2 будет иметь вид =I2*SIN(J2)*COS(K2), для расчета координаты Y запись ячейки будет иметь вид =I2*SIN(J2)*SIN(K2), а для расчета координаты Z запись ячейки будет иметь вид =I2*COS(J2).

6. Дать описание физических, химических и биологических свойств вещества. Для сбора информации можно использовать открытые базы данных, например, PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> или ChemSpider <http://www.chemspider.com/>.

При описании свойств необходимо обязательно указать источники информации, статьи в [скобках].

7. Показать работу преподавателю.

Пример оформления лабораторной в Excel с активными вкладками:

The screenshot shows an Excel spreadsheet with a table of data for Methane (CH₄). The table has columns for 'Тип атома' (Atom type), 'Порядковый номер по IUPAC' (Serial number by IUPAC), 'x', 'y', and 'z'. The data rows show the coordinates for the four hydrogen atoms in the methane molecule. To the right of the table is a 3D ball-and-stick model of the methane molecule. On the far right, there is a sidebar titled 'Ход работы' (Work process) with five numbered steps: 1. Graphical representation of the molecular structure; 2. Description of the molecule; 3. Calculation of Cartesian coordinates; 4. Calculation of bond lengths and angles; 5. Description of physical, chemical, and biological properties. The sidebar also includes links to PubChem and ChemSpider for data collection.

Раздел 3. Неэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул

1. Вычислительный практикум на ПК

Тема №1: Понятие о базисных функциях для неэмпирических расчетов.

В работе предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS квантово-химический расчет энергии молекулы, изменяя мультиплетность и заряд системы. Отчет по работе должен состоять из трех частей, содержащих следующий материал:

1. Формулировка цели и задач квантово-химического расчета.
2. Характеристика метода расчета: обоснование выбора метода расчета и базиса для решения поставленной задачи. Описание способа построения базисного набора.
3. Интерпретация результатов расчета.

Задание

1. Вычислить полную и потенциальную энергии систем C_2 , C_4 , C_6 при следующих значениях мультиплетности $M = 1, 3, 5, 7$.
2. Найти мультиплетность, которой соответствует наименьшая энергия системы.
3. Дайте определение мультиплетности системы, заряда системы, схемы расчета величины мультиплетности.
4. Максимально точно найти энергию, геометрическую конфигурацию, мультиплетность основного состояния для систем C_2 , C_4 (прямоугольная форма), C_6 (циклическая форма).
5. Построить таблицу зависимости энергии основного состояния системы C_2 от используемого базиса. Расстояние между атомами принять равным $1,4 \text{ \AA}$.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с темой «Спецификация молекулы. Мультиплетность»

Положения ядер электронов α - ($\uparrow$) и β - ($\downarrow$) спина могут быть определены как с помощью Z -матрицы сферических координат, так и в декартовых координатах, или во внутренних координатах. Мультиплетность рассчитывается по формуле:

$$M = \left(2 \sum_{n=1}^N s + 1 \right) \quad (1)$$

где N – число электронов в молекуле, s – спиновое квантовое число каждого электрона в молекуле.

В молекулах обычно валентные электроны спарены, поэтому для большинства веществ в основном состоянии характерен нулевой суммарный спин, т.е. $M = 1$, что соответствует синглетному состоянию. В случае возбуждения молекулы один из электронов переходит на более высокий энергетический уровень (т.е. в возбужденное состояние). При этом мультиплетность может либо не меняться, если не меняется взаимная ориентация спинов, либо меняется, когда взаимная ориентация спинов изменяется.

Например, в соединении гема с железом (комплексные соединения порфиринов с двухвалентным железом, представляют собой небелковые части белков, рис.) существует как окисленная, так и восстановленная формы элемента. В случае заполнения атомных орбиталей, согласно правилу Гунда в восстановленной форме Fe^{2+} на валентной $3d$ -АО располагается 6 электронов:

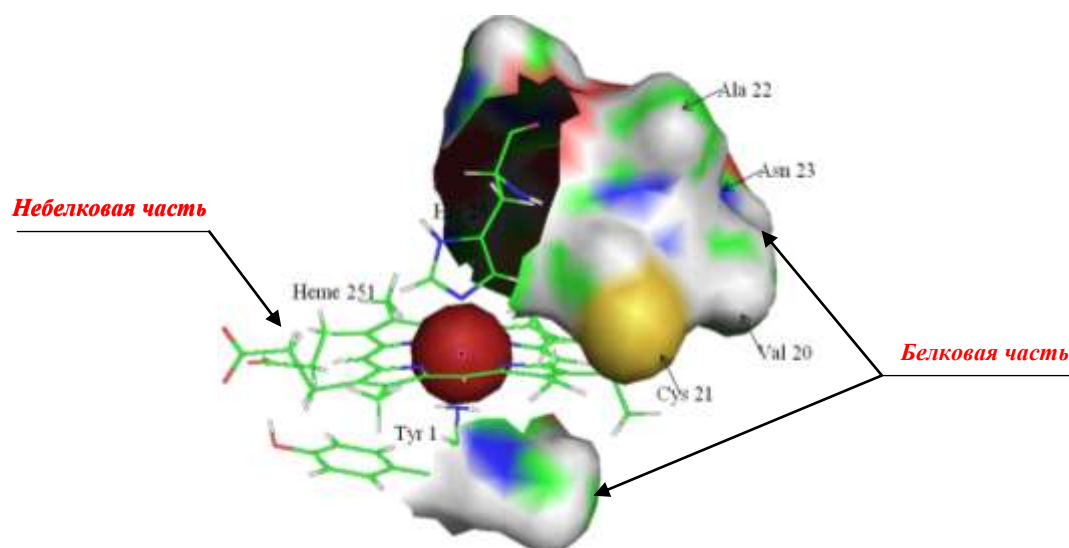


Рис. Модель активного центра Fe-Heme

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
1e2e	3e	4e	5e	6e
Ячейки ($3d^6$)				

Общий заряд в системе составляет 0 ($Fe^{2+} \dots Heme^{2-}$).

По формуле 1, мультиплетность составляет:

$$M = \{2 \cdot (0 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2) + 1\} = 2 \cdot (4/2) + 1 = 4 + 1 = 5 \text{ (квинтет)}.$$

Теперь рассмотрим ситуации, при которых электроны по очереди начинают спариваться:

↑↓	↑↓	↑	↑	
1e2e	3e6e	4e	5e	
Ячейки (3d ⁶)				

По формуле 1, мультиплетность составляет:

$$M = \{2 \cdot (0 + 0 + 1/2 + 1/2) + 1\} = 2 \cdot (2/2) + 1 = 2 + 1 = 3 \text{ (триплет)}.$$

↑↓	↑↓	↑↓		
1e2e	3e6e	4e5e		
Ячейки (3d ⁶)				

По формуле, мультиплетность составляет:

$$M = \{2 \cdot (0 + 0 + 0) + 1\} = 2 \cdot (0) + 1 = 0 + 1 = 1 \text{ (синглет)}.$$

Таким образом, для соединения гема с железом характерно основное ионизированное состояние с мультиплетностью 5 и возбужденное с мультиплетностью 1.

Например, трехвалентное железо с гемом образует иные мультиплетные состояния, при этом заряд в системе составляет 1 (Fe³⁺...Heme²⁻). Так в окисленной форме Fe³⁺ на валентной 3d-АО располагается уже 5 электронов:

↑	↑	↑	↑	↑
1	2	3e	4	5e
e	e		e	
Ячейки (3d ⁵)				

По формуле 1, мультиплетность составляет:

$$M = \{2 \cdot (1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2) + 1\} = 2 \cdot (5/2) + 1 = 5 + 1 = 6 \text{ (секстет)}.$$

Теперь рассмотрим ситуации, при которых электроны по очереди начинают спариваться:

↑↓	↑	↑	↑	
1e5e	2e	3e	4e	
Ячейки (3d ⁶)				

По формуле 1, мультиплетность составляет:

$$M = \{2 \cdot (0 + 1/2 + 1/2 + 1/2) + 1\} = 2 \cdot (3/2) + 1 = 3 + 1 = 4 \text{ (квадруплет)}.$$

↑↓	↑↓	↑		
1e5e	2e4e	3e		
Ячейки (3d ⁶)				

По формуле 1, мультиплетность составляет:

$$M = \{2 \cdot (0 + 0 + 1/2) + 1\} = 2 \cdot (1/2) + 1 = 1 + 1 = 2 \text{ (дублет)}.$$

Таким образом, для соединения гема с трехвалентным железом характерно основное ионизированное состояние с мультиплетностью 6 и возбужденное состояние с мультиплетностью 2.

Существует определенная классификация различных состояний, так все синглетные состояния обозначаются буквой S, триплетное T. Например, основное синглетное электронное состояние обозначается S₀, возбужденное синглетное электронное состояние обозначается как S₁, триплетное электронное состояние T₁.

Например, рассмотрим возможные состояния трихлоруксусной кислоты. Распишем валентные электроны элементов по АО.

