

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Квантовая химия»

04.03.01 Химия

Направленность (профиль):
Органическая и медицинская химия

Ставрополь
2026

Введение

ИСТОРИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

1. Появление квантовой химии (докомпьютерный период)

Квантовая химия зародилась примерно в середине 20-х годов XX столетия. Ее становление шло параллельно с развитием квантовой механики, служащей фундаментом для перспективной молодой науки. Весьма любопытным является тот факт, что основные приемы и методы квантовой химии, реализуемые в алгоритмах таких современных программ, как GAMESS или Gaussian, были разработаны за очень короткий промежуток времени - около 10 лет. Столь резкий взлет объясняется уникальным стечением следующих обстоятельств. Во-первых, нуждался в интерпретации накопленный к тому моменту огромный экспериментальный материал: почему молекула водорода состоит из двух атомов, почему молекула воды треугольной формы, а все три атома диоксида углерода лежат на одной прямой, почему одни вещества проводники, а другие изоляторы (в частности, одна из аллотропных модификаций углерода - графит). Тогда не существовало единой теории, способной объяснить столь широкий круг химических явлений. Во-вторых, в сотрудничестве с физикой химия стала превращаться в точную науку, перенимая ее математический аппарат.

Кратко перечислим основные достижения в данной области.

Начало исследованиям положила работа Вернера Гейзенберга 1926 года. Ученый провел квантовомеханический расчет атома гелия, показав возможность его существования в двух различных состояниях и объяснив, что отличие двух систем термов для пара- и ортогелия связано с тем, что паратермы соответствуют симметричным, а ортотермы - антисимметричным решениям волнового уравнения. Таким образом, им было введено понятие "квантовомеханического резонанса".

В 1927 году Вальтер Гейтлер и Фриц Лондон приступили к разработке

квантовомеханической теории химической связи. Уже первые приближенные расчеты молекулы водорода показали:

1. ковалентную (парноэлектронную двухцентровую) связь образуют два электрона с антипараллельными спинами, то есть пребывание двух электронов с антипараллельными спинами в поле двух ядер энергетически выгоднее, чем нахождение электрона в поле своего ядра;

2. при возникновении ковалентной связи происходит увеличение электронной плотности между взаимодействующими атомами (приблизительно на 15-20 %), что приводит к уменьшению энергии системы и ее стабилизации;

3. ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов (критерий наибольшего перекрывания).

В 1928 году Лайнус Карл Полинг предложил теорию резонанса, а также выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Теория резонанса была основана на принципах квантовой механики, а также на работе Джилберта Ньютона Льюиса 1916 года, который теоретически доказал, что формирование химических связей сопровождается образованием общей пары электронов между атомами в молекуле. Теория резонанса очень точно описывала молекулы, обладающие простыми химическими связями (связями, образованными одной парой электронов), но совершенно не подходила для моделирования поведения молекул с более сложной структурой. Данная теория рассматривает обобществление электронов атомами как локализованную связь, при которой каждый атом сохраняет свою основную электронную конфигурацию. Поэтому взаимное отталкивание электронов в молекулах с кратными связями невозможно описать с ее точки зрения, поскольку в данном случае обобществленные электроны занимают значительно больший объем.

Работы В. Гейзенберга (расчет атома гелия), а также В. Гейтлера и Ф. Лондона (расчет молекулы водорода) послужили основой квантовой теории многоэлектронных систем. В период с 1928 по 1931 год, опираясь на их труды, а также данные Румера, Л. К. Полинг совместно с Джоном Кларком Слейтером

разработал качественную химическую теорию - метод электронных пар (более известный как метод валентных связей). Основная идея этого метода заключается в предположении, что при образовании молекулы атомы в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию (электроны внутренних оболочек), а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов внешних оболочек в результате спаривания спинов. Также им было введено новое количественное понятие электроотрицательности в 1932 году. Его работы были отмечены рядом наград, в том числе первым присуждением медали Джилберта Ньютона Льюиса в 1951 году и Нобелевской премией в 1954 году.

Примерно в это же время Дуглас Рэйнер Хартри, развивая теорию многоэлектронных структур, предложил метод самосогласованного поля (1927 год) и применил его для расчета атомов и атомных спектров. В названном методе состояние отдельной частицы сложной системы (кристалла, раствора, молекулы и т. п.) определяется усредненным полем, создаваемым всеми остальными частицами и зависящим от состояния каждой частицы. Тем самым состояние системы согласуется с состояниями ее частей (атомов, ионов, электронов), с чем и связано название метода. В 1930 году Владимир Александрович Фок развил метод Хартри, используя для многоэлектронной волновой функции представление в виде слейтеровского детерминанта (в соответствии с принципом Паули учитывалась перестановочная симметрия волновых функций электронов). Выход за рамки метода самосогласованного поля обычно связывают с использованием так называемого метода конфигурационного взаимодействия.

Метод конфигурационного взаимодействия был разработан Дж. К. Слейтером в конце 20-х годов как логическое продолжение метода самосогласованного поля, который имеет существенный недостаток - им не учитывается коррелированное движение электронов. Игнорирование этого эффекта приводит к ситуации, когда вероятность нахождения двух электронов в одной области пространства не равна нулю, что невозможно в

действительности. Среднее расстояние между электронами, таким образом, занижается, а это, в свою очередь, приводит к увеличению энергии межэлектронного отталкивания.

Учет электронной корреляции в методе конфигурационного взаимодействия достигается представлением полной волновой функции в виде линейной комбинации (суперпозиции) конечного числа слейтеровских детерминантов, отвечающих различным электронным конфигурациям. Здесь под определителями Слейтера следует понимать различные способы размещения электронов по всем орбиталям. То есть, в сущности, каждый отдельно взятый детерминант передает особенности волновой функции молекулы лишь в той мере, в какой кулоновское взаимодействие всех электронов можно приближенно рассматривать как взаимодействие электрона с усредненным полем (взаимная согласованность движения электронов не описывается одним конфигурационным состоянием). В заключение следует отметить, что метод позволяет описать систему в основном и возбужденном электронных состояниях.

В этот же период был разработан один из основополагающих методов квантовой химии - метод молекулярных орбиталей. Его творцы: Фридрих Хунд, Роберт Сэндерсон Малликен, Джон Эдвард Леннард-Джонс и Эрнст Арманд Артур Йозеф Хюккель.

В опубликованных на тот момент Эрвином Шрёдингером, Максом Борном и Вернером Гейзенбергом подробных математических выкладках по квантовой химии содержались формулы, которые можно было использовать для описания поведения электронов в атомах. Тем не менее, электронная структура молекул поддавалась анализу с очень большим трудом, и в 1927 году Р. С. Малликен, работая с Ф. Хундом в Гёттингенском университете в Германии, предположил, что атомы соединяются в молекулы в процессе, называемом образованием химических связей, таким образом, что их внешние электроны ассоциируются с молекулой в целом. Следовательно, внешние электроны молекулы, которые определяют многие из ее важных свойств,

находятся на молекулярных орбиталях, а не на орбиталях отдельных атомов. Р. С. Малликен доказал, что молекулярные орбитали могут быть описаны с помощью точных математических формул, благодаря чему можно до значительных деталей предсказать физические и химические свойства вещества. В 1966 году Р. С. Малликену была присуждена Нобелевская премия по химии “за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей”. “Метод молекулярных орбиталей означает совершенно новое понимание природы химических связей, - сказала Инга Фишер-Джалмар в своем вступительном слове от имени Шведской королевской академии наук. - Существовавшие ранее идеи исходили из представления, что образование химических связей зависит от полного взаимодействия между атомами. Метод молекулярных орбиталей, напротив, опираясь, на положения квантовой механики, отталкивается от взаимодействия между всеми атомными ядрами и всеми электронами молекулы. Этот метод внес чрезвычайно важный вклад в понимание нами качественного аспекта образования химических связей и электронной структуры молекул”.

Помимо Нобелевской премии, Р. С. Малликен был награжден Американским химическим обществом медалью Джилберта Ньютона Льюиса (1960), медалью Теодора Уильяма Ричардса (1960), наградой Петера Дебая по физической химии (1963) и медалью Уилларда Гиббса (1965). Он был членом американской Национальной академии наук, Американской ассоциации содействия развитию науки и Американской академии наук и искусств, а также иностранным членом Лондонского королевского общества. Малликену были присуждены почетные степени Колумбийского, Маркеттского, Кембриджского и Стокгольмского университетов.

Также нельзя не упомянуть о заслугах его коллеги Ф. Хунде, который сформулировал эмпирические правила, регулирующие порядок заполнения атомных орбиталей электронами. Ввёл в 1931 году представления о p - и σ -электронах и о p - и σ -связях в молекулах. Исследовал закономерности

взаимодействия угловых моментов в двухатомных структурах.

Дальнейшее развитие метода молекулярных орбиталей прослеживается в работах Дж. Э. Леннарда-Джонса, который положил начало широкому применению названного метода как линейной комбинации атомных орбиталей к расчетам органических соединений с сопряженными связями (1937 год) и к системам с σ -связями (1949 год), а также развивал квантово-химические методы применительно к неорганическим соединениям.

Наряду с Дж. Э. Леннардом-Джонсом Э. Хюккель занимался адаптацией метода молекулярных орбиталей к непределённым в частности ароматическим соединениям: построил квантовую теорию двойных связей (1930 год), а, начиная с 1930 года, опубликовал серию работ, в которых предложил объяснение устойчивости ароматических соединений в рамках этого метода (правило Хюккеля). Согласно этому правилу, плоские моноциклические сопряжённые системы с числом π -электронов $4n+2$ будут ароматическими, тогда как такие же системы с числом электронов $4n$ будут неароматическими. Правило Хюккеля применимо как к заряженным, так и к нейтральным системам. Правило Хюккеля позволяет предсказать, будет моноциклическая система ароматической или нет.

Еще одной жемчужиной квантовой химии стала теория кристаллического поля, предложенная немецким ученым Хансом Альбрехтом Бете в 1929 году (его работы были посвящены спектроскопии ионов) и разрабатывавшаяся в последующие годы американским ученым Джоном Хасбруком Ван Флеком. Своё применение в химии она получила в 1950-е годы как теория поля лигандов благодаря исследованиям английского учёного Л. Оргела и датских учёных К. Йоргенсена и К. Бальхаузена. Согласно теории кристаллического поля, связь между ядром комплекса и лигандами ионная или ион-дипольная. При этом комплексообразователь рассматривается с детальным учетом его электронной структуры, а лиганды - как бесструктурные заряженные точки, создающие электростатическое поле. Теория поля лигандов, как было сказано, являет собой продолжение теории кристаллического поля. В ней

электростатическое взаимодействие дополнено идеей перекрывания орбиталей. Следует отметить, что обе теории не применимы для систем, в которых перекрывание существенно.

Но никто из перечисленных выше ученых не использовал название “квантовая химия” - впервые оно появилось в качестве заглавия монографии великого немецкого (позднее советского) ученого Ганса Густавовича Гельмана.

Одна из наиболее существенных трудностей при рассмотрении химических объектов с точки зрения квантовой механики заключается в том, что решения уравнения Шредингера являют собой весьма замысловатую форму (точнее, форму интегральную). С учетом того, что самыми прогрессивными на тот момент вычислительными средствами были арифмометры (именно поэтому настоящий раздел носит такое название), не трудно представить какой сложной задачей было получение адекватного решения: в ходе приближенных вычислений неизбежно накапливались погрешности, соизмеримые с искомой величиной, и работа теряла всякий смысл. Ганс Гельман заметил, что некоторые измеряемые тепловые характеристики реакции имеют интегральную форму. Подобные интегралы встречаются в выражениях, характеризующих спектральные характеристики атомов и молекул. То есть для интересующих нас интегралов можно составить уравнения, в которые входят параметры, взятые из эксперимента. Таким образом, без преувеличения можно сказать, что Ганс Гельман первым разработал полуэмпирический метод решения квантово-химических задач.

Еще одной из многочисленных заслуг ученого является оценка влияния так называемого “остова” (внутренних электронов атома) на энергию системы посредством особой потенциальной функции. Гельман показал, что химические свойства атома определяются соотношением чисел внешних и внутренних электронов в нем. До него “остов” вовсе не принимали во внимание.

Также Гельман ввел понятие “валентного состояния”, в которое переходят атомы при сближении, чем поставил теорию химических реакций на количественную основу.

Гельманом была раскрыта роль принципа Паули во взаимодействии атомов: именно этим запретом обусловлена сила отталкивания, возникающая при перекрывании оболочек взаимодействующих атомов.

Главным вкладом исследователя в квантовую химию (помимо монографии) нужно признать теорему, носящую его (и Фейнмана) имя.

Квантовая механика позволяет вычислить полную энергию молекул как функцию длин связей, а также валентных и диэдральных углов. Вторая производная энергии по внутренней координате дает кривизну (выпуклость или вогнутость поверхности потенциальной энергии) и силовые постоянные. Теорема Гельмана-Фейнмана позволяет вычислить эти параметры. Теорема представляет еще и философский интерес, поскольку через нее вводится понятие силы в квантовую механику, и, тем самым, восстанавливается связь между классическими и квантовыми величинами.

2. Развитие квантовой химии (компьютерная эра)

Деление истории квантовой химии на два периода выбрано не случайно. Так вышло, что вторая мировая война, унесшая миллионы человеческих жизней и обратившая в руины города Европы, обернулась мощным стимулом для развития естественных наук и техники. Это в первую очередь касается ЭВМ. Несмотря на то, что компьютеры конца 40-х начала 50-х годов были очень громоздкими и медленными (по “электронной мощности” современный сотовый телефон превосходит все вычислительные средства, вместе взятые на начало 50-х годов), у них была одна замечательная особенность (как впрочем, и у современных компьютеров): они могли производить однотипные операции с массивами числовых данных в объемах, немыслимых для человека. Это качество как нельзя лучше подходило для реализации численных (приближенных) расчетов.

Уже на тот момент в квантовой химии стали выделяться две тенденции: полуэмпирические методы и *ab initio* методы.

Полуэмпирические методы, являясь противоположностью методов *ab*

initio, включают в себя параметры, полученные экспериментальным путем (например, из спектроскопии или при определении потенциала ионизации из различных электронных состояний). Это до некоторой степени роднит их с методами молекулярной механики (следует отметить, что последние не являются квантово-химическими методами).

При знакомстве с этой группой методов как само собой разумеющееся, возникают такие вопросы: что заменяют эмпирические параметры? насколько быстрее полуэмпирические методы по сравнению с *ab initio*. Чтобы ответить на них, обратимся к структуре расчета. Примерно 70% всего времени тратится на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия. С увеличением размеров системы число таких интегралов растет экспоненциально. Соответственно растет время и стоимость расчетов. В рассматриваемой группе методов это преодолевается путем замены некоторых интегралов постоянными величинами (или даже их обнулением).

Из вышесказанного можно сделать вывод: качество полуэмпирических методов можно оценить по двум критериям. Во-первых, по тому, какое количество интегралов параметризуется. Во-вторых, по уровню достоверности экспериментальных данных, которые используются в параметризации.

Наконец, следует отметить, что существуют так называемые всевалентные методы, способные описывать широкий круг соединений, в противовес например, методу Хюккеля, применимому исключительно для описания молекул с сопряженной π -системой электронов.

Развитие полуэмпирических методов происходило в течение 40 лет (примерно с 1950 по 1990 год). Одной из первых появилась работа Парра (1952 год). Она была посвящена методу нулевого дифференциального перекрытия - NDO (Neglect of Differential Overlap). Метод основан на том, что многие интегралы кулоновского отталкивания почти равны нулю. Интегралы перекрытия атомных орбиталей и вовсе обнуляются. Основные интегралы (они характеризуют энергию электрона в поле голых ядер) рассматривают как варьируемые параметры. Как итог, приближение NDO превращает громоздкие

четырёхцентровые интегралы (они характеризуют атомные орбитали, принадлежащие нескольким атомам) в двухцентровые, что значительно снижает ресурсоемкость процесса.

Упомянутый выше метод был реализован по-разному. Так в 1965 году Джоном Поплом было предложено полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием - CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap). Опуская подробности реализации данного подхода, отметим, что он неплохо проявляет себя в расчете электронного распределения и электронных спектров химических соединений. Необходимо отметить, что данное приближение морально устарело и в настоящее время не используется. Последний метод был усовершенствован сокращением числа параметризуемых интегралов. Данный подход получил название частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием - INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap). Преимуществом приближения является возможность описания систем с открытыми оболочками. Недостаток - принципиальная невозможность восстановления профиля поверхности потенциальной энергии, и, как следствие, неосуществимость описания механизма реакции. Несколько позже этот недостаток преодолел Майкл Джеймс Стюарт Дьюар.

В конце 70-х годов появляются работы по методам, основанным на пренебрежении двухатомным дифференциальным перекрыванием - NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Этот подход реализован М. Дж. С. Дьюаром в 1977 году в методе MNDO и в 1985 году в методе AM1. Позднее (в 1989 году) Дж. Стюарт незначительно улучшил метод AM1, повысив качество параметризации (использовался набор соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами). Его приближение получило название PM3.

В заключение следует отметить, что полуэмпирические методы позволили в свое время продвинуться в исследовании механизмов химических реакций. С появлением достаточно мощных компьютеров они стали мощным инструментом в исследовании таких систем, как фрагменты ДНК и белка.

В переводе с латинского *ab initio* означает “из первых принципов”.

Действительно, к данной группе относятся методы, в соответствии с которыми вычисление проводится исключительно на теоретической базе, то есть без введения в расчетную схему каких-либо параметров, полученных экспериментальным путем. При расчете все величины имеют конкретный физический смысл. Такими методами являются: метод Хартри-Фока-Рутаана, разнообразные вариации конфигурационного взаимодействия, методы теории возмущения, а также метод объединенных кластеров. К преимуществу данного подхода следует отнести приемлемую точность расчета, относительную универсальность. Недостатком же является ресурсоемкость процедуры, поэтому группа *ab initio* методов стала применяться химиками позднее методов полуэмпирических (точнее, они находили применение, но лишь к простейшим системам, не намного превосходившим по сложности молекулу водорода).

По причинам, упомянутым ранее, данная группа расчетных схем долгое время была в забвении. Одним из первых реализован метод Хартри-Фока-Рутаана ("Новые разработки в теории молекулярных орбиталей", 1951 год). Затем двумя годами позже он был доработан Джоном Поплом и Р. К. Несбетом (их работа посвящена радикалам). Хотя этим методом не учитывается коррелированное движение электронов, он явился отправной точкой для так называемых пост-хартри-фоковских методов (методов учета электронной корреляции).

Одной из первых пост-хартри-фоковских схем была теория возмущения Меллера-Плессе. Сама теория возмущения применялась и раньше физиками и математиками, однако к задачам квантовой химии она была адаптирована в 1934 году (в форме концепции), реализована позднее метода Хартри-Фока-Рутаана. Суть подхода заключается в том, что система делится на две части. Первая, упрощенная, точно решается, тогда как вторая рассматривается в виде возмущения первой. Существенным достоинством данной теории является то, что поправки к полной энергии системы, вычисленные в приближении хартри-фока, находятся неитерационным способом, то есть отсутствует необходимость многократного повторения большого объема расчетов для достижения

самосогласованного решения. Дальнейшее развитие теории продолжалось на протяжении второй половины XX-го века и шло в направлении более полного учета корреляционной энергии. Так основные работы по теории возмущения второго порядка (MPPT2), учитывающей 60 - 90 % корреляционной энергии, относятся к 70-м годам.

Другой способ учета электронной корреляции является собой теория объединенных кластеров. Если методы теории возмущения заключаются в добавлении к основному хартри-фоковскому решению однократных, двукратных и трехкратных возбуждений, то метод теории объединенных кластеров основан на включении всех поправок данного типа вплоть до бесконечных порядков теории. Теория совершенствовалась с 70-го по 90-й годы. Некоторые разновидности методов теории объединенных кластеров в состоянии учесть до 99 % энергии электронной корреляции при разумных вычислительных затратах. Наиболее известный из разработчиков данного подхода - Джон Попл.

Третьим и одним из самых поздних подходов является конфигурационное взаимодействие. Его принцип был рассмотрен в предыдущем разделе. Метод “обрел жизнь” в 80-е годы и развивался вплоть до 2000-го года в трудах Джона Попла, Р. Зигера и Р. Кришнана (одна из первых работ - “Методы вариационного конфигурационного взаимодействия - сравнение с теорией возмущения”, 1977 год). Изначальным недостатком приближения было отсутствие размерной согласованности (совокупная энергия двух молекул, разделенных очень большим расстоянием, не равна сумме энергий этих же молекул, рассчитанных по отдельности) и размерной протяженности (рост погрешности расчета с увеличением числа частиц, входящих в систему). Первый изъян был устранен в 1987 году в работах упомянутых выше ученых добавлением квадратичных членов более высокого порядка (поправки Девидсона). К сожалению, второй недочет для данной группы методов устранен не был [исключение составляет метод полного конфигурационного взаимодействия (FullCI)].

Завершая описание *ab initio* методов, следует отметить, что в своих наиболее совершенных (и затратных) формах выражения для волновой функции описанных выше трех пост-хартри-фоковских приближений практически совпадают.

До последнего момента рассматривались методики решения уравнения Шредингера, но ничего не говорилось о форме волновой функции. Волновую функцию было принято рассматривать в качестве линейной комбинации достаточно простых функций (например, функции Гаусса), называемой базисом или базисным набором. Каждая функция характеризуется некоторым числом подгоночных коэффициентов, обеспечивающих гибкость базиса. В соответствии с вариационным принципом, чем больше базисных функций, тем более точные решения могут быть получены. Но не стоит забывать о временных затратах: чем больше базисных функций (чем более гибкий базисный набор), тем больше времени потребуется для решения уравнения Шредингера.

Одним из первых появился минимальный базисный набор. Он был разработан под началом Р. Ф. Стюарта и Джона Попла в 1969 году. В данном базисе осуществляется представление атомных орбиталей слетеровского типа в виде комбинации гауссовых функций. Наиболее популярным в свое время был минимальный базисный набор STO-3G. Данный базис достаточно экономичен, но обладает одним существенным недостатком - он очень жесткий, не способен подстраивать свой размер в зависимости от окружения атома, и характеризуется практически сферическим распределением заряда. В свете последнего погрешность расчета закономерно увеличивается с усложнением электронной структуры.

Более совершенными являются валентно-расщепленные базисные наборы. Они представляют атомную орбиталь в виде двух валентных функций одинаковой симметрии. Одна из них является более сжатой, а другая - диффузной. Наиболее распространенными базисами этого типа являются 3-21G и 6-31G. Валентно-расщепленные базисные наборы были описаны в Работе Дж.

С. Бинкли, Джона Попла и В. Дж. Гера 1980 года “Базисные наборы малого валентного расщепления для элементов второго периода”.

Дальнейшим усовершенствованием базисных наборов было введение поляризационных базисных функций. Причиной этого послужил недостаток, присущий предыдущей группе базисов и заключающийся в том, что центр тяжести отрицательного заряда совпадает с ядром атома, но это не всегда так.

Среди поляризационных базисных наборов получил распространение 6-31G(d).

Описанные выше базисные наборы хорошо моделируют электронейтральные системы, то есть молекулы, у которых электроны прочно удерживаются ядрами. В анионах же электрон очень слабо связан с ядром, что проявляется в значительном удалении электронной плотности от него. По этой причине в базисный набор включают диффузные функции s- и p-типа с малыми значениями экспоненциальных коэффициентов, что обуславливает большой размер и удаленность этих функций от ядра. Такие функции обозначают символом “+”. В качестве примера можно привести базисный набор, включающий как поляризационные, так и диффузные функции - 6-31+G(d).

Методы теории функционала плотности

Каждый из описанных ранее подходов был ориентирован либо на скорость (полуэмпирические методы), либо на точность (ab initio методы) расчетов. Во многом благодаря развитию химии высокомолекулярных соединений и биохимии объект вычислений - молекула - неуклонно рос в размерах, а методов, способных моделировать большие молекулярные структуры с высокой точностью не было. Нужны были нестандартные решения, делающие задачу выполнимой не за счет совершенствования собственно вычислительной процедуры, а за счет радикального упрощения самой математической модели.

Такое положение дел, разумеется, не устраивало исследователей, и в 60-е годы начались работы по изучению электронной плотности (до этого момента использование данной характеристики для описания квантовой системы было

скорее интуитивным). Но почему электронная плотность столь привлекательна? Во-первых, она физически определена и измеряема в отличие от волновой функции, не имеющей физического смысла. Во-вторых, получение полной волновой функции электронов - задача, соответствующая $3n$ -измерениям (или даже $4n$, если принимать во внимание спин), где n -полное число электронов, тогда как электронная плотность есть функция от трех координат независимо от числа электронов в молекуле. Здесь основная сложность заключается в том, существует ли взаимосвязь между электронной плотностью и энергией, и какова форма зависимости, если она существует?

Все началось с работ П. Хоэнберга и В. Кона, которые доказали теорему о свойствах электронной плотности ("Негомогенный электронный газ", 1964 год). Согласно теореме энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности и энергия минимальна, если она (электронная плотность) является точной для основного состояния (функционал - соответствие числового ряда функции, которая, в свою очередь сопоставлена другому числовому ряду). Следует отметить, что теорема, являя строгое доказательство связи полной энергии с электронной плотностью, не дает никакого правила в построении этого же функционала (о его формах речь пойдет чуть позже).

Методы теории функционала плотности стали использоваться после внедрения в расчетную схему орбиталей, предложенных У. Коном и Л. Дж. Шамом в 1965 году (работа называлась "Самосогласованные уравнения, включающие обменные и корреляционные эффекты"). Основная идея теории состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части, первая вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов, вторая представляет собой поправку. Таким образом, описание молекулярной системы практически полностью соответствует хартри-фоковскому (что, несомненно, следует отнести к достоинству). Но не стоит забывать, что данные орбитали сконструированы лишь так, чтобы давать наилучшее описание электронной

плотности, и имеют мало общего с хартри-фоковскими орбиталями.

Спустя некоторое время (конец 70-х годов) было разработано приближение локальной плотности - простейшая форма теории. Это приближение основывается на том, в каждой точке молекулы с характерной для нее электронной плотностью свойства те же, что и в однородном электронном газе с той же плотностью. Общим случаем локальной плотности является приближение локальной спиновой плотности (LSDA - Local Spin Density Approximation). Точность методов, основанных на LSDA, сопоставима с методами Хартри-Фока.

Другим более совершенным является приближение градиентной коррекции (GGA - Generalized Gradient Approximation). В данном случае корреляционный и обменный потенциалы, образующие функционал, связаны не только с электронной плотностью, но и с первой и второй производной от нее. Вначале было предложено несколько функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA (например, обменная поправка Бекке, 1988 год). Практически в то же время был предложен ряд функционалов с градиентной коррекцией в чистом виде. Один из наиболее удачных функционалов данной группы был предложен К. Ли, В. Янгом и Р. Г. Паром (LYP, 1988 год).

Третью и наиболее совершенную форму являет группа гибридных методов. Они вобрали в себя лучшее из приближений локальной плотности и градиентной коррекции и получили широкое распространение благодаря феноменально низким временным затратам в сочетании с точностью, которая сопоставима с точностью лучших *ab initio* методов (MP4(SDQ), QCISD и CCSD).

В заключение хотелось бы отметить, что методы теории функционала плотности позволили получить ряд электрофизических характеристик (дипольные моменты молекул и внешние электростатические поля), прогнозы спектров в диапазоне от далекой ИК-области до УФ, изучение путей химических реакций с высокой степенью точности. Столь впечатляющие результаты не остались без внимания шведской академии наук, и в 1998 году

Нобелевскую премию разделили Джон Попл “за развитие вычислительных методов в квантовой химии” и Уолтер Кон “за развитие теории функционала плотности”.

Лабораторная работа № 1

СОЗДАНИЕ, РЕДАКТИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ В ПРОГРАММНОЙ СРЕДЕ HYPERCHEM

Цель и содержание работы. Ознакомиться с интерфейсом программного пакета HyperChem. Изучить средства для создания и редактирования двумерных и трёхмерных моделей молекул, научиться определять их геометрические параметры.

Методика и порядок выполнения работы

Основным способом создания молекулярных структур в HyperChem является отрисовка их из простейших элементов или редактирование заготовок из базы данных непосредственно в окне визуализации. Порядок создания новой трехмерной модели следующий. Сначала в поле визуализации из атомов, составляющих скелет молекулы (углерод, кислород, азот и т. д.), создается двумерная модель. При этом можно не слишком заботиться о геометрической форме молекулы, длинах связей и валентных углах. Главное, чтобы была воспроизведена правильная топологическая структура. Затем при помощи пункта Add H & Model Build (Добавить H и построить модель) пункта главного меню Build (Построение) осуществляется преобразование данной структуры в трехмерную. В процессе преобразования программа автоматически добавляет к скелету нужное количество атомов водорода и устанавливает общепринятые в химии значения длин связей и валентных углов между атомами.

Панель управления HyperChem содержит несколько клавиш, используемых для создания и редактирования модели:



их назначение мы разберем попутно. При нажатии каждой клавиши курсор приобретает вид обозначенного на ней символа,

напоминая пользователю, таким образом, о том, в режиме какой функции он в данный момент находится.

Для создания атомов и связей молекулы служит клавиша  (Draw). Чтобы создать новый атом, нажмите эту клавишу и щелкните мышью в любом месте поля визуализации. Возникший в данной точке кружочек будет символизировать положение нового атома. По умолчанию рабочим атомом в программе установлен углерод. Для того чтобы изменить тип атома, необходимо дважды щелкнуть на кнопке Draw, после чего откроется периодическая таблица элементов с кнопками для выбора атомов (рис. 1).

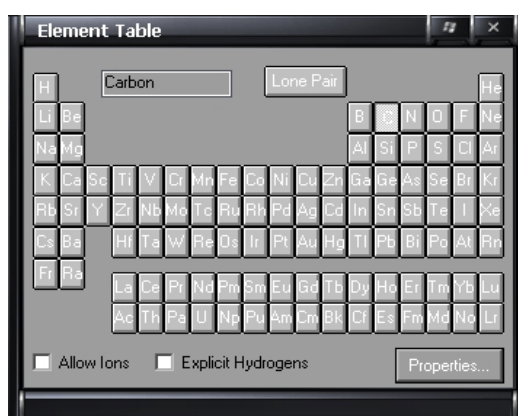


Рисунок 1

При помощи кнопки Properties (Свойства) для выбранного атома можно открыть справочное окно, в котором собрана полезная информация о соответствующем элементе.

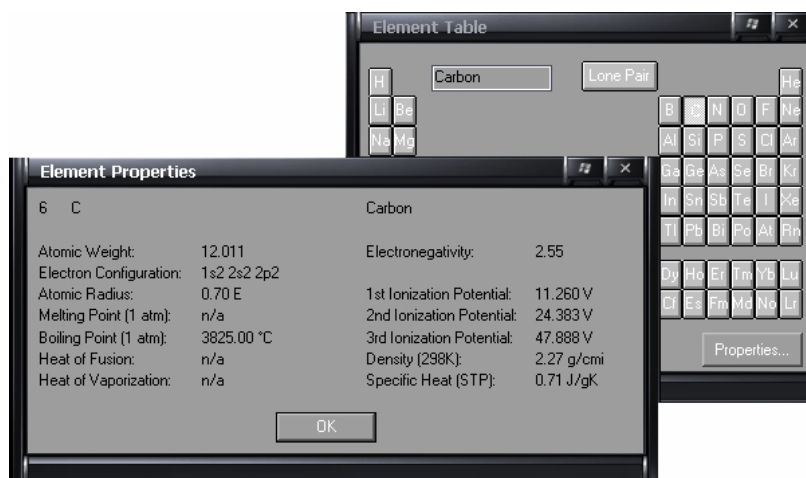


Рисунок 2

Для того чтобы создать связь, необходимо провести линию с нажатой

левой клавишей мыши. Щелчок левой клавишей мыши на уже созданной связи увеличивает ее порядок (делает связь двойной, тройной); щелчок правой клавишей уменьшает порядок связи.

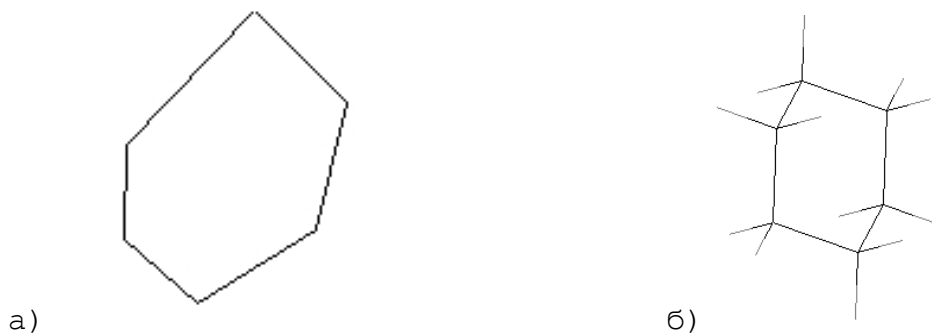


Рисунок 3

Выберем в качестве рабочего атома углерод и создадим для примера модель молекулы циклогексана. Создание цепочки связей производится проведением нескольких последовательных линий в нужном направлении. Неудачно созданные связи или атомы удаляются щелчком правой клавиши мыши. В результате получается структура наподобие той, что изображена на рисунке 3 (а).

Если при этом у вас возникли нежелательные варианты, которые следовало бы удалить, выделите их используя кнопку  (Select). То, какие элементы модели при каждом щелчке мыши будут выделяться (Atom, Molecule, Residue), можно определить в главном меню Select (Выбор). Выбранные элементы помечаются зеленым цветом. Удаление выделенных объектов производится клавишей Delete с клавиатуры компьютера.

Для нормализации созданной структуры и преобразования её в трехмерную модель выберите пункт Add H & Model Build (Добавить H и построить модель) пункта главного меню Build. Модель автоматически преобразуется в окне визуализации в следующий вид (рис. 3б). Вид представления молекулы на экране можно изменить путем установки нужной опции в пункте Display\Rendering (Отображение\Визуализация).

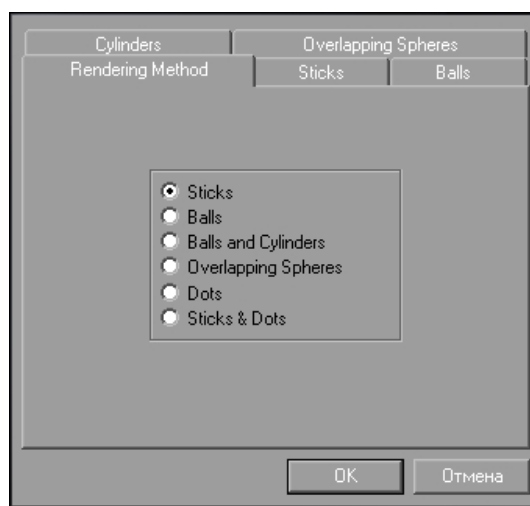


Рисунок 4 – Вид диалогового окна Display\Rendering.

Здесь существует богатый выбор настроек, позволяющий брать форму представления модели, в наибольшей мере отвечающую задачам анализа. Среди возможных методов отображения молекул; sticks (Стержни), Balls (Шары), Balls&Cylinders (Шары и цилиндры), Overlapping Spheres (Перекрывающиеся сферы)» Dots (Точки) и Sticks&Dots (Стержни и точки). Каждый из этих методов отображения по-своему хорош и имеет также ряд дополнительных настроек во вкладках.

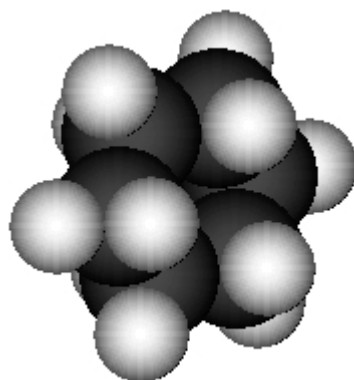
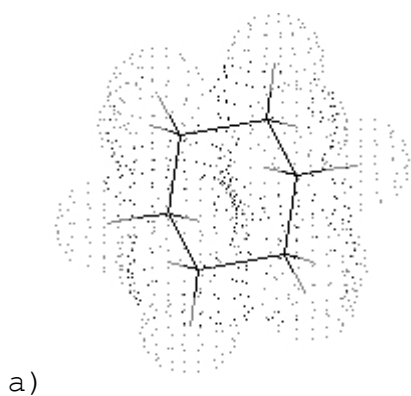


Рисунок 5 - Варианты представления трёхмерной модели циклогексана в

HyperChem: а) Balls (Шары); б) Sticks&Dots (Стержни и точки).

Для подробного изучения трехмерной модели используются кнопки вращения и перемещения:

 Rotate out-of-plane (Внеплоскостное вращение). Вращать можно как всю молекулу, так и ее отдельные элементы относительно выделенных;

 Rotate in-plane (Вращение в одной плоскости). Если предварительно выделить определенный атом или связь, то вращение будет осуществляться относительно их;

 Translate (Перемещать). Позволяет перемещать молекулу по плоскости экрана;

 Z-Translate (Z-Перемещать). Позволяет перемещать молекулу по оси Z, которая располагается перпендикулярно плоскости экрана;

 Zoom (масштаб). Изменение масштаба изображения в окне визуализации производится с помощью кнопки. Более точно масштаб изображения можно задать в пункте главного меню Edit\Zoom.

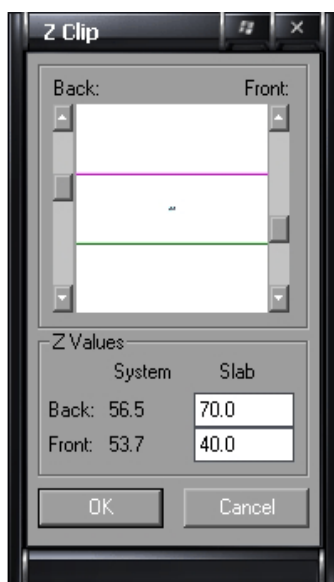


Рисунок 6

Иногда возникает необходимость отобразить на экране не всю молекулу, а только некоторый участок, расположенный между двумя параллельными плоскостями. В HyperChem для этой цели имеется средство, называемое Z Clipping (Нарезка по оси Z). При его использовании видимым остается только

«ломтик» молекулярной структуры, расположенный между двумя заданными плоскостями, перпендикулярными осп Z. По умолчанию вырезающие плоскости расположены впереди и сзади молекулярной структуры, так, что на экране она отображается полностью. Кнопка  (Z-clipping planes) позволяет создать сечение молекулы двумя секущимися плоскостями, перпендикулярными оси Z. Для того чтобы определить расположение секущихся плоскостей, дважды щелкните на данной кнопке. В открывшемся окне Z Clip видно расположение молекулярной структуры между двумя линиями, указывающими расположение секущихся плоскостей. Передвигая ползунки слева и справа от окна, можно настроить их расположение таким образом, чтобы плоскости вырезали нужный участок молекулы (рис. 6).

Измерение физических характеристик молекулярных структур осуществляется с использованием различных техник выделения. Путём выделения различных частей молекулы вы можете измерять длины связей и углы, а также отображать характеристики атома, такие как заряды и X,Y,Z координаты. Проиллюстрируем процесс измерения геометрических параметров модели на примере.

Выберите инструмент рисования (Drawing tool). Необходимо убедиться, что базовым элементом является углерод. Для этого дважды щелкните левой кнопкой мыши по кнопке Drawing tool: откроется диалоговое окно таблицы элементов. Выберите углерод, если он еще до сих пор не выбран, а затем закройте диалоговое окно. Для того чтобы пронумеровать атомы, необходимо выбрать пункт Labels в меню Display. Откроется диалоговое окно Labels (Метки). Выберите Number (Номер) как метку атомов и нажмите ОК. Этот шаг упрощает дальнейший процесс рисования 2D-структуры.

Нарисуйте молекулярную структуру, согласно рисунку 7.

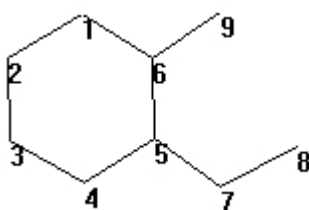


Рисунок 7.

Для того чтобы сделать кольцо ароматическим, дважды кликните по кольцу. Кольцо отображается с пунктирными линиями. Изменим тип атома 8 с углерода на азот, а тип атома 9 с углерода на кислород. Откройте диалоговое окно таблицы элементов и установите базовый элемент на азот. Щелкните по атому номер 8 для того, чтобы изменить его на азот. Теперь установите базовый элемент на кислород. Щелкните по атому номер 9 и измените его на кислород. Чтобы расставить метки-символы для атомов, выберите пункт Labels в меню Display; появится диалоговое окно Labels (Метки). Выберите Symbol (Символ) в качестве атомной метки, а затем нажмите ОК.

Преобразуем рисунок в 3D-структуру. Перед началом этой операции необходимо проверить, чтобы пункт Explicit Hydrogens в меню Build не был выбран. Дважды щелкните по кнопке Selection tool. Вместо того чтобы выбрать пункт Add H & Model Build в меню Build, вы можете вызвать молекулярный построитель двойным щелчком на Selection tool. Структура будет выглядеть следующим образом (рис 8).

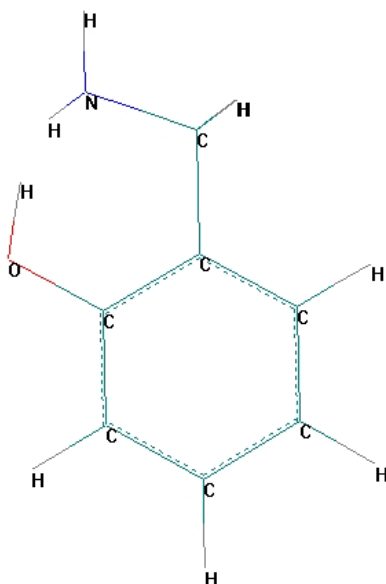


Рисунок 8.

Ваша структура может быть ориентирована как-либо иначе, в зависимости от того, как были позиционированы исходные атомы. Иногда молекулярный построитель переориентирует молекулярную структуру. Молекула строится с некоторым набором параметров по умолчанию. Измерением этих параметров

мы и займемся.

Атомные характеристики.

Чтобы получить информацию по характеристикам атомов, прежде всего проверьте в меню Select, чтобы пункт Atoms был выбран, а Multiple Selections – нет. Нажмите кнопку  Selection tool (Инструмент выделения). Выберите атом кислорода. Выбранный атом подсвечивается, и характеристики атома появляются в строке состояния (рис. 9).

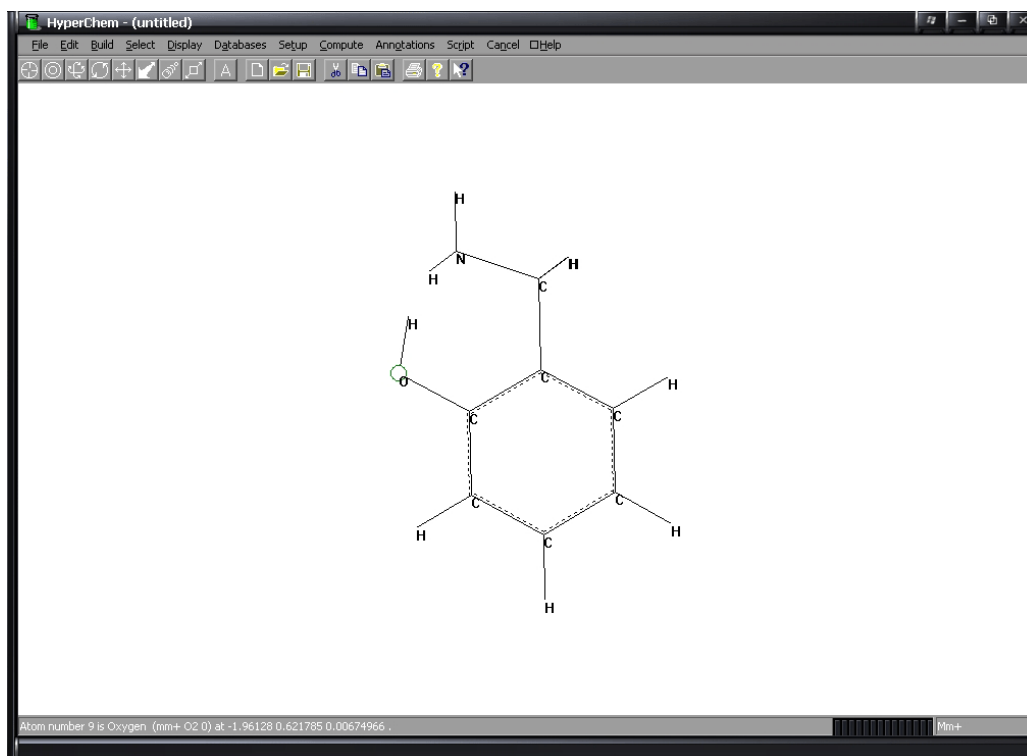


Рисунок 9

Строка состояния отображает атомный номер, тип атома, заряд для силового поля MM+ молекулярной механики. Также отображаются X,Y,Z координаты атома. Пункты меню Build, такие как Set Atom Type, Set Charge, Constrain Geometry, становятся активными. Это даёт вам возможность определить пользовательские параметры атома для молекулярного строителя. Для отмены выделения щёлкните правой кнопкой мыши в свободном поле рабочего стола. Выберите другие атомы и сравните их характеристики с показанными в строке состояния.

Измерение длин связей.

Если вы выберете связь, а не атом, то в строке состояния будет

отображена информация по этой связи. HyperChem имеет библиотеку стандартных длин связей между атомами определенного типа и гибридизации. Если соответствующей длины связи нет в библиотеке, программа для молекулярного построения использует среднее от ковалентных радиусов двух атомов. Чтобы измерить длину связи, щелкните по углерод-кислородной связи. Связь будет подсвечиваться, а ее длина будет отображена в строке состояния. Откройте меню Build. Когда вы выбрали связь, пункт Constrain Bond Length становится доступным. Это позволяет вам изменить длину связи, определив, таким образом, пользовательскую длину связи для молекулярного строителя. Для того чтобы изменить расстояние между атомами выделенной связи, откройте пункт меню Edit. При выделенной связи в нем становится доступным пункт Set Bond Length (Установить длину связи). При выборе его открывается поле ввода (рис. 10 а), в котором отображена текущая длина связи. Изменив ее значение и нажав кнопку ОК, вы получите новое значение расстояния между атомами выделенной связи.



Рисунок 10

Измерение валентных и двугранных углов.

Для того чтобы измерить валентный угол между тремя смежными атомами, удерживая левую кнопку мыши, проведите указатель мыши между двумя атомами, которые соединены с общим третьим атомом. Например, удерживая нажатой левую кнопку мыши, соедините связанные с кислородом атомы углерода и водорода. Обратите внимание на встроенный эффект «притяжения» курсора к ближайшему к нему атому. Выделенный угол будет подсвечен, и его величина появится в строке состояния. Валентные углы, устанавливаемые по умолчанию молекулярным строителем, базируются на гибридизации и могут быть тетрагональными (109°), тригональными (120°) и

линейными (180°). Обратите внимание на то, что, когда вы выбрали валентный угол, пункт Constrain Bond Angle в меню Build стал активным, что позволяет установить новое пользовательское значение валентного угла. Для изменения значения валентного угла между выделенными тремя атомами выберите пункт Set Bond Angle в пункте меню Edit. В открывшемся поле ввода (рис. 10 б) установите новое значение угла в градусах.

Выделение и редактирование двугранного угла производится аналогичным образом. В этом случае необходимо провести указателем мыши с нажатой левой кнопкой между ближайшими четырьмя атомами. Для выделенного двугранного угла в статусной строке будет отображено его текущее значение. Изменить его можно, выбрав пункт Set Bond Torsion, который при выделенном угле становится доступным.

Для измерения расстояний и углов между валентно не связанными атомами включите пункт Multiple Selection в пункте меню Select. В этом случае при последовательном выделении нескольких атомов предыдущее выделение не будет отменяться. Для отмены выделения атома щёлкните на нём правой кнопкой мыши. Если выделить два валентно не связанных атома, то в статусной строке автоматически будет отображено расстояние между ними. При выделении трёх валентно не связанных атомов в статусной строке будет отображено значение угла, которых они образуют (Improper angle). При выделении четырёх валентно не связанных атомов статусная строка будет отображать значение двугранного угла между ними (Improper torsion angle).

Многовариантное задание

Постройте модель соединения, согласно вашего варианта (табл. 1).
Определите и укажите в таблице 2:

- 1) номер каждого неводородного атома и его координаты;
- 2) расстояния между атомом с первым номером и неводородными атомами с другими номерами;
- 3) длины связей между атомами в группах;
- 4) величины валентных углов в группах.

Таблица 1 – Варианты заданий.

Вариант	Соединение
1	3-метилциклогексанкарбоновая кислота
2	3-фтор-3-бутен-2-ол
3	2-хлорбензойная кислота
4	фенилацетат
5	3-метилбутаннитрил
6	2-нитро-4-хлор-толуол
7	2-бром-4-гидроксипентановая кислота
8	2-амино-4-гидроксипентановая кислота
9	3-хлорциклопентанкарбоновая кислота
10	1,4-динитро-1-фенил-2-бутен
11	3-амино-4-хлор-фенол
12	3-гидрокси-2-метилбензальдегид
13	3-бром-4-хлор-гептан-2-аль
14	бензоат натрия

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP). Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, рисунок модели соединения (фон белый, выставить нумерацию) с подписью, таблицу 2.

Таблица 2 – Геометрические параметры модели

№ атома в соедине- нии	Координат ы атома			Расстояние между атомом №1 и атомом с соответствующим номером, Å	Длина хим. связи в группе		Величина валентного угла в группе	
	x	y	z		A-B	Å	A-B-C	Град.
1				-				
2								
...								

Контрольные вопросы

1. Дайте определение компьютерной химии.
2. Что такое молекулярный граф?
3. Какого рода задачи может решать компьютерная химия?
4. Перечислите возможности программной среды HYPERCHEM.
5. Опишите панель управления в HYPERCHEM.
6. Какова последовательность действий при построении модели?

Лабораторная работа № 2

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Цель и содержание работы. Приобрести общие представления о методе молекулярной механики. Выработать практические навыки по оптимизации молекулярных моделей данным методом в среде HyperChem.

Теоретическое обоснование

Оптимизацией геометрической структуры молекулярной системы называется поиск координат атомов, при которых система имеет наименьшее значение энергии.

Метод молекулярной механики рассматривает молекулярные системы в рамках классической физики (механики и электростатики). Уравнение Шрёдингера не применяется, а атомы и молекулы рассматриваются как точечные массы, находящиеся в электростатическом поле, которое возникает в результате взаимодействия положительных ядер с электронами и друг с другом. В результате потенциальная энергия молекулы представляется в виде суммы энергии валентных (растяжение химических связей, изгиба валентных углов, внутреннего вращения) и невалентных взаимодействий (электростатических, дисперсионных и др.).

Вклад в общую энергию системы тех или иных взаимодействий может варьироваться применением различных расчётных функций (потенциалов) и поправок. Кроме того, параметры потенциалов (константы функций) вычисляются либо на основании экспериментальных данных

(спектроскопических, термодинамических), либо в результате неэмпирических квантовохимических расчётов. Таким образом, под методом молекулярной механики понимается несколько физико-математических моделей называемых силовыми полями.

В программе HyperChem пользователь может выбрать для расчета один из следующих типов силовых полей: MM+, AMBER, BIO+, OPLS. Выбор типа силового поля производится в форме Molecular Mechanics Force Field (рис.1), открывающейся при выборе опции Molecular Mechanics пункта меню Setup. Кнопка Options позволяет осуществить настройку некоторых общих параметров для каждого типа силового поля: способ вычисления электростатических взаимодействий, радиусы обрезания потенциалов ван-дер-ваальсовских взаимодействий и др.

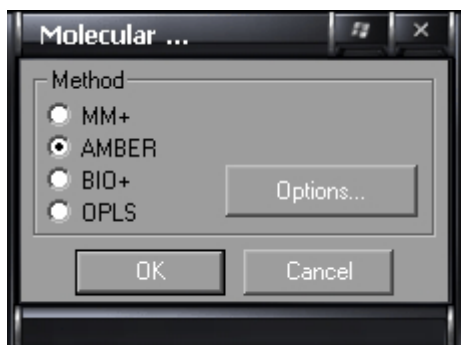


Рисунок 1 – Вид формы для выбора силового поля молекулярной механики в программе HyperChem.

MM+. Данное силовое поле является базовым силовым полем молекулярной механики в программе HyperChem. Для электростатических взаимодействий в силовом поле используется подход, основанный на дипольных моментах связей, а не на взаимодействиях заряд-заряд.

AMBER. Данное силовое поле было создано для расчета белков и нуклеиновых кислот. Первая версия его использовала принцип объединенных атомов (группа $-CH_2-$ рассматривалась как один атом), в последующем была создана полноатомная модификация. В программе HyperChem пользователь имеет возможность переключения между различными модификациями данного

силового поля, которое осуществляется при помощи формы Select Amber Parameter Set (рис.2), открывающейся при выборе пункта Select Parameter Set пункта меню Setup.

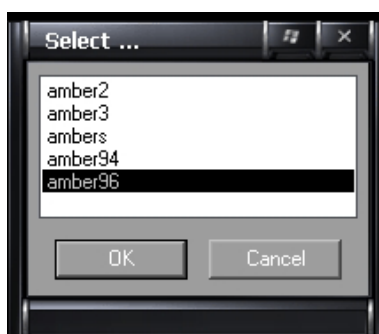


Рисунок 2 – Вид формы для выбора версии силового поля AMBER в программе HyperChem.

Поскольку данное силовое поле было разработано специально для моделирования макромолекул, для многих низкомолекулярных органических соединений оно оказывается неработоспособным из-за отсутствия соответствующих параметров.

BIO+. Данное силовое поле является развитием силового поля CHARMM (Chemistry at HARvard Molecular Mechanics), созданного для моделирования макромолекул. В отличие от силового поля CHARMM, являющегося полем объединенных атомов, BIO+ является полноатомным силовым полем. Параметры силового поля BIO+ пригодны в основном для аминокислот. Вид параметризации можно выбрать из двух возможных с помощью пункта Select Parameter Set. Аналитический вид потенциальных функций силового поля BIO+ аналогичен полю AMBER.

OPLS. Так же как и два предыдущих силовых поля, поле OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) предназначено для моделирования белков и нуклеиновых кислот. Особенность его состоит в том, что параметры невалентных взаимодействий были получены на основании тщательного моделирования методом Монте-Карло соответствующих низкомолекулярных соединений в жидком состоянии. Считается, что данное силовое поле работает лучше, чем AMBER, в тех случаях, когда растворитель задается явно. Для большинства типов углеродных атомов используется модель объединенных

атомов. Так же как и в поле BIO+, в силовом поле OPLS не учитываются взаимодействия неподеленных электронных пар и водородного связывания.

Достоинство метода молекулярной механики по сравнению с квантово-химическими методами заключается в том, что он может быть использован для исследования систем, включающих до нескольких тысяч атомов.

Методика и порядок выполнения работы

Пример.

Создайте молекулярную модель бутана. Выберите в качестве рабочего атома углерод и проведите четыре последовательные связи и рабочем поле программы с использованием клавиши Draw . Добавьте атомы водорода и создайте модель бутана со стандартными значениями длин связей и углов при помощи пункта Add H & Model Build пункта меню Build. Поверните на экране с помощью клавиши (Rotate out-of-plane)  созданную модель так, чтобы убедиться, что пространственное расположение метильных групп отвечает транс-конформации молекулы (рис. 3).

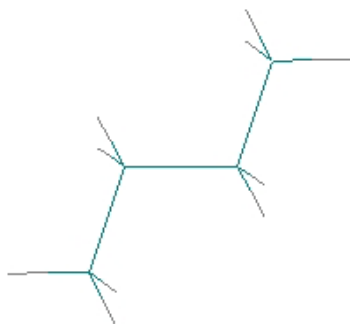


Рисунок 3 – Модель молекулы бутана.

Установите в опции Molecular Mechanics пункта меню Setup силовое поле MM+ и вычислите энергию молекулы в этом положении, выбрав опцию Single Point пункта меню Compute. Её значение, отображаемое в статусной строке внизу рабочего окна, должно составить около 4,95 ккал/моль, а значение нормы градиента (Gradient) – около 12,35, свидетельствующее о том, что геометрическая структура молекулы не соответствует оптимальной. Проведите оптимизацию геометрии, выбрав опцию Geometry Optimization пункта меню

Compute. После окончания вычислений значение энергии молекулы должно составить около 2,17 ккал/моль, величина нормы градиента должна быть близкой к нулю. Заметьте, что после оптимизации геометрии изменились лишь абсолютные значения длин связей и углов, а сама конформация молекулы осталась прежней, поскольку она отвечает абсолютному минимуму потенциальной энергии молекулы, когда заместители – метильные группы максимально удалены друг от друга в пространстве.

Кроме статусной строки, расчетные значения потенциальной энергии модели и RMS-градиента можно посмотреть, открыв опцию Properties пункта меню Compute. Там же указано значение дипольного момента молекулы.

Для проведения конформационного анализа модели (отыскания возможных альтернативных геометрических структур) выделите кнопкой Select  четыре углеродных атома, так, чтобы в статусной строке было отображено значение угла внутреннего вращения, равное 180 (Torsion angle of atoms 1-2-3-4 is 180°), отвечающее транс-конформации молекулы. Для исследования зависимости энергии от угла внутреннего вращения, не отменяя выделения, откройте пункт Potential в пункте меню Compute и в открывшейся форме Potential Plot (рис.4) заполните поля, отвечающие пределам и шагу изменения угла в поле Initial Bond Angle (Начальное значение угла) установите значение 0, в поле Final Bond Angle (конечное значение угла) установите значение 360, в поле Step (Шаг) установите 10.

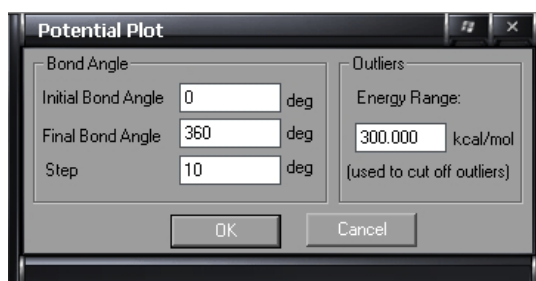


Рисунок 4 - Вид формы для задания параметров построения графика потенциальной кривой.

После нажатия клавиши ОК программа приступит к вычислению значений энергии молекулы в заданных точках, при этом изображение

молекулярной модели на экране будет обновляться после каждого значения угла. По окончании вычислений будет выведен график потенциальной кривой (рис.5).

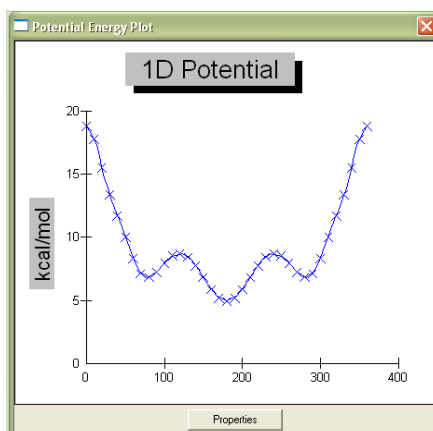


Рисунок 5 – Зависимость потенциальной энергии молекулы бутана от угла вращения связи $-CH_2 - CH_2 -$.

Просмотреть значения энергии для каждой точки можно с помощью вкладки Properties>>Data>>Graph Values. Во вкладке Data Values находятся значения энергий, а во вкладке X Position значения углов.

Для сохранения полученного графика нажмите на клавишу Properties. В открывшемся окне выберите вкладку System, и в поле Export Image нажмите Сохранить (предварительно указав параметры сохранения).

Как видно, максимальное значение энергии отвечает значениям энергии угла внутреннего вращения 0° и 360° (цис-конформация), при которых метильные группы в наибольшей степени сближены друг с другом. Кроме глобального минимума, отвечающего транс-конформации молекулы имеются два локальных минимума (гош-конформации), расположенные симметрично от глобального.

В рассмотренном случае характер потенциальной кривой является достаточно очевидным, и конформацию, отвечающую минимальной энергии, можно было бы предсказать заранее. Однако для молекул, содержащих заместители различной природы, вопрос о том, какая из конформаций является предпочтительной, не решается столь просто без соответствующих вычислений.

Многовариантное задание

1. Постройте модель молекулы соединения согласно вашему варианту (табл. 1).
2. Вычислите параметры построенной модели (Single Point) в силовом поле ММ+. Расчётные значения потенциальной энергии E , дипольного момента молекулы μ и RMS-градиента внесите в таблицу 2.
3. Проведите оптимизацию модели и укажите соответствующие результаты в таблице. Сравните полученные нормы градиента и сделайте вывод.
4. Выполните конформационный анализ модели по вращению одинарной связи между средними атомами, входящими в цепочку С–С–С–С. Занесите в таблицу величину угла Θ (или двух углов), соответствующего оптимальной конформации.

Таблица 1 – Варианты заданий.

Вариант	Соединение
1	2-бутен
2	бутанол
3	бутан-1-амин
4	гексан
5	пропан-1-амин
6	3-метил-2-бутанол
7	бутан-1-амин
8	2-метил-бутен-2
9	2,3-диметил-бутен-2
10	2,3-диметил-2-пентен
11	2,3-диметил-бутен-2
12	1,3-пентадиен
13	бутанол
14	3-метил-2-бутанол

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP). Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, рисунок модели соединения (согласно варианта) с подписью, таблицу 2 и график (формат Jpeg) зависимости потенциальной энергии от угла вращения.

Таблица 2 – Параметры молекулярной модели

Исходная модель			Оптимизированная модель			Θ , град
$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	μ, D	$\text{grad}, \frac{\text{ккал}}{\text{Å} \cdot \text{моль}}$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	μ, D	$\text{grad}, \frac{\text{ккал}}{\text{Å} \cdot \text{моль}}$	

Контрольные вопросы

1. Дайте определение молекулярной механики. Её границы применимости. Какие характеристики молекулы позволяет рассчитывать молекулярная механика?
2. Какова суть процесса называемого геометрической оптимизацией структуры молекулярной модели? Перечислите методы, используемые для поиска локального минимума потенциальной энергии системы.
3. Приведите выражение потенциала Леннарда-Джонса и его характерный вид на графике. Укажите основные параметры.
4. Что называют силовым полем? Приведите примеры.
5. Возможности, предоставляемые HyperChem в расчётах с помощью молекулярной механики.

Лабораторная работа № 3

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ НАНОТРУБКИ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Цель и содержание работы. Ознакомиться с описанием структуры нанотрубок. Освоить методику построения моделей высокосимметричных углеродных и бор-азотных нанотрубок заданной структуры в среде HyperChem и расчёта их параметров.

Теоретическое обоснование

Нанотрубки из углерода или атомов других элементов могут иметь различную атомную структуру, причем трубки разной структуры имеют разные свойства. Существуют две возможные высокосимметричные структуры нанотрубок, известные как «зигзагные» и «кресельные» (рис. 1).

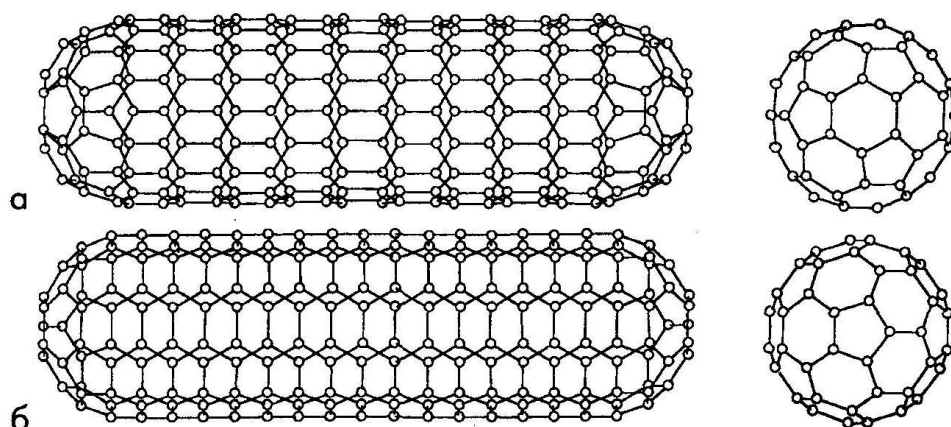


Рисунок 1 – Модели высокосимметричных нанотрубок типа «зигзаг» (а) и «кресло» (б).

Практически большая часть нанотрубок не обладает столь симметричной формой, а имеют структуру в которой гексагоны закручиваются по спирали

вокруг оси трубы (рис. 2). Эти структуры известны под названием хиральные, т.к. они могут существовать в двух зеркально-родственных формах.

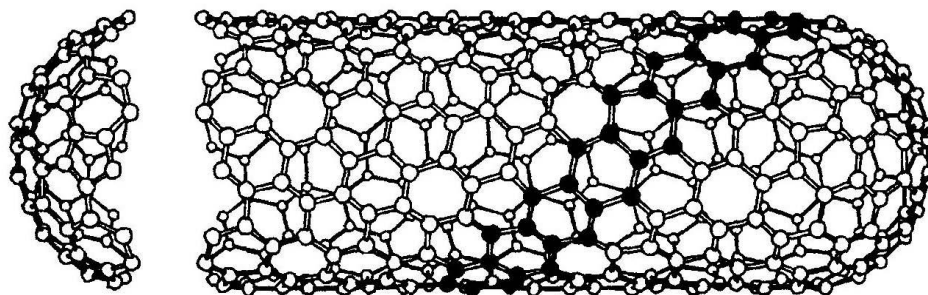


Рисунок 2 – Модель нанотрубки хиральной (несимметричной) структуры.

Разные структуры трубок можно разъяснить, рассматривая мысленные способы сворачивания графитового листа в цилиндр.

Сопоставим исходному графитовому листу плоскую прямоугольную систему координат (рис. 3) в ортонормированном базисе $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$ (числа n и m называются индексами хиральности). Структура описывается с помощью вектора $\vec{C}$, соединяющего начало координат и точку с индексами $(n;m)$, причём вследствие диагональной симметрии структуры рассматриваются только точки для которых $n \geq m$:

$$\vec{C} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad (1)$$

Цилиндр получается при сворачивании графитового листа таким образом, чтобы начальная и конечная точки вектора $\vec{C}$ совмещались.

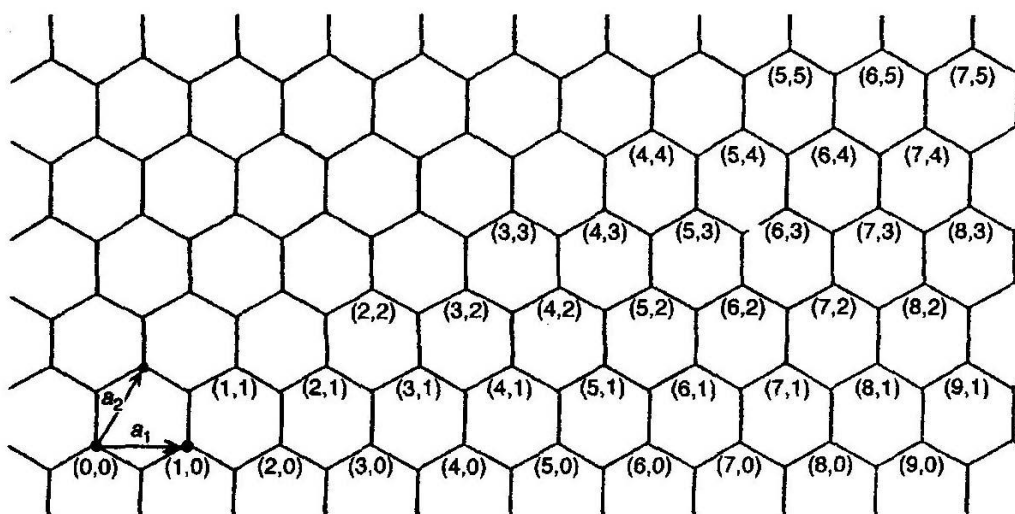


Рисунок 3 – Графитовый слой с атомами углерода, обозначенными в

непрямоугольной системе координат с ортами $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$.

Таким образом, высокосимметричные нанотрубки получаются либо при $m = 0$ – «зигзажные», либо при $n = m$ – «кресельные». Например, на рис. 1а изображена «зигзажная» трубка со структурой (9;0), а на рис. 1б – «кресельная» со структурой (5;5).

Основными параметрами, характеризующими геометрическую структуру нанотрубки являются диаметр d и угол сворачивания θ (хиральный угол) – угол отклонения вектора $\vec{C}$ от горизонтальной оси (рис. 4). Оба параметра однозначным образом связаны с вектором $\vec{C}$, т.е. индексами хиральности.

Поскольку $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,246 \text{ нм}$, то длина $\vec{C}$ в нанометрах равна $0,246\sqrt{n^2 + nm + m^2}$,

а диаметр и хиральный угол соответственно равны:

$$d = \frac{0,246}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2)$$

$$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \quad (3)$$

Используя (3) легко определить, что θ «зигзажной» трубки равен 0, а «кресельной» – 30° .

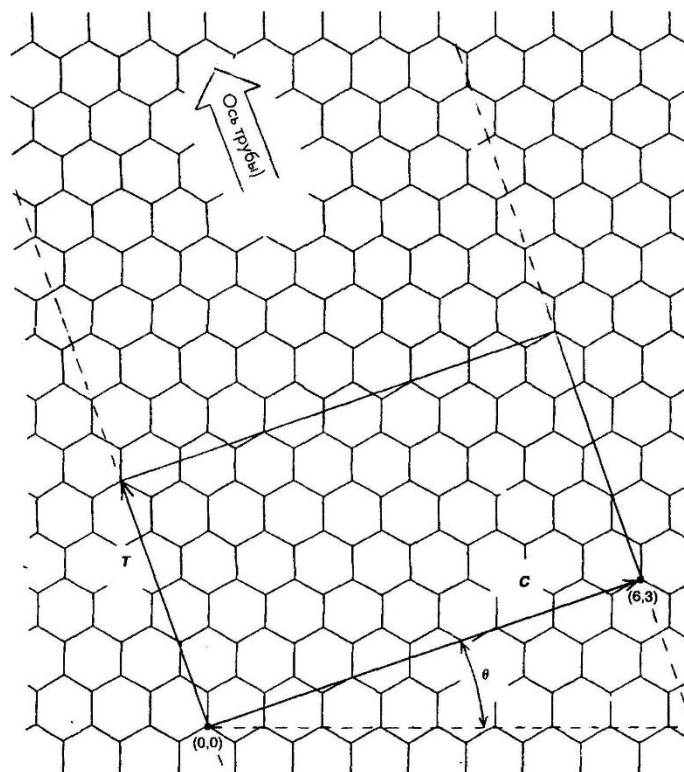


Рисунок 4 – Конструкция элементарной ячейки для трубки (6;3).

Нанотрубка является одномерным кристаллом, элементарная ячейка которого представляет собой цилиндр. Иллюстрация разворота элементарной ячейки трубки (6;3) представлена на рис. 4. Отсюда видно, что трансляционный вектор $\vec{T}$ соответствует длине элементарной ячейки. Из-за особенности гексагональной структуры величина $\vec{T}$ и количество атомов в элементарной ячейке N связаны с вектором $\vec{C}$. Если $n - m \neq 3kd$, где k – некоторое целое число, то

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}|}{d}, \quad (4)$$

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d}. \quad (5)$$

Если же $n - m = 3kd$, то

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}|}{3d}, \quad (6)$$

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{3d}. \quad (7)$$

Нанотрубки должны быть закрыты с торцов. По существу, трубка является цилиндром, каждый конец которого закрыт половинкой фуллереноподобной структуры. Так, трубки представленные на рис. 1 закрываются полусферами, полученными путём рассечения структуры фуллерена C_{60} двумя различными способами.

Как и фуллерены, все замкнутые нанотрубки должны удовлетворять правилу Эйлера. Согласно этому правилу гексагональная решётка любого размера и формы может образовать замкнутую структуру путём включения в неё ровно 12 пентагонов. Причём количество возможных вариантов «шапок» увеличивается с увеличением диаметра трубки. В реальности наблюдаются не только пятиугольные циклы, но и 4-х, 6-ти, 7-ми угольные и т.д. Исключение составляют треугольные циклы, поскольку валентный угол 60° не существует. Кроме того, не каждую трубку можно закрыть используя только пентагоны. Поэтому для построения «шапок» применяются комбинации пентагонов и циклов с другим количеством членов.

Методика и порядок выполнения работы

Пример

Рассмотрим методику построения моделей углеродных нанотрубок на примере структур (5;5) и (8;0). Процесс построения можно разбить на четыре тапа.

На **первом этапе** строится начальный фрагмент* графитовой сетки, сворачивание которого даёт трубку заданной структуры (рис 5). Важно отрисовывать данные фрагменты так, чтобы они располагались в окне вертикально. Оптимизация структур проводится методом молекулярной механики (силовом поле MM+).



Рисунок 5 – Начальный фрагмент графитовой сетки для трубки (5;5) - (а) и трубки (8;0) - (б).

На **втором этапе** осуществляется построение сетки таких размеров, которые бы соответствовали заданному количеству атомов. Для этого необходимо транслировать начальный фрагмент n -ое количество раз; n определяется по формуле

$$n = \frac{N}{N_{\phi}}, \quad (8)$$

где N – общее количество атомов в графитовой сетке (исходные данные для вашего варианта), N_{ϕ} – количество атомов в начальном фрагменте (практически определяется на предыдущем этапе). Например, для трубки (5;5), при $N = 240$ и

* Начальный фрагмент и элементарная ячейка УНТ в данном случае не одно и то же.

$N_{\phi} = 40$ атомов получаем количество трансляций равное шести, а для трубки (8;0) при $N = 224$ и $N_{\phi} = 32$ атома – семи.

Дальнейшие действия заключаются в следующем: выберите начальный фрагмент, для чего в пункте Select выберите опцию Select All, затем в пункте Edit опцию Copy (ctrl+C) и Paste (ctrl+V), редактор вставит скопированный объект. Повторите операцию вставки (n-1) количество раз (рис. 6).

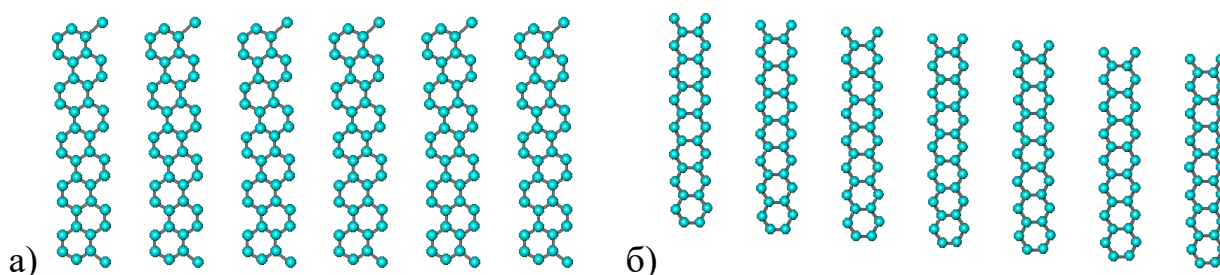


Рисунок 6 – Трансляция n раз начальных фрагментов для трубки (5;5) - (а) и для трубки (8;0) - (б).

Далее соедините фрагменты связями и проведите геометрическую оптимизацию структуры как проиллюстрировано на рисунке 7. Необходимо убедиться, что количество атомов отображённое в статусной строке соответствует заданному N.

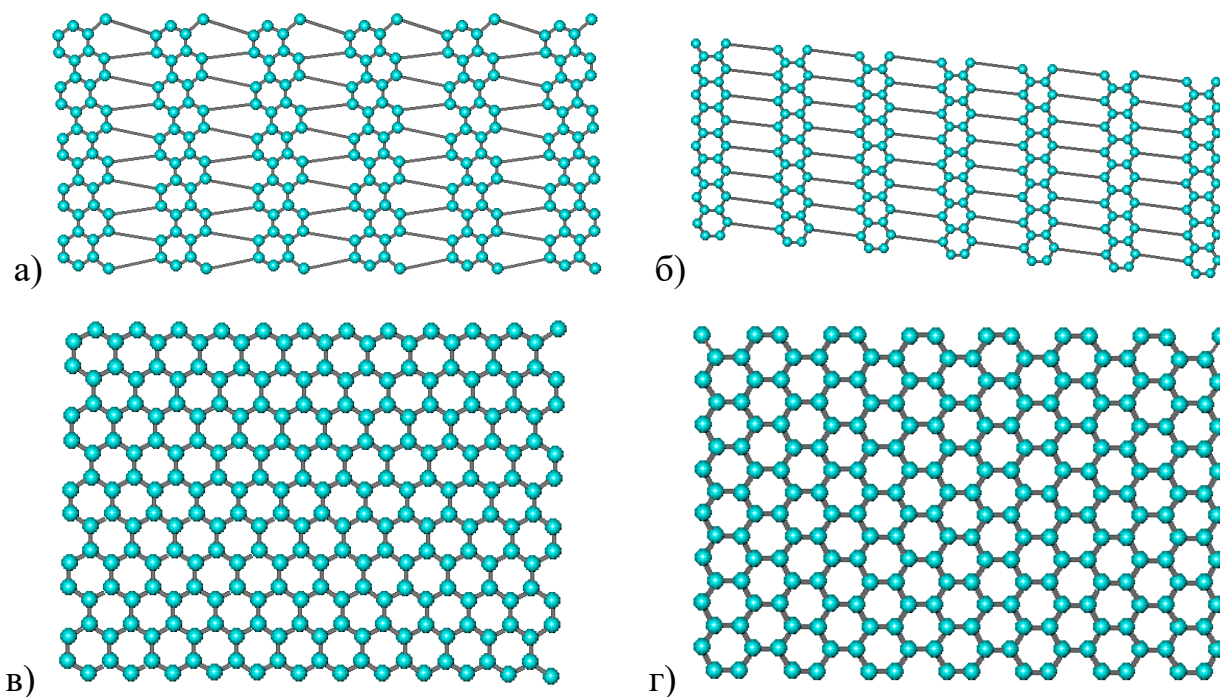


Рисунок 7 – Графитовые сетки до оптимизации (5;5) - (а); (8;0) - (б) и после оптимизации соответственно – (в) и (г).

На **третьем этапе** сетки сворачиваются. Для этого необходимо сначала

удалить верхний ряд атомов и затем расположить сетку близко к горизонтальному положению (плоскость сетки перпендикулярна плоскости экрана) так, чтобы край сетки, где были удалены атомы оказался в дальней перспективе. Далее надо достроить удалённые атомы в вертикальной плоскости и связать их с атомами расположенными в ближнем ряду сетки (рис. 8). Вращая структуру важно убедиться, что все связи заданы верно.

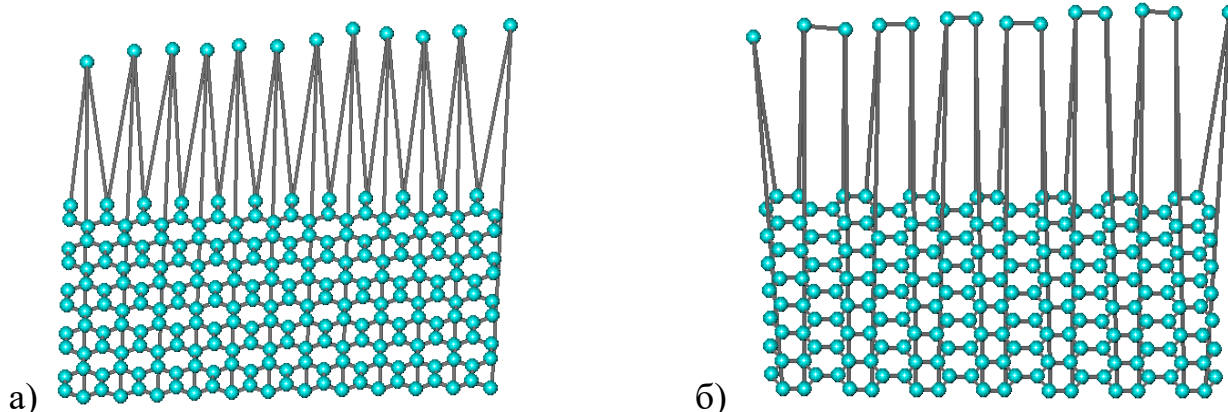


Рисунок 8 – Преобразования при сворачивании сетки трубки (5;5) - (а) и (8;0) - (б).

После оптимизации структуры получим цилиндр (рис. 9), возможно, несколько сплюснутый.

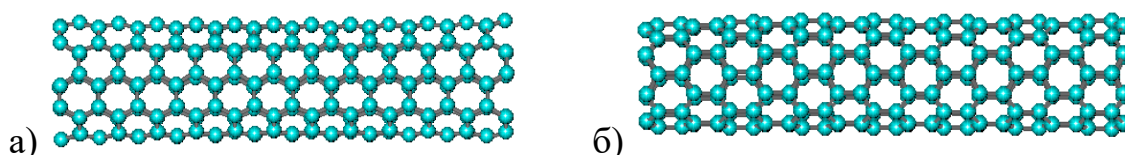


Рисунок 9 – Модель трубки (5;5) - (а) и (8;0) - (б) без концевых «шапочек».

На **четвёртом этапе** трубки закрываются с обеих сторон «шапочками». В общем случае необходимо руководствоваться следующим правилом: полное топологическое сворачивание графа, построенного из шестигранников, происходит при включении в его структуру 12 пятигранников. Это правило является следствием теоремы Эйлера.

Для нашего случая это означает, что вне зависимости от структуры трубки, каждая «шапочка» должна содержать 6 пентагональных кольца. При этом методика построения в каждом конкретном случае будет отличной. Важно лишь располагать пентагоны симметрично относительно оси трубки. Приведём

в качестве примера, порядок построения шапочек для рассматриваемых структур.

Построение «шапочки» для трубки (5;5). Для этого по краю одного конца трубки достраиваются 5 пентагональных колец (иное количество пентагонов расположить симметрично оси невозможно) и проводится оптимизация модели. Поверхность трубки при этом немного свернётся внутрь (рис. 10).

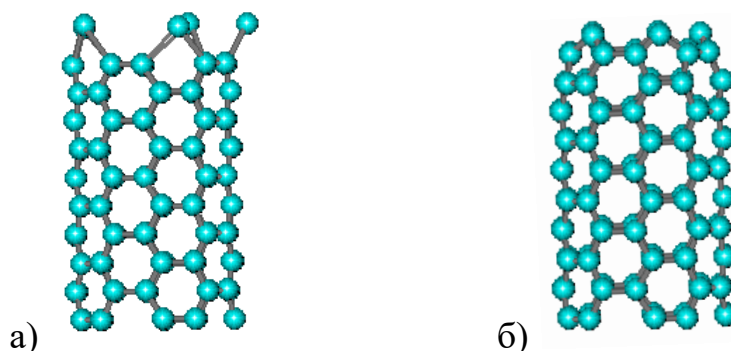


Рисунок 10 – Встраивание пентагонов для модели трубки (5;5) до оптимизации (а) и после (б).

Далее острые углы связываются шестым пентагоном и структура оптимизируется. Аналогичные операции проводятся и с другим концом. В результате модель (5;5) будет иметь вид, изображённый на рисунке 11.

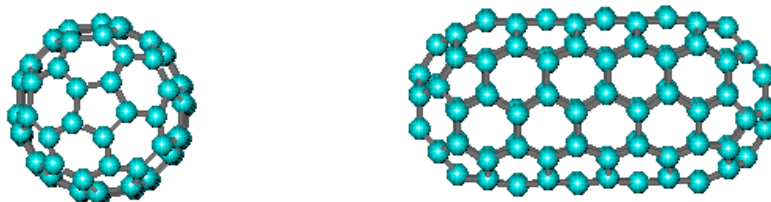


Рисунок 11 – Завершенная модель углеродной нанотрубки (5;5).

Построение «шапочки» для трубки (8;0). Для закрытия трубки (8;0) достраиваются 4 пентагональных кольца (рис 12а). Здесь ситуация аналогична: симметрично и равномерно мы можем расположить только 4 пентагональных кольца. Затем верхние атомы пентагонов связываются так, чтобы между ними получились гексагоны и структура оптимизируется (рис. 12б).

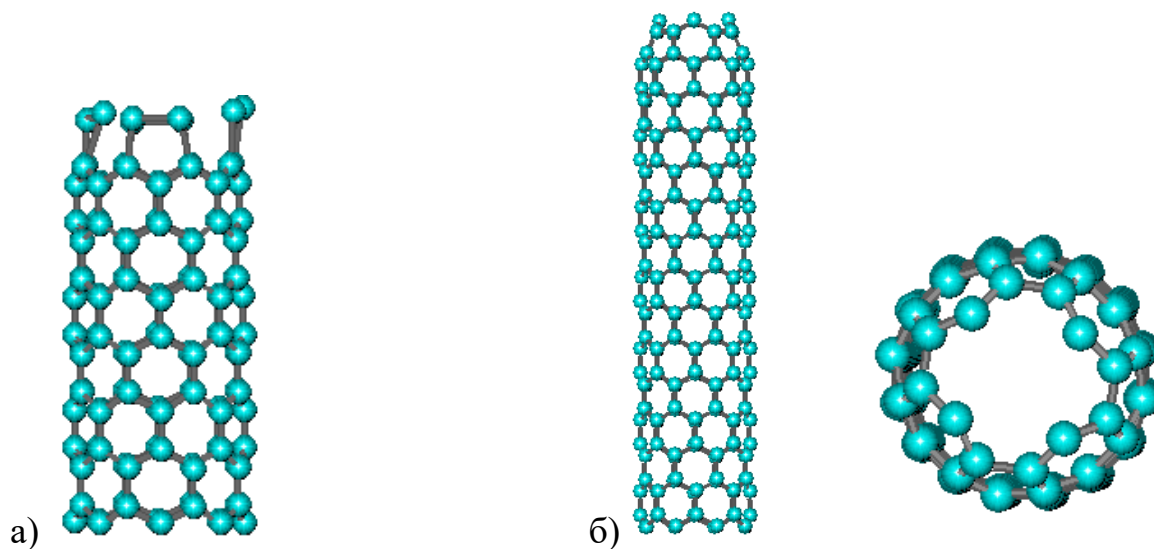


Рисунок 12 - Встраивание пентагонов для модели (8;0) - (а) и гексагонов (б).

Далее трубка окончательно закрывается построением в центре «шапки» пятого и шестого пентагона, острые вершины которых соединяются отдельной связью (рис. 13). Аналогично строится «шапочка» и на другом конце.

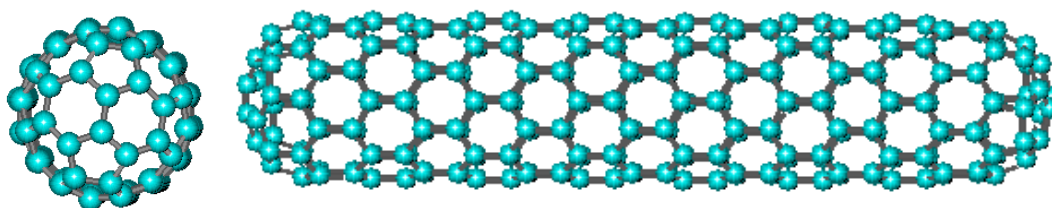


Рисунок 13 – Завершенная модель углеродной нанотрубки (8;0).

Многовариантное задание

1. В соответствии с вариантом (табл. 1) постройте модель углеродной или бор-азотной нанотрубки заданной структуры, содержащей N атомов (без учёта атомов «шапочек»).
2. Определите для построенной модели: полное количество атомов $N_{полн.}$, длину l , диаметр $d_{мод.}$, значение потенциальной энергии E и RMS-градиента.
3. Теоретически рассчитайте диаметр d , длины векторов $\vec{C}$ и $\vec{T}$, а также количество атомов в элементарной ячейке $N_{эл.яч.}$.

Результаты укажите в таблице 2.

Таблица 1 – Варианты заданий

Вариант	Состав	Структура трубки	N
---------	--------	------------------	-----

1	C	(4;4)	256
2	BN	(6;0)	240
3	BN	(5;0)	220
4	BN	(5;5)	280
5	C	(6;6)	240
6	BN	(4;4)	256
7	C	(9;0)	216
8	BN	(8;0)	224
9	C	(8;8)	256
10	C	(6;0)	240
11	C	(10;0)	200
12	C	(5;0)	220

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, рисунок модели нанотрубки (полный вид трубки и отдельно вид «шапочки»), таблицу 2.

Таблица 2 – Параметры модели нанотрубки.

Состав и структура нанотрубки	Количество атомов		Длина модели l , нм	Диаметр, нм		Длина вектора, нм		E, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	grad, $\frac{\text{ккал}}{\text{А} \cdot \text{моль}}$
	$N_{\text{полн.}}$	$N_{\text{эл. яч.}}$		$d_{\text{мод.}}$	d	$\vec{C}$	$\vec{T}$		

Контрольные вопросы

1. Описание структуры нанотрубок. Что такое индексы хиральности? Приведите формулы для диаметра трубки и хирального угла.
2. Симметричные и несимметричные типы трубок. Каковы значения индексов хиральности и хирального угла для симметричных трубок?
3. Элементарная ячейка трубки. Приведите формулы для длины трансляционного вектора и количества атомов в элементарной ячейке.
4. Какое существует правило для сворачивания графеновой сетки на концах трубок? Опишите порядок построения «шапочки», применённый для трубки в вашем варианте.

Лабораторная работа № 4

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Цель и содержание работы. Приобрести общие представления о полуэмпирических методах квантовой химии. Выработать практические навыки по расчёту электронной структуры молекулярных моделей данными методами в среде HyperChem.

Теоретическое обоснование

В основе квантовохимических вычислительных методов многоатомных систем лежит метод Хартри-Фока и приближение линейной комбинации атомных орбиталей для расчёта молекулярных орбиталей (МО ЛКАО). В программе HyperChem данными методами можно не только проводить оптимизацию структуры, но и рассчитать полную энергию системы, кинетическую энергию электронов, энергию электрон-электронного и электрон-ядерного взаимодействия, энергию ядерного отталкивