

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

образовательная программа направления 020100.62 Химия
цикл дисциплины направления, курсы по выбору

Цели и задачи изучения дисциплины

Цель дисциплины - изучение студентами основ квантовой механики в приложении к решению химических задач, а также теоретических и расчетных методов квантовой химии. Основное внимание уделяется не математическому аппарату, а расшифровке физического смысла понятий квантовой механики и квантовой химии и практическому овладению расчетными методами квантовой химии.

Задачи дисциплины:

- сформировать у студентов понимание языка квантовой химии и специфической терминологии;
- научить студентов основам квантовой механики в приложении к решению химических задач;
- помочь студентам овладеть теоретическими и расчетными методами квантовой химии.

Студенты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

– **знать:**

роль квантовой химии как теоретического фундамента современной химии, владеть основами расчетных методов квантовой химии.

- о квантовой химии как разделе физической химии и ее роли в современной химии;
- о возможностях применения основ квантовой механики к решению химических задач;
- о границах применимости законов и теорий квантовой механики и квантовой химии;
- о принципах использования теоретических и расчетных методов квантовой химии для решения практических задач.

– **уметь:**

- продемонстрировать связь фундаментальных экспериментов с теорией квантовой механики с помощью известных математических методов;
- решать задачи по данной дисциплине.

– **быть способным:**

- использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области квантовой химии
- в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей;
- использовать полученные навыки работы для решения профессиональных и социальных задач.

6 семестр, зачет

Всего 100 часов, аудиторных 50 часов

Краткое содержание

ВВЕДЕНИЕ. Предмет квантовой механики и квантовой химии. Основные этапы развития квантовой теории. Главные тенденции в развитии квантовой химии как основного теоретического

фундамента современной химической науки. Перспективы ее развития и применения при решении химических задач.

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ, МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ТОЧНО РЕШАЕМЫЕ ЗАДАЧИ. Математический аппарат квантовой механики. Основные постулаты квантовой механики. Волновые функции, их основные свойства. Операторы, собственные функции и собственные значения. Волновая механика Шредингера и матричная механика Гейзенберга. Соотношение неопределенностей. Обозначение интегралов по Дираку. Операторы координат, импульсов, кинетической и потенциальной энергии. Оператор Гамильтона.

Принцип суперпозиции состояний. Вероятностная трактовка квантовой механики. Полная ортонормированная система волновых функций.

Стационарное уравнение Шредингера, его аналогия с уравнениями классической механики. Зависящее от времени уравнение Шредингера.

Решение уравнения Шредингера для задачи о движении свободной частицы и задачи о движении частицы в потенциальном ящике.

Квантово-механическая задача о жестком ротаторе. Волновая функция и энергия жесткого ротатора. Сферические гармоники, угловая зависимость волновых функций.

Атом водорода, вид волновой функции. Физический смысл квантовых чисел. Зависимость радиальной составляющей волновой функции от расстояния между ядром и электроном при различных квантовых числах. Атомная система единиц.

ТЕМА 2. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ.

Многоэлектронные атомы. Трудности решения квантово-механической задачи для системы многих электронов. Одноэлектронное приближение. Орбитали слейтеровского и гауссова типа. Правила Слейтера для вычисления констант экранирования. Основные базисные наборы АО: минимальный, дабл-дзета, поляризационный, дополненный диффузными функциями. Приближение независимых электронов. Приближение самосогласованного поля (ССП).

Вариационный принцип, решение вариационной задачи для атома гелия в базисе слейтеровских функций.

Теория возмущений, приближение нулевого и первого порядка. Энергия атома гелия в рамках теории возмущений.

Угловые моменты в многоэлектронных атомах (орбитальный, спиновый, полный). Приближение Рассела-Саундерса и правило Клечковского. Атомные термы в нулевом и первом приближении схемы Рассела-Саундерса. Правила Хунда. Приближение jj -связи.

Принцип Паули. Принцип тождественности микрочастиц. Симметричные и антисимметричные волновые функции. Фермионы и бозоны.

Метод конфигурационного взаимодействия (КВ), использование принципа Паули при построении волновых функций в методе КВ.

Математическая формулировка одноэлектронного приближения. Метод СПП Хартри-Фока в приближении КВ. Операторы Фока, кулоновский, обменный, их собственные значения. Теорема Купманса.

ТЕМА 3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ. Молекулярное уравнение Шредингера и общая классификация подходов к его решению. Приближение МО ЛКАО. Пренебрежение неэлектростатическим взаимодействием. Приближение Борна-Оппенгеймера и адиабатическое приближение. Понятие о вибронных взаимодействиях.

Молекулярный ион водорода, решение вариационной задачи. Секулярное (вековое) уравнение. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Теорема Гельмана-Фейнмана.

Молекула водорода. Решение задачи методами МО и ВС (Гайтлера-Лондона). Метод ВС Полинга-Слейтера, концепции гибридизации и резонанса в терминах квантовой механики.

Гомоядерные двухатомные молекулы, вычисление энергии их МО с помощью вариационного принципа. Молекулярные квантовые числа.

ТЕМА 4. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ, ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ. КАЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ. Неэмпирические (ab initio) методы в квантовой химии. Уравнения Рутаана. Одно- и многоконfigurационный метод ССП Хартри-Фока-Рутаана (ССП ХФР). Ограниченный и неограниченный метод ССП ХФР. Метод полуэлектрона. Основные этапы решения задачи в методах ab initio. Комплекс программ неэмпирических расчетов GAUSSIAN. Составление задания для расчетов простейших молекул. Проблема выбора базиса АО. Оптимизация геометрии. Анализ заселенностей АО и порядков связей по Малликену. Преимущества и недостатки неэмпирических методов.

Полуэмпирические методы ССП ХФР. Основные приближения полуэмпирических методов. Приближения валентных электронов, нулевого дифференциального перекрывания, расчет одно- и двухэлектронных интегралов. Метод CNDO. Метод INDO, расчет возбужденных состояний молекул. Методы MINDO, их модификации. Метод MNDO, приближение нулевого двухатомного дифференциального перекрывания. Методы AM1 и PM3. Возможности применения и сравнительный анализ различных полуэмпирических методов. Расчет физических характеристик молекул с помощью методов ab initio и полуэмпирических методов.

π -Электронное приближение. Основные различия между эмпирическими и полуэмпирическими расчетными методами. Простой метод Хюккеля (МОХ) и применение его для расчета π -электронных систем (этилен, бутадиен, акролеин, формальдегид, триметиленметан). Индексы реакционной способности молекул. Расчет циклических полиенов C_nH_n в МОХ. Критика МОХ. Расширенный метод Хюккеля, области его применения.