Исходные АО	Обобществленные МО
Cl 3s ² 3p ⁵ ↔	↔ Cl 3s ² 3p ⁶
Cl 3s ² 3p ⁵ ↔	↔ Cl 3s ² 3p ⁶
Cl 3s ² 3p ⁵ ↔	↔ Cl 3s ² 3p ⁶
C 2s ² 2p ² ↔ *C 2s ¹ 2p ³	↔ *C 2s ² 2p ⁰
C 2s ² 2p ² ↔ *C 2s ¹ 2p ⁵	↔ *C 2s ⁰ 2p ⁰
O 2s ² 2p ⁴ ↔	↔ O 2s ² 2p ⁶



Таким образом, мультиплетность обобществленных *МО* системы составляет 1 ($M=2 \cdot (0)+1=1$), что отвечает синглетному состоянию S_0 , заряд молекулы равен 0. Всего обобществленных валентных электронов составляет 42 ($n=8 \cdot 5+2$), общее количество *МО* – 29 (учитывая каждую *s МО* и каждую *3p МО*), количество заполненных электронами *МО* 21, количество вакантных *МО* составляет 8.

Для того чтобы образовать возбужденное синглетное состояние в молекуле S_1 достаточно перевести один электрон с обобществленной *МО* с тем же спином на высшую вакантную *МО*, мультиплетность равна 1, заряд молекулы равен 0, количество заполненных электронами *МО* 22, количество вакантных *МО* составляет 7.

В случае смены направления спина в возбужденном состоянии мультиплетность системы меняется, что составляет $2 \cdot (1/2+1/2)+1=2 \cdot (1)+1=3$ триплет (T_1), заряд молекулы при этом не меняется и составляет 0, количество заполненных электронами *МО* 22, а количество вакантных *МО* составляет 7.

Поскольку один электрон уже перешел на более высшую вакантную орбиталь, то вполне возможна потеря данного электрона, т.е. полное удаление его из системы, тогда изменятся электронно-орбитальные характеристики соединения, образуется катион. Заряд системы тогда составит +1, поскольку в системе остается один электрон со спином +1/2, то мультиплетность составит $2 \cdot (1/2)+1=1+1=2$ дублет, поскольку данный электрон находился в основном синглетном состоянии, то его электронное состояние не меняется – S_0 . После потери одного электрона количество обобществленных валентных электронов составляет 41 ($n=8 \cdot 5+1$), общее количество *МО* – 29 (учитывая каждую *s МО* и каждую *3p МО*), количество заполненных электронами *МО* 22, а количество вакантных *МО* составляет 7.

Рассмотрим ещё одну ситуацию, – образование аниона. Напротив, добавим один электрон в систему со спином +1/2, тогда общий заряд составит -1, мультиплетность системы составляет 2 дублет ($M=2 \cdot (1/2)+1=2$), что также отвечает синглетному состоянию S_0 . Всего обобществленных валентных электронов составляет 43 ($n=8 \cdot 5+3$), общее количество *МО* – 29 (учитывая каждую *s МО* и каждую *3p МО*), количество заполненных электронами *МО* 22, количество вакантных *МО* составляет 7.

Итак, известно, как определить мультиплетность системы, теперь можно задать информацию для вычисления энергетических и геометрических параметров в квантово-химической программе Gamess. Приведем пример входного файла состоящего из двух атомов углерода, находящихся друг от друга на расстоянии 2 Å (отметим, что длина химической C–C связи составляет 1,54 Å). Результирующая мультиплетность системы составляет 3, что соответствует двум неспаренным электронам в изолированных атомах, расчет волновой функции и молекулярных орбиталей осуществляется процедурой самосогласования с использованием открытой оболочки Хартри-Фока.

```
$CONTRL RUNTYP=ENERGY SCFTYP=UHF MULT=3 $END
```

Пример: Нарисуйте в программе ChemCraft систему из четырех атомов углерода со сторонами «квадрата» 1,30 Å. Создать входной файл для данной системы с различной мультиплетностью $M=1, 3, 5, 7$ и вычислите энергию молекулы C_4 в различных состояниях. Найти мультиплетность, которой соответствует наименьшая энергия системы.

Контроль:

```
$CONTRL RUNTYP=ENERGY SCFTYP=UHF MULT=1 $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFSP=.FALSE. $END
```

```
$DATA
```

```
Energy Carbon 2 (MULT=1, 3, ...)
```

```
C1
```

```
CARBON 6.0 -0.827484983 0.082137815 -0.697053824
```

```
CARBON  6.0  -0.819738511  -0.390395351  0.517977201
CARBON  6.0  -2.077062111  -0.422371321  0.489078379
CARBON  6.0  -2.132347553  0.121866238  -0.692241552
$END
```

Результат:

MULT	TOTAL ENERGY	N-N POTENTIAL ENERGY	VIRIAL RATIO
M1	0	-153,0124999	1
M3	0	-152,9371623	1
M5	0	-152,7939092	1
M7	-150,8613	-303,8574960	1,986046 (ближе к 2,0)

Для проверки зададим наивысшую мультиплетность и проанализируем результат потенциальной энергии и вириального соотношения:

M9	0	79,8493277	1
----	---	------------	---

Вывод сформулируйте самостоятельно.

Раздел 4. Полуэмпирические методы изучения электронного строения атомов и молекул

1. Вычислительный практикум на ПК

Тема №2: «Расчет барьеров внутреннего вращения неэмпирическими и полуэмпирическими методами»

Для вычисления барьеров вращения проводят ряд расчетов с фиксированным торсионным углом. В результате определяется приближительная геометрия и энергия переходного состояния, соответствующая максимуму на энергетической кривой. Для расчета используются различные полуэмпирические и неэмпирические методы.

Пример расчета: Вычисление барьера вращения относительно двойной связи 2-бутена. Определение критериев выбора метода расчета для вычисления барьеров вращения. Изучение принципов построения зависимости энергии молекулярной системы от ее структуры.

Задачи расчета:

- 1) построить график зависимости энергии молекулы от диэдрального угла C-C=C-C;
- 2) вычислить термодимические параметры E-, Z-2-бутена и переходного состояния;
- 3) вычислить энергию активации и константу скорости изомеризации.

C 1 1.5055654

C 2 1.3391947 1 118.0438127

C 3 1.4999549 2 122.5719520 1 **180.0000000** 0

H 2 1.0773805 3 123.4646696 1 **180.0000000** 0

H 3 1.0859564 2 122.5599595 4 **180.0000000** 0

H 4 1.0819998 3 114.2174549 5 -42.4221205 0

H 4 1.0877600 7 108.7171911 3 132.7547045 0

H 4 1.0904689 8 106.8201524 7 -113.8758803 0

H 1 1.0815736 2 108.9778867 5 -10.1163130 0

H 1 1.0793932 10 107.9179480 2 114.7055970 0

H 1 1.0878453 10 109.6943955 11 118.3573448 0

Лабораторная работа №4

1. Проведите расчет простейших молекул различными методами и в разных базисах и сравните результаты с экспериментальными значениями (список молекул приведен в лабораторной работе №1).

2. Вычислите заряды на атомах и предскажите направление электрофильной атаки для различных замещенных аренов, пирролов, фуранов, тиофенов, индолов и других гетероциклических соединений. Как изменяются относительные величины зарядов в зависимости от базиса и метода расчета (полуэмпирический, неэмпирический, корреляционный)?

В работе предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS неэмпирический квантово-химический расчет молекулы. Отчет по работе должен состоять из трех частей, содержащих следующий материал:

1. Формулировка цели и задач квантово-химического расчета.
2. Характеристика неэмпирического расчета. Обоснование выбора метода расчета и базиса для решения поставленной задачи. Описание способа построения базисного набора.
3. Интерпретация результатов расчета.

Интерпретация результатов расчета

1. Оценка стабильности молекулы. Энергия образования молекулы, например, трихлорметана CHCl_3 , из простых веществ (энтальпия образования молекулы при 0 °К в бесконечно разреженном газе без учета энергии нулевых колебаний, колебательной и вращательной энергии) вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta_f H^0(\text{CHCl}_3) = E(\text{CHCl}_3) - 1/2E(\text{C}_2) - 3/2E(\text{Cl}_2) - 1/2E(\text{H}_2), \quad (1)$$

где $E(\text{CHCl}_3)$ – полная энергия молекулы, полученная в данной работе, а $E(\text{C}_2)$, $E(\text{Cl}_2)$, $E(\text{H}_2)$ – энергии молекул C_2 , Cl_2 , H_2 , вычисленные в том же базисе, что и изучаемая молекула трихлорметана.

Внимание! В программе GAMESS полная энергия молекулы выражается в атомных единицах энергии (Hartree): $1 \text{ Hartree} = 627.51 \text{ ккал/моль} = 2625.5 \text{ кДж/моль}$.

Сравните $\Delta_f H^0(\text{CHCl}_3)$ с экспериментом. При отсутствии экспериментальных данных можно сравнить вычисленное значение с $\Delta_f H^0$ подобных соединений и на основании величины и знака энергии сделать вывод о стабильности.

2. Свойства связей молекулы. Сравните геометрию молекулы (межъядерные расстояния и валентные углы) используя результаты расчетов с экспериментальными данными. При их отсутствии сравните с геометрией подобных соединений.

Сопоставляя длины связей, порядки связей и валентности атомов с соответствующими значениями в ковалентных и ионных соединениях, качественно оцените степень ковалентности/ионности связей в исследуемой молекуле.

3. Построение диаграммы энергетических уровней. С помощью программы ChemCraft выведите на экран энергетические уровни молекулы и формы граничных орбиталей (нижней вакантной молекулярной орбитали *НВМО* и высшей занятой молекулярной орбитали *ВЗМО*) и скопируйте эти данные в файл отчета.

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы осуществляется по знаку энергии *НВМО* (нижней вакантной МО) молекулы: знак “+” – нуклеофил; знак “-” – электрофил (объясните причину).

5. Определение жесткости и мягкости молекулы. Реагент считается мягким, если его граничная МО (*ВЗМО* нуклеофила или *НВМО* электрофила) отделена от других МО энергетической щелью более 1 эВ. Реагент считается жестким, если его граничная МО (*ВЗМО* нуклеофила или *НВМО* электрофила) близка по энергии к другим МО (энергетическая щель менее 1 эВ; $1 \text{ a.e. (hartree)} = 27.212 \text{ эВ}$).

Жесткость молекулы рассчитывается по формуле: $h = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2$ (2)

Мягкость молекулы связана с жесткостью соотношением $s = \frac{1}{2h}$ и рассчитывается по

формуле: $s = 1/(E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$ (3)

6. Определение положения реакционных центров. Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. Приведите распределение зарядов на атомах исследуемой молекулы по Малликену и на основании их величин и знаков сделайте вывод о наиболее вероятных направлениях атак.

Положение реакционных центров в мягких реагентах определяется граничной плотностью электронов на атомах. Граничная плотность электронов на атоме *A* рассчитывается по формуле:

$f_A = 2 \sum_{\mu \in A} c_{i\mu}^2$, где $c_{i\mu}$ – коэффициенты разложения граничной МО (ВЗМО нуклеофила или

НВМО электрофила) по АО, центрированным на атоме A . Рассчитайте величины f_A и на их основании сделайте вывод о наиболее вероятных направлениях атак.

7. Оценка растворимости производится сравнением электрического дипольного момента молекулы с дипольными моментами известных растворителей, например:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1.83 \text{ D}, \mu(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.69 \text{ D} \text{ (полярные растворители)}.$$

На основании близости дипольных моментов делается вывод о преимущественной растворимости в полярном или в неполярном растворителе.

Пример отчета

Цели расчета: Определение критериев выбора и изучение принципов построения стандартного базисного набора для расчета молекулярных систем. Изучение методов интерпретации результатов расчета. Знакомство с программным комплексом GAMESS.

Задачи расчета: Выбор наименьшего из возможных оптимального базиса для неэмпирического расчета длин связей и валентных углов молекулы CHCl_3 , обеспечивающего точность порядка 0,01 Å для длин связей и 1 градус для валентных углов в сравнении с экспериментальной. Оценка на основании результатов расчета стабильности молекулы и факторов, определяющих её реакционную способность.

Характеристика и обоснование метода расчета

Расчет молекулы CHCl_3 осуществлен по программному комплексу GAMESS в стандартном базисном наборе Попла 6-31G(d). Этот базис является валентно-расщепленным. Валентные МО представлены линейными комбинациями двух сжатых комбинаций гауссовых орбиталей, остовные МО – одной. На каждом неводородном атоме также центрировано по 6 компонент поляризационных d-функций. Таким образом, базис для расчета молекулы CHCl_3 состоит из 74 функций:

$$\begin{aligned} &1. \text{ C } (1(1s) + 2 \cdot 4(2s + 2p) + 6(3d)) + \\ &3. \text{ Cl } (1(1s) + 4(2s + 2p) + 2 \cdot 4(3s + 3p) + 6(3d)) + \\ &1. \text{ H } (2(1s)) = 15 + 3 \cdot 19 + 2 = 74 \end{aligned}$$

Все валентные базисные функции двухэкспоненциальны (6-31G(d)), остовные 1s МО – одноэкспоненциальны. s- и p-Сжатия (группировки), соответствующие (с формальной точки зрения) одному главному квантовому числу n , свернуты в sp-оболочки $[(2s + 2p), (3s + 3p)]$ и представлены различными линейными комбинациями гауссовых примитивов с одинаковыми экспоненциальными множителями.

Каждая экспонента остовного сжатия представлена линейной комбинацией из 6 гауссовых примитивов (6-31G(d)). Каждая экспонента сжатия для валентных электронов представлена линейной комбинацией из 3 (6-31G(d)) и из 1 (6-31G(d)) гауссова примитива.

Базис 6-31G(d) является наименьшим из возможных базисов для расчета длин связей и валентных углов молекулы CHCl_3 с экспериментальной точностью. Включение в базис поляризационных d-функций (6-31G(d)) учитывает поляризацию “рыхлых” электронных оболочек атомов галогенов при образовании связей, что обеспечивает уменьшение длины связей на величину около 0,05 Å.

Интерпретация результатов расчета

1. Оценка стабильности молекулы. Энтальпия образования молекулы CHCl_3 из простых веществ равна:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{CHCl}_3) &= E(\text{CHCl}_3) - 1/2 E(\text{C}_2) - 3/2 E(\text{Cl}_2) - 1/2 E(\text{H}_2) = \\ &= -1416.86971 + 1/2 \cdot 75.37903 + 3/2 \cdot 918.91282 + 1/2 \cdot 1.12683 = \\ &= -0.24755 \text{ a.e.} = -155.12 \text{ ккал/моль} = -649.9 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Вывод: Молекула CHCl_3 стабильна в стандартных условиях.

2. Свойства связей молекулы CHCl_3 . Уточненная геометрия и порядки связей молекулы CHCl_3 :

Связь, длина (Å) порядок Валентный угол (град.)

C-Cl 1.763 0.971

C-H 1.071 0.880 Cl-C-Cl 111.3

Обычно неэмпирические расчеты в базисе 6-31G(d) позволяют получить геометрию малых молекул, подобных исследуемой (CCl_4 , CHF_3 , CHCl_3), с экспериментальной точностью.

Валентность атомов по Коулсону в молекуле CHCl_3 :

Атом	1 C	2 H	3 Cl
Валентность	3.794	0.846	0.955

Сопоставляя длину связей в молекуле CHCl_3 с их порядком и валентностью атомов, можно сделать вывод: связи в молекуле CHCl_3 ковалентные.

3. Энергетическая диаграмма (рис.) и форма граничных орбиталей (рис., табл.).

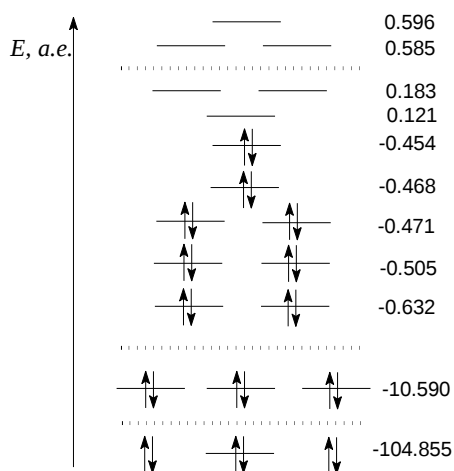
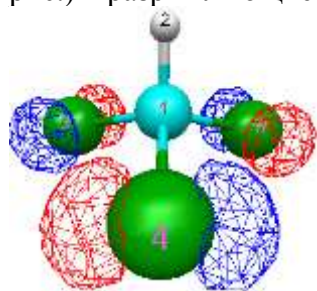
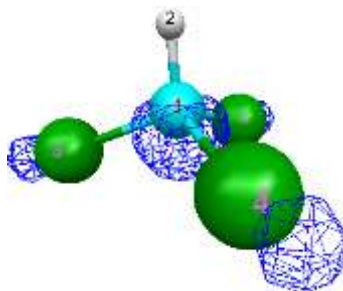


Рис. Энергии МО молекулы трихлорметана

Положительные значения коэффициентов при атомных орбиталях (чаще красные области на рис.) дают связывающие вклады в МО, отрицательные значения (чаще синие области на рис.) – разрыхляющие вклады (табл.).



№29, ВЗМО, -0.454 а.е.



№30, НВМО, +0.121 а.е.

Рис. Граничные орбитали молекулы хлорметана, рассчитанные в базисе 6-31G(d)

Таб. Вклады атомных орбиталей в ВЗМО и НВМО молекулы трихлорметана

		№ 29 (ВЗМО) -0.4536 (связывающая)	№ 30 (НВМО) +0.1209 (разрыхляющая)			№ 29 (ВЗМО) -0.4536	№ 30 (НВМО) +0.1209
1 C	11 S	0.000000	0.159742	37 CL 38	4 S	0.000000	0.009470
2 C	1 S	-0.000001	-0.237201	CL 39	4 S	0.000001	-0.055346
3 C	1 X	-0.000007	0.000002	CL 40	4 X	0.112680	0.075284
4 C	1 Y	-0.000002	0.000014	CL 41	4 Y	-0.128988	0.065768
5 C	1 Z	-0.000001	-0.193708	CL 42	4 Z	-0.000010	0.015595
6 C	1 S	0.000007	-1.836194	CL 43	4 S	-0.000002	0.067474
7 C	1 X	-0.000002	0.000012	CL 44	4 X	-0.295470	-0.195186
8 C	1 Y	-0.000001	0.000032	CL 45	4 Y	0.338231	-0.170515
9 C	1 Z	-0.000005	-0.418618	CL 46	4 Z	0.000026	-0.038056
10 C	1 XX	0.000000	0.007883	CL 47	4 S	0.000000	0.446407
11 C	1 YY	-0.000001	0.007883	CL 48	4 X	-0.166022	-0.449752
12 C	1 ZZ	0.000000	-0.002948	CL 49	4 Y	0.190046	-0.392902
13 C	1 XY	-0.000001	0.000000	CL 50	4 Z	0.000014	-0.113208
14 C	1 XZ	-0.000001	0.000000	CL 51	4 XX	0.002499	-0.028355
15 C	1 YZ	0.000000	0.000002	CL 52	4 YY	-0.002500	-0.014105
16 H	2 S	0.000001	0.008621	CL 53	4 ZZ	-0.000001	0.026439
17 H	2 S	-0.000006	0.237734	CL 54	4 XY	-0.000393	-0.060704
18 CL	3 S	0.000000	0.009471	CL 55	4 XZ	0.002588	-0.010655
19 CL	3 S	-0.000001	-0.055347	CL 56	4 YZ	-0.002963	-0.009307
20 CL	3 X	0.055349	-0.094603	CL 57	5 S	0.000000	0.009470
21 CL	3 Y	0.162083	0.032307	CL 58	5 S	0.000000	-0.055345
22 CL	3 Z	0.000010	0.015594	CL 59	5 X	-0.168058	0.019318
23 CL	3 S	0.000002	0.067475	CL 60	5 Y	-0.033102	-0.098082
24 CL	3 X	-0.145136	0.245274	CL 61	5 Z	-0.000003	0.015579
25 CL	3 Y	-0.425013	-0.083762	CL 62	5 S	0.000000	0.067471
26 CL	3 Z	-0.000027	-0.038051	CL 63	5 X	0.440681	-0.050086
27 CL	3 S	0.000000	0.446422	CL 64	5 Y	0.086800	0.254293
28 CL	3 X	-0.081551	0.565171	CL 65	5 Z	0.000008	-0.038013
29 CL	3 Y	-0.238809	-0.193006	CL 66	5 S	0.000000	0.446401
30 CL	3 Z	-0.000014	-0.113200	CL 67	5 X	0.247614	-0.115415
31 CL	3 XX	-0.001542	-0.063201	CL 68	5 Y	0.048772	0.585951
32 CL	3 YY	0.001542	0.020740	CL 69	5 Z	0.000005	-0.113112
33 CL	3 ZZ	0.000001	0.026440	CL 70	5 XX	-0.000957	0.027859
34 CL	3 XY	-0.002305	0.037471	CL 71	5 YY	0.000957	-0.070322
35 CL	3 XZ	0.001271	0.013386	CL 72	5 ZZ	0.000000	0.026442
36 CL	3 YZ	0.003723	-0.004571	CL 73	5 XY	0.002696	0.023232
				CL 74	5 XZ	-0.003860	-0.002730
				CL	5 YZ	-0.000760	0.013862

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы CHCl_3 . Энергия НВМО молекулы CHCl_3 положительна (+0.1209 а.е.), энергия ВЗМО – отрицательна (-0.4536 а.е.).

Вывод: молекула CHCl_3 является нуклеофилом.

5. Определение жесткости и мягкости молекулы. Разница энергии ВЗМО и энергии более низко лежащих МО невелика:

$$(0.014 \text{ а.е.} = 0.014 \cdot 27.212 = 0.38 \text{ эВ}).$$

Вывод: молекула CHCl_3 является жестким реагентом.

$$\text{Жесткость молекулы } \text{CHCl}_3: \quad h = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2 = (0.454 + 0.121)/2 = 0.287 \text{ а.е.}$$

6. Определение положения реакционных центров. Реакционная способность молекулы CHCl_3 как жесткого реагента определяется зарядами на атомах. Распределение зарядов на атомах по Малликену (по Лёвдину) следующее:

Атом	Cl	C	H
Заряд: по Малликену	+0.034	-0.400	+0.300
по Лёвдину	+0.024	-0.274	+0.203

Максимальный отрицательный заряд на атоме углерода.

Вывод: атом С – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

7. Оценка растворимости. Электрический дипольный момент молекулы CHCl_3 имеет небольшую величину 1.35 D.

Вывод: молекула CHCl_3 растворима преимущественно в слабо полярных растворителях.

Какие из выводов не соответствуют общепринятым положениям о строении и реакционной способности молекулы трихлорметана и почему?

Раздел 5. Методы учета электронной корреляции

1. Тестирование

1. Математический оператор – это...

- а) некоторое числовое множество X ;
- б) фактор, который показывает количество молекул участвующих в реакции;
- в) постоянная величина;
- г) закон, по которому одной функции f ставится в соответствие другая функция.

2. Из принципа неопределенности Гейзенберга следует, что нельзя с определенной точностью одновременно измерить:

- а) координату и импульс; б) координату и время; в) импульс и энергию системы; г) энергию системы и месторасположение; д) *предложите свой вариант*:

3. Волновая функция – это...

- а) величина, полностью описывающая состояние микрообъекта и любой квантовой системы; б) вероятность нахождения частицы в определенный момент времени t в точке пространства с координатами x, y, z ; в) величина, полностью описывающая состояние макрообъекта; г) функция волны.

4. Волновая функция обязана удовлетворять ряду требований:

- а) однозначности и конечности во всем пространстве переменных;
- б) непрерывности, однозначности и конечности во всем пространстве переменных;
- в) должна быть, как минимум дважды дифференцируема и однозначна;
- г) нормированности, непрерывности, однозначности и конечности во всем пространстве переменных.

5. Коммутатором называют:

- а) динамическую переменную;
- б) оператор $\hat{S}$, связывающий два оператора $\hat{A}$ и $\hat{C}$ математическим выражением $\hat{S} = [\hat{A}, \hat{C}] \equiv \hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A} = 0$;
- в) волновую функцию состояния;
- г) оператор $\hat{S}$, связывающий два оператора $\hat{A}$ и $\hat{C}$ математическим выражением $\hat{S} = [\hat{A}, \hat{C}] \equiv \hat{A}\hat{C} + \hat{C}\hat{A} = 0$.

6. Собственной функцией оператора $\hat{A}$ является такая функция f , которая удовлетворяет равенству:

- а) $\hat{A}f = k \cdot f$;
- б) $\hat{A}f - \hat{C}f = 0$;
- в) $\hat{A}f = a$;
- г) (*вписать собственный вариант ответа!*).

7. Самоспряженный оператор – оператор, для которого справедливо соотношение:

- а) $\int f^* \cdot \hat{A} \cdot g d\tau = \int g \cdot (\hat{A} \cdot f^*) d\tau$; б) $\int f^* \cdot \hat{A} \cdot g d\tau = \int f^* \cdot (\hat{A} \cdot g^*) d\tau$;
- в) $\int f^* \cdot \hat{A} \cdot g d\tau = \int g \cdot (\hat{A}^* \cdot f^*) d\tau$; г) $\int f^* \cdot \hat{A} \cdot g d\tau = \hat{A} \int f^* \cdot g d\tau$.

8. Укажите правильный вид оператора полной энергии для одноэлектронного атома:

- а) $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \cdot c}{2 \cdot m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}$; б) $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \Delta - \frac{Z \cdot e^2}{\hat{r}}$;

$$\text{в) } \hat{H} = -\frac{h^2}{2 \cdot m_e} \Delta + \frac{Z^2 \cdot e^2}{\hat{r}};$$

$$\text{г) } \hat{H} = -\frac{h^2}{4 \cdot m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} + H_0.$$

9. Две физические величины могут быть измерены одновременно с любой наперед заданной степенью точности в том случае, если...

- а) общая волновая функция;
- б) их операторы эрмитовы;
- в) их операторы линейны и не зависят от времени;
- г) их операторы коммутируют.

10. Собственные волновые функции φ_n и φ_m оператора $\hat{A}$ (имеющего дискретный спектр собственных значений A_n и A_m) называются ортонормированными, если выполняется условие:

- а) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}$;
- б) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0$;
- в) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 1$;
- г) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau \neq 0$.

11. Выясните, является ли функция $\psi(x, t) = A \cdot \sin kx \cdot e^{-i\omega t}$ решением уравнения Шредингера?

- а) да;
- б) нет;
- в) частично.

12. Определите постоянную A_n для функции $\psi(x, t) = A_n \cdot \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot e^{-iE_0 t/\hbar}$, которая определена в области $0 \leq x \leq L$.

- а) $\sqrt{\sin(n\pi x/L)}$;
- б) $\sqrt{3,14/L}$;
- в) $\sqrt{2/L}$;
- г) $\sqrt{L/2}$.

13. Предположим, что положение электрона можно определить с точностью $0,1 \text{ \AA}$, какова будет при этом неопределенность измерения скорости электрона?

- а) $1,158 \cdot 10^5 \text{ м/с}$;
- б) $0,001158 \text{ м/с}$;
- в) $1,158 \cdot 10^7 \text{ м/с}$;
- г) $0,1158 \text{ м/с}$.

14. Электрон заключен в полииновой молекуле длиной 20 нм . Рассчитайте энергию основного состояния?

- а) $1,506 \cdot 10^{-43} \text{ кДж}$;
- б) $1,506 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$;
- в) $1,506 \cdot 10^{40} \text{ Дж}$;
- г) $1,506 \cdot 10^{19} \text{ кДж}$.

15. Найдите значение главного квантового числа n для электрона, находящегося в ящике длиной $5,0 \text{ \AA}$ и движущегося со скоростью $7,3 \cdot 10^6 \text{ м/с}$?

- а) 3;
- б) 2;
- в) 1;
- г) 4.

16. Найдите значение главного квантового числа n молекулы кислорода, массы $5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, помещенной в ящик длиной $10\,000 \text{ \AA}$ и движущейся со скоростью 460 м/с ?

- а) 2;
- б) 3;
- в) 4;
- г) 1.

17. Песчинка массой $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ кг}$ помещена в потенциальную яму, длина которой $1,0 \text{ мм}$. Определите наименьшую энергию.

- а) $5,488 \cdot 10^{-55} \text{ Дж}$;
- б) $6,626 \cdot 10^{-24} \text{ кДж}$;
- в) $5,488 \cdot 10^{24} \text{ Дж}$;
- г) $6,626 \cdot 10^{-55} \text{ кДж}$.

18. Какова вероятность нахождения частицы в одномерном потенциальном ящике в интервале $L/4$ и $3L/4$, считая, что частица находится на низшем энергетическом уровне? (для упрощения задачи нормировочный множитель опущен)

- а) $0,988L$;
- б) $0,027L$;
- в) $0,750L$;
- г) $0,245L$.

19. Найдите значение главного квантового числа n частицы массой $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$, находящейся в ящике длиной $1,0 \text{ мм}$ и движущейся со скоростью $0,0010 \text{ м/с}$?

- а) 4;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 1.

20. Нулевая энергия гармонического осциллятора составляет:

- а) $\frac{1}{2} h\nu$;
- б) $h\nu$;
- в) $\frac{3n}{2}$;
- г) $n + \frac{1}{2}$.

21. Радиальная составляющая описывает:

- а) поведение волновой функции при колебании системы относительно оси x ;
- б) поведение волновой функции при изменении угла относительно начального положения;
- в) поведение волновой функции при вращении системы вокруг оси z ;
- г) поведение волновой функции в зависимости от расстояния от протона.

22. Можно ли в принципе с помощью *вариационной процедуры* получить точное решение волнового уравнения?

- а) невозможно, потому что пробная волновая функция изначально включает в себя погрешность приближения;
- б) невозможно, так как точное решение можно получить только для одноэлектронной системы;
- в) безусловно, если варьируемые параметры c_i обеспечивают достаточную гибкость пробной волновой функции;
- г) возможно, даже в том случае, если варьируемые параметры c_i не обеспечивают необходимой гибкости.

23. Детерминант Слейтера показывает:

- а) способ размещения электронов по орбиталям;
- б) способ размещения только спаренных электронов по орбиталям;
- в) способ размещения электронов по орбиталям только возбужденного состояния;
- г) способ размещения электронов по орбиталям только для открытых систем.

24. Волновая функция основного состояния атома гелия, выраженная через определитель Слейтера, представлена в виде:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha(1) & \psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \psi_2(r_1)\alpha(1) & \psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix}; & \text{б) } \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha(1) & \psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}; \\ \text{в) } \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \\ \psi_2(r_1)\beta(1) & \psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}; & \text{г) } \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \\ \psi_2(r_1)\alpha(1) & \psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix}. \end{array}$$

25. По методу ССП Хартри пренебрегают:

- а) кинетической энергией электронов;
- б) потенциальной энергией взаимодействия n электронов с ядром;
- в) расстоянием удаленных электронов до ядра;
- г) энергией межэлектронного отталкивания.

26. Полная энергия многоэлектронной системы по методу Хартри-Фока имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } E_n = 2 \sum_i^n H_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}); & \text{б) } E_n = 2 \sum_i^n H_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n (J_{ij} - 2K_{ij}); \\ \text{в) } E_n = \sum_i^n H_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}); & \text{г) } E_n = 2 \sum_i^n H_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n (J_{ij} + K_{ij}). \end{array}$$

27. Квантово-химический расчет потенциала ионизации методом самосогласованного поля производится:

- а) в виде разницы полной хартри-фоковской энергии атома и соответствующего катиона;
- б) в виде полной хартри-фоковской энергии соответствующего катиона;
- в) в виде полной хартри-фоковской энергии атома;
- г) в виде суммы полной хартри-фоковской энергии атома и соответствующего катиона.

28. В минимизации полной энергии системы по уравнению Рутаана участвуют:

- а) незанятые МО;
- б) занятые МО;
- в) только валентные электроны;
- г) электроны внутренней МО.

29. Укажите аналитический вид атомной орбитали Слейтера-Зенера:

$$a) \chi_{nlm} = N_n \cdot r^{n^*-1} \cdot \exp(-\xi \cdot r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi);$$

$$б) \Psi_{nlm} = - \left[\frac{(n-l-1)!}{2n \cdot [(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \cdot \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{l+3/2} \cdot r^l \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \cdot L_{n+l}^{2l+1}(q) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi);$$

$$в) \Psi_{nlm} = N_n \cdot \exp(-\xi \cdot r);$$

$$г) \chi_{nlm} = N_n \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \cdot \left\{ \exp\left(-\xi_1 \cdot \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\xi_2 \cdot \frac{r}{a_0}\right) \right\} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

30. Установите орбитальную экспоненту внешней электронной оболочки атома серы $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4]$:

- а) 10,55; б) 4,150;
в) 5,925; г) 1,817.

31. Определите комбинацию поляризационных базисных наборов:

- а) 6-31G*, STO-3G, 3-21G;
б) 6-31G(d), 3-21G*, 6-311G(3df, 2p);
в) 6-31G**, 3-21G, 6-31+G(d, p);
г) 6-311G(2d, p), STO-4G, 3-21+G.

32. Полуэмпирические методы в отличие от неэмпирических учитывают:

- а) только валентные электроны на атомных орбиталях валентных оболочек;
б) только остовные электроны атомных орбиталей;
в) валентные и невалентные электроны соответствующих атомов;
г) только спаренные валентные электроны атомных орбиталей, что вносит существенное приближение.

33. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля основан на ряде приближений: (возможно несколько вариантов ответа)

- а) пренебрежение двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами;
б) σ -электронным;
в) π -электронным;
г) пренебрежение одно- и двухэлектронными кулоновскими интегралами.

34. Установите определитель для молекулы изобутена C_4H_8 :

$$a) \begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 \\ 1 & y & 1 & 1 \\ 0 & 1 & y & 0 \\ 0 & 1 & 0 & y \end{vmatrix}; \quad б) \begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 \\ 1 & y & 1 & 0 \\ 0 & 1 & y & 0 \\ 0 & 0 & 1 & y \end{vmatrix}; \quad в) \begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 1 \\ 1 & y & 1 & 0 \\ 0 & 1 & y & 1 \\ 1 & 0 & 1 & y \end{vmatrix}; \quad г) \begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 \\ 1 & y & 1 & 1 \\ 0 & 1 & y & 1 \\ 0 & 1 & 1 & y \end{vmatrix}.$$

Перечень вопросов и заданий, выносимых на экзамен / зачёт / дифференцированный зачёт

1. Предпосылки возникновения квантовой механики. Особенности движения микрочастиц. Антисимметризация волновой функции для системы электронов. Представление волновой функции системы электронов в виде определителя.

2. Принцип неопределенности – как один из основных принципов квантовой механики. Физический смысл и простейшие оценки. Примеры решения задач.

3. Основные постулаты квантовой механики. Показатель Кронекера. Понятие и физический смысл волновой функции. Нормированность волновых функций.

4. Операторы физических величин (координат, импульсов, кинетической, потенциальной энергии и др.). Свойства операторов (коммутативный закон, ассоциативный закон, закон сложения, произведения, оператор дифференцирования и др.). Примеры решения задач.

5. Собственные функции и собственные значения операторов. Матричное представление операторов. Свойства самосопряженных операторов. Примеры решения задач.

6. Примеры решения уравнения Шредингера квантовой механикой. Расчет энергии при одномерном и трехмерном движении свободной частицы. Основные условия нахождения частицы в одномерной потенциальной яме, вид волновой функции. Примеры решения задач.

7. Задача о прямоугольном потенциальном барьере, необходимые условия для решения уравнения Шредингера. Вид волновой функции при движении частицы в ограниченном пространстве барьером. Примеры решения задач.

8. Задача о линейном гармоническом осцилляторе. Расчет энергии нулевых колебаний и графики собственных функций гармонического осциллятора. Примеры решения уравнения Шредингера.

9. Стационарное уравнение Шредингера для атома водорода. Причина разделения переменных. Связь между сферическими и декартовыми координатами. Примеры решения задач.

10. Классификация и форма представления волной функции водородоподобных АО. Пространственная структура атомных орбиталей. Зависимость радиальной части волновой функции от расстояния (наличие узловых точек). Вероятность нахождения электрона в пространстве между значениями r и $r + dr$ (радиальная функция распределения). Графическое представление угловых частей. Примеры решения задач.

11. Спектр водородоподобного атома. Формульные соотношения. Уровни энергии. Введение в систему правила отбора.

12. Квантовые числа и их физический смысл. Главное квантовое число и основное понятие об угловых моментах атома. Орбитальное квантовое число. Магнитное квантовое число и понятие о спин электрона. Примеры решения задач.

13. Вариационный подход при отыскании собственных значений и собственных функций для стационарных состояний. Вариационный метод Ритца. Ортогональная и неортогональная схемы расчетов. Примеры решения задач.

14. Варьируемые и не варьируемые линейные параметры. Примеры решения задач.

15. Теория малых возмущений при отыскании собственных значений и собственных функций для стационарных состояний в отсутствие и при наличии вырождения.

16. Приближенные подходы решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем. Сравнительная характеристика вариационного метода и теории возмущения (принципиальные отличия и сходства при решении уравнения Шредингера).

17. Решение проблем, связанных с исследованием многоэлектронных атомов. Разделение электронного и ядерного движений. Адиабатическое приближение. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул. Механическая модель молекул. Поверхность потенциальной энергии (двухатомные, трехатомные молекулы).

18. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока. Пределы применимости метода Хартри-Фока. Уравнения, определяющие одноэлектронные функции. Определитель Слейтера в системе ССП. Примеры реализации метода.

19. Электронные оболочки. Молекулы с закрытыми оболочками. Орбитали Хартри-Фока. Представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей.

20. Вывод полной энергии атома методом Хартри-Фока-Рутаана. Матрицы плотности. Введение в основные, кулоновские и обменные интегралы. Метод Рутаана для закрытых и открытых оболочек. Трудности, возникающие при расчетах.

21. Метод валентных схем. Достоинства и недостатки метода. Описание электронных конфигураций атомов. Расчет молекулы водорода по методу Гейтлера-Лондона. Собственная функция и энергия основного состояния. Энергия молекулы водорода в зависимости от расстояния между ядрами. Методы уточнения расчетов. Распределение электронной плотности методом локализованных электронных пар. Основные положения метода локализованных электронных пар.

22. Введение в систему молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Метод ССП МО ЛКАО и его применимость. Базисные орбитали. Слэтеровские атомные орбитали. Двухэкспонентные слэтеровские орбитали.

23. Гауссовские орбитали. Выбор базисных атомных функций. Базисные наборы.

24. Метод функционала плотности, химические концепции. Основы метода Кона-Шэма для молекул. Основы метода Кара-Парринелло для молекул.

25. Методы учета электронной корреляции. Разложение по конфигурациям. Корреляционная энергия и методы ее расчета.

26. Конфигурационное взаимодействие. Метод многоконфигурационного взаимодействия. Отличительные особенности вычислительных схем.

27. Классификация электронных состояний молекул и молекулярных орбиталей по симметрии. σ - и π -орбитали, π -электронное приближение. Характеристика связывающих и разрыхляющих орбиталей, локализованных молекулярных орбиталей.

28. Основные требования к полуэмпирическим методам. Нулевое дифференциальное перекрывание. Инвариантность полуэмпирических методов. Методы полного (CNDO) и частичного (INDO) пренебрежения дифференциальным перекрыванием.

29. Метод модифицированного пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (MNDO) и его модификации – методы AM1, PM3, PM7. Области применения полуэмпирических методов.

30. Теоретические основы метода Хюккеля. Расширенный метод Хюккеля. Решение задач реакционной способности гомоядерных систем. Решение задач реакционной способности гетероядерных систем. Возможности и ограничения применения метода Хюккеля.

Таблица 9. Примеры оценочных средств с ключами правильных ответов

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
ОПК-1 – Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности				
1	Задание закрытого типа	Размерность определителя Слэтера для молекулы H_2O а) 6 б) 10 в) 8 г) 12	б	1
2		Волновая функция основного состояния атома гелия, выраженная через определитель Слейтера, будет иметь вид: а) $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha(1) & \psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \psi_2(r_1)\alpha(1) & \psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$ б) $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha(1) & \psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}$ в) $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \\ \psi_2(r_1)\beta(1) & \psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}$ г) $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \\ \psi_2(r_1)\alpha(1) & \psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$	б	1
3		Можно ли в принципе с помощью	в	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
		вариационной процедуры получить точное решение волнового уравнения? а) невозможно, потому что пробная волновая функция изначально включает в себя погрешность приближения; б) невозможно, так как точное решение можно получить только для одноэлектронной системы; в) безусловно, если варьируемые параметры c_i обеспечивают достаточную гибкость пробной волновой функции; г) возможно, даже в том случае, если варьируемые параметры c_i не обеспечивают необходимой гибкости.		
4		Радиальная составляющая описывает: а) поведение волновой функции при колебании системы относительно оси x; б) поведение волновой функции при изменении угла относительно начального положения; в) поведение волновой функции при вращении системы вокруг оси z; г) поведение волновой функции в зависимости от расстояния от протона.	г	1
5		Угловая составляющая описывает: а) полную волновую функцию при удалении электрона от ядра; б) поведение волновой функции при изменении угла отклонения в декартовой системе координат; в) в сферических координатах угловую зависимость вероятности нахождения электронов в центральном поле атома; г) поведение волновой функции в зависимости от расстояния от протона.	в	1
6		Сформулируйте определение и физический смысл мультиплетности	Мультиплетность характеризует спин атома или всей молекулы. Данная величина связана с спиновым	5

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
			квантовым числом каждого электрона. Поскольку в молекуле четное количество электронов (электронейтральное состояние), то суммарный спин соответствует нулю, а мультиплетность соответствует синглетному состоянию $M=1$. В случае ионизированного состояния или возбуждения электронов и перехода на p-, d-уровни мультиплетность увеличивается и может соответствовать дублетному, триплетному, квадруплетному и др. состоянию системы.	
7		Составьте систему линейных уравнений для молекулы $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ и опишите, какие параметры включены в описание простого метода Хюккеля	Система МО ЛКАО для молекулы будет иметь следующий вид: $C_1x + C_2 \cdot K + C_3 = 0$ $C_1K + C_2(x + K) + C_3 + C_4 = 0$ $C_2 + C_3x = 0$ $C_2 + C_4x = 0$ В стандартную схему Хюккеля включены следующие параметры: Электронная плотность; заряда, порядковый номер и индекс свободной валентности.	5-8
8		Установите стационарные точки на поверхности функции вида $f(x_1, x_2) = 0.5x_1^2 - 4x_1x_2 + 9x_2^2 + 3x_1 - 14x_2 + 2$. Запишите этапы вычислений.	Найдем первые производные по x_1 и x_2 Далее, решим систему полученных уравнений, выполнив условие минимума функции $\frac{\partial f}{\partial q_i} = 0$ Вычислим элементы матрицы Гессе: $H_{1,2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \end{vmatrix}$ Диагонализируем полученную матрицу Гессе:	5-8

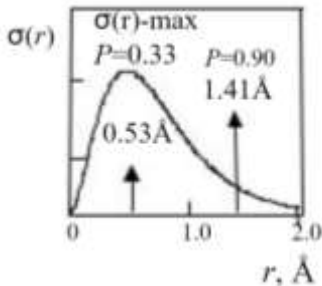
№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
			$\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda \end{vmatrix} = 0$ получим уравнение, из которого находим корни. Получим диагональную матрицу вида: $\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix}.$ Далее, оцениваем полученные диагональные элементы: если диагональные элементы имеют отрицательные знаки, $f'' < 0$, то экстремум представляет собой максимум (глобальный/локальный), а если элементы имеют положительные знаки, $f'' > 0$, то экстремум – минимум (глобальный/локальный) Если $f'' = 0$, то функция в данной точке является точкой перегиба и с точки зрения квантовой химии не имеет большого значения.	
9		Ниже приведен список онлайн открытых электронных ресурсов. Установите какая база данных решает кристаллографические задачи химии и опишите типовой протокол? ChemSpider - http://www.chemspider.com/ Chemical Synthesis - https://www.chemsynthesis.com/ Milk Composition Database - https://mcd.db.ca/ Crystallography Open Database - http://www.crystallography.net/cod/ DrugBank - https://go.drugbank.com/	Crystallography Open Database это коллекция открытого доступа кристаллических структур органических, неорганических, металлоорганических соединений и минералов, кроме биополимеров. Типовой протокол содержит следующую информацию идентификационный номер и кристаллографическую решетку Браве с указанием структурных параметров - координат a,b,c и углов; объем ячейки; соотношение с пространственными группами симметрии Холла; ссылки на литературу. Необходимо отметить, что файл можно загрузить на компьютер и использовать	5-8

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
			его для дальнейших исследований.	
10		Опишите типовой протокол электронной базы данных фармакопейного медицинского направления. DrugBank - https://go.drugbank.com/	База данных DrugBank лекарственных веществ с химической, фармакологической и фармацевтической информацией. Типовой протокол имеет структурные характеристики соединения, физико-химические параметры, спектральные характеристики, лекарственные и пищевые взаимодействия, биомедицинские назначения, целевые последовательности, фармакономику и многое другое. В базе данных можно проводить перекрестную оценку взаимодействия лекарственных препаратов, в случае, если подобные исследования были проведены и имеются данные в базе данных DrugBank.	5-8
11		Существует три главных теории квантовой химии, которые составили научный, физический фундамент современной химии: понятие о _____ электрона как распределённого в пространстве и времени заряда и спина углового момента; принцип Паули, организующий электроны по энергетическим уровням и _____, "рассаживающий" электроны по их собственным орбиталям; волновое _____, основное уравнение квантовой теории	волновой функции спиновым состояниям уравнение Шредингера	5
ОПК-3 – Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники				
1.	Задание закрытого типа	Волновая функция – это... а) величина, полностью описывающая состояние микрообъекта и любой квантовой системы; б) вероятность	а	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
		нахождения частицы в определенный момент времени t в точке пространства с координатами x, y, z ; в) величина, полностью описывающая состояние макрообъекта; г) функция волны.		
2.		Волновая функция обязана удовлетворять ряду требований (несколько вариантов): а) однозначности и конечности во всем пространстве переменных; б) непрерывности, однозначности и конечности во всем пространстве переменных; в) должна быть, как минимум дважды дифференцируема и однозначна; г) нормированности, непрерывности, однозначности и конечности во всем пространстве переменных.	в, г	1
3.		Установите определитель для молекулы изобутена C_4H_8 : а) $\begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 \\ 1 & y & 1 & 1 \\ 0 & 1 & y & 0 \\ 0 & 1 & 0 & y \end{vmatrix}$ б) $\begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 \\ 1 & y & 1 & 0 \\ 0 & 1 & y & 0 \\ 0 & 0 & 1 & y \end{vmatrix}$ в) $\begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 1 \\ 1 & y & 1 & 0 \\ 0 & 1 & y & 1 \\ 1 & 0 & 1 & y \end{vmatrix}$ г) $\begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 \\ 1 & y & 1 & 1 \\ 0 & 1 & y & 1 \\ 0 & 1 & 1 & y \end{vmatrix}$	а	1
4.		Собственные волновые функции φ_n и φ_m являются <u>ортонормированными</u> , если	а	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
		выполняется условие: а) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}$ б) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0$ в) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 1$ г) $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau \neq 0$		
5.		Метод молекулярных орбиталей Хюккеля основан на ряде приближений: а) σ -электронным б) пренебрежение интегралами межэлектронного отталкивания в) π -электронным	б	1
6.	Задание открытого типа	Что описывает радиальная функция в теории строения атома и с какими квантовыми числами связана функция?	Радиальная функция распределения описывает изменения плотности как функции расстояния от выбранной частицы. В теории строения атома это соответствует вероятности нахождения электрона в элементе объема от расстояния до ядра. А поскольку, главное квантовое число определяет разрешенные квантовые значения полной энергии электрона и характеризует размер электронных орбиталей, что является мерой расстояния между электроном и ядром. Таким образом, радиальная функция связана с главным квантовым числом. Радиальная функция также связана с орбитальным квантовым числом поскольку определяет возможные квантовые значения орбитального момента количества движения электрона и связана с кинетической энергией.	5

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
7.		Что описывает функция углового распределения в теории строения атома и с какими квантовыми числами связана функция?	В теории строения атома функция углового распределения определяет пространственную конфигурацию простейших форм орбиталей. Таким образом, это соответствует орбитальному квантовому числу. Угловая функция также связана с магнитным квантовым числом, которое определяет разрешенные направления в пространстве вектора орбитального момента количества движения.	5
8.		Решить задачу и описать этапы вычисления: Вычислите декартовы координаты хлорноватистой кислоты HOCl . Известны радиусы по Полингу (Å) для $\text{H} = 0,3$; $\text{O} = 0,66$, $\text{Cl} = 0,99$.	Пронумеруем атомы и центрируем на координатной сетке. Поскольку молекула укладывается в плоскости xOy , то целесообразно упростить вычислительную модель. Таким образом, связь $\text{O}^1\text{-Cl}^2$ будет вытянута вдоль оси x , а H будет направлен в третью четверть под углом 104° градуса. Что приблизительно соответствует валентному углу в молекуле воды. Для O^1 координаты соответствуют $(0;0;0)$. Для Cl^2 : $x = (R(\text{O}) + R(\text{Cl})) \cdot \cos(0) = (0,66 + 0,99) \cdot 1 = 1,65$ $y = (R(\text{O}) + R(\text{Cl})) \cdot \sin(0) = (0,66 + 0,99) \cdot 0 = 0$ $z = 0.$ Для H^3 : $x = (R(\text{H}) + R(\text{O})) \cdot \cos(180 - 104) = (0,3 + 0,66) \cdot 0,24 = 0,23$ $y = (R(\text{H}) + R(\text{O})) \cdot \sin(76) = (0,3 + 0,66) \cdot 0,97 = 0,93$ $z = 0.$ Следовательно, атомы в молекуле хлорноватистой кислоты имеют следующие декартовы координаты: $\text{O}^1 (0;0;0)$ $\text{Cl}^2 (1,65;0;0)$	5-8

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
9.		Решить задачу и определить вычислительную модель: Электрон заключен в полииновой молекуле длиной 20 нм. Рассчитайте энергию основного состояния?	$H^3 (0,23;0,93;0)$ Движение электрона в полииновой молекуле можно представить в рамках модели движения частицы в прямоугольном ящике с бесконечно высокими стенками. Тогда, энергию электрона в основном состоянии можно вычислить по формуле: $E_1 = (\pi^2 \cdot n^2 \cdot (h/2\pi)^2) / (2 \cdot m_e \cdot a^2)$. Таким образом, $E_1 = ((3,14)^2 \cdot 1^2 \cdot (1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с})) / ((2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) \cdot (20 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2) = 1,503 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$	5-8
10.		Ниже представлен график функции радиального распределения электронной плотности для основного состояния атома водорода. О чем свидетельствует максимум на кривой и значение 1,41Å? 	Функция $\sigma(r)$ имеет максимум при $r = 0,53 \text{ Å}$, что свидетельствует максимальной вероятности нахождения электрона на расстоянии отличном от нуля. Данное расстояние совпадает с радиусом первой орбиты по теории Бора. Однозначно точно указать объем пространства, в котором вероятность нахождения электрона будет равна 1 (100%), невозможно, как невозможно и указать, в какой точке пространства находится электрон в данный момент. Поэтому указывается объем пространства, в пределах которого вероятность нахождения электрона составляет величину 0,9 (90%). Такая область пространства называется орбиталью электрона, в отличие от орбиты в классической теории. Для основного состояния атома водорода радиус орбитали составляет 1,41Å.	5-8

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
11.		Установите стационарные точки на поверхности функции вида $f(x_1, x_2) = 0.5x_1^2 - 4x_1x_2 + 9x_2^2 + 3x_1 - 14x_2 + 2$. Запишите этапы вычислений.	Найдем первые производные по x_1 и x_2 Далее, решим систему полученных уравнений, выполнив условие минимума функции $\frac{\partial f}{\partial q_i} = 0$ Вычислим элементы матрицы Гессе: $H_{1,2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \end{vmatrix}$ Диагонализируем полученную матрицу Гессе: $\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ получим уравнение, из которого находим корни. Получим диагональную матрицу вида: $\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix}.$ Далее, оцениваем полученные диагональные элементы: если диагональные элементы имеют отрицательные знаки, $f'' < 0$, то экстремум представляет собой максимум (глобальный/локальный), а если элементы имеют положительные знаки, $f'' > 0$, то экстремум – минимум (глобальный/локальный) Если $f'' = 0$, то функция в данной точке является точкой перегиба и с точки зрения квантовой химии не имеет большого значения.	5-8
12.		Мерой химической активности молекул является: 1. разность между энергиями граничных молекулярных орбиталей 2. волновая функция атомных и молекулярных орбиталей	1 состояние микрообъекта	3-5

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
		3. расстояние между атомами взаимодействующих молекул 4. энергия основного состояния квантовой системы Заполните недостающие строки по смыслу: Волновая функция – это величина, полностью описывающая _____ и любой квантовой системы.		
13.		Заполните недостающие строки по смыслу: В данном методе, полная _____ молекулы строится из _____ волновых функций, описывающих поведение отдельных электронов _____, создаваемом _____ остальными электронами и всеми атомными ядрами. Установите, о каком методе идет речь: а) метод самосогласованного поля б) метод молекулярных орбиталей в) метод валентных связей г) метод теории возмущений	волновая функция в усредненном поле а	3-5

Полный комплект оценочных материалов по дисциплине (модулю) (фонд оценочных средств) хранится в электронном виде на кафедре, утверждающей рабочую программу дисциплины (модуля).

7.4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

Методические материалы составляют систему текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины, закрепляют виды и формы текущего контроля, сроки проведения, а также виды промежуточной аттестации по дисциплине, ее сроки и формы проведения. В системе контроля указывается процедура оценивания результатов обучения по данной дисциплине при использовании бально-рейтинговой системы, показывается механизм получения оценки, основные положения БАРС, указывается система бонусов и штрафов, примерный набор дополнительных показателей.

Преподаватель, реализующий дисциплину, в зависимости от уровня подготовленности обучающихся может использовать иные формы, методы контроля и оценочные средства, исходя из конкретной ситуации.

Таблица 10. Технологическая карта рейтинговых баллов по дисциплине (модулю)

№	Контролируемые мероприятия	Количество мероприятий/баллы	Максимальное кол-во баллов	Срок представления
Основной блок				
1	Выполнение практических заданий			По расписанию
1.1	Выполнение заданий для самоподготовки	5 балла за блок	5	По расписанию
2	Зачетные единицы			По расписанию
2.1	Контрольные задания по разделам (1 к.р.)	1 балл за выполненное теор. задание (2 вопроса); 4 балла за выполненный расчет (2 задачи)	10	По расписанию
2.2	Работа за ПК (1,2,3,4)	10	40	По расписанию
2.3	Итоговое тестирование	0,5 баллов за правильный ответ	10	По расписанию
Промежуточный контроль			65	
3	Экзамен	35 баллов	35	По расписанию
ИТОГО			100	ЭКЗАМЕН

Таблица 11. Система штрафов (для одного занятия)

Показатели	Балл
Опоздание (более двух раз)	-2
Не готов(а) к практической части лабораторных занятий	-3
Нарушение учебной дисциплины	-2
Пропуск лекций без уважительной причины (за одно занятие)	-3
Пропуск лабораторного занятия без уважительной причины (за одно занятие)	-3
Нарушение правил техники безопасности	-2

Таблица 12. Шкала перевода рейтинговых баллов в итоговую оценку за семестр по дисциплине (модулю)

Сумма баллов	Оценка по 4-балльной шкале	
90–100	5 (отлично)	Зачтено
85–89	4 (хорошо)	
75–84		
70–74		
65–69	3 (удовлетворительно)	
60–64		
Ниже 60	2 (неудовлетворительно)	Не зачтено

При реализации дисциплины (модуля) в зависимости от уровня подготовленности обучающихся могут быть использованы иные формы, методы контроля и оценочные средства, исходя из конкретной ситуации.

8. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

8.1. Основная литература

1. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. пособ. для студентов вузов ... по химическим специальностям. - М.: Академия, 2008. - 384 с.
2. Золотарева Н.В. Основы квантовой механики в вопросах и задачах. Модельные примеры квантовой химии: Учебно-методическое пособие. – Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2020. – 58 с.
3. Боженко К.В. Основы квантовой химии: конспект лекций / К.В. Боженко. – М.: РУДН, 2010. – 124 с. ISBN 978-5-209-03510-7. Интернет-ресурс: <http://www.studentlibrary.ru>
4. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. - 5-е изд. - Москва : Лаборатория знаний, 2021. - 522 с. Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". (Учебник для высшей школы) - ISBN 978-5-93208-518-9. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785932085189.html>
5. Майер И., Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул [Электронный ресурс] / И. Майер; пер. с англ.- 2-е изд. (эл.). - М. : БИНОМ, 2014. - 384 с. Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996323135.html>

8.2. Дополнительная литература

1. Громова Е.Ю. Строение атома. Химическая связь [Электронный ресурс]: учебное пособие / Громова Е. Ю. - Казань: Издательство КНИТУ, 2017. - 108 с. Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788222769.html>.
2. Горбунов, Д. Е. Практические занятия по квантовой химии : учеб. пособие / Д. Е. Горбунов, Н. П. Грицан, В. Г. Киселев. - Новосибирск : РИЦ НГУ, 2022. - 40 с. - ISBN 978-5-4437-1335-9. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785443713359.html>
3. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И.Г. Каплан - М.: Лаборатория знаний, 2017. - 397 с. - Текст: электронный // ЭБС "Консультант студента": [сайт]. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015031.html>

8.3. Интернет-ресурсы, необходимые для освоения дисциплины

1. Электронная библиотека «Астраханский государственный университет» собственной генерации на платформе ЭБС «Электронный Читальный зал – БиблиоТех» <https://biblio.asu.edu.ru> Учётная запись образовательного портала АГУ
2. Электронно-библиотечная система BOOK.ru <https://book.ru>
3. Электронно-библиотечная система (ЭБС) ООО «Политехресурс» «Консультант студента». Многопрофильный образовательный ресурс «Консультант студента» является электронной библиотечной системой, предоставляющей доступ через Интернет к учебной литературе и дополнительным материалам, приобретённым на основании прямых договоров с правообладателями. Каталог содержит более 15 000 наименований изданий. www.studentlibrary.ru Регистрация с компьютеров АГУ

9. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Материально-техническое обеспечение учебной дисциплины включает в себя лекционную аудиторию, оснащенную проекционным оборудованием, экраном, ЭВМ с презентационным ПО и компьютерный класс для проведения практических и семинарских работ. В учебном процессе для освоения дисциплины используются следующие технические средства – компьютерное, мультимедийное оборудование для проведения практических занятий.

10. ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ) ПРИ ОБУЧЕНИИ ИНВАЛИДОВ И ЛИЦ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ

Рабочая программа дисциплины (модуля) при необходимости может быть адаптирована для обучения (в том числе с применением дистанционных образовательных технологий) лиц с ограниченными возможностями здоровья, инвалидов. Для этого требуется заявление обучающихся, являющихся лицами с ограниченными возможностями здоровья, инвалидами, или их законных представителей и рекомендации психолого-медико-педагогической комиссии. При обучении лиц с ограниченными возможностями здоровья учитываются их индивидуальные психофизические особенности. Обучение инвалидов осуществляется также в соответствии с индивидуальной программой реабилитации инвалида (при наличии).

Для лиц с нарушением слуха возможно предоставление учебной информации в визуальной форме (краткий конспект лекций; тексты заданий, напечатанные увеличенным шрифтом), на аудиторных занятиях допускается присутствие ассистента, а также сурдопереводчиков и тифлосурдопереводчиков. Текущий контроль успеваемости осуществляется в письменной форме: обучающийся письменно отвечает на вопросы, письменно выполняет практические задания. Доклад (реферат) также может быть представлен в письменной форме, при этом требования к содержанию остаются теми же, а требования к качеству изложения материала (понятность, качество речи, взаимодействие с аудиторией и т. д.) заменяются на соответствующие требования, предъявляемые к письменным работам (качество оформления текста и списка литературы, грамотность, наличие иллюстрационных материалов и т. д.). Промежуточная аттестация для лиц с нарушениями слуха проводится в письменной форме, при этом используются общие критерии оценивания. При необходимости время подготовки к ответу может быть увеличено.

Для лиц с нарушением зрения допускается аудиальное предоставление информации, а также использование на аудиторных занятиях звукозаписывающих устройств (диктофонов и т. д.). Допускается присутствие на занятиях ассистента (помощника), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь. Текущий контроль успеваемости осуществляется в устной форме. При проведении промежуточной аттестации для лиц с нарушением зрения тестирование может быть заменено на устное собеседование по вопросам.

Для лиц с ограниченными возможностями здоровья, имеющих нарушения опорно-двигательного аппарата, на аудиторных занятиях, а также при проведении процедур текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации могут быть предоставлены необходимые технические средства (персональный компьютер, ноутбук или другой гаджет); допускается присутствие ассистента (ассистентов), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь (занять рабочее место, передвигаться по аудитории, прочитать задание, оформить ответ, общаться с преподавателем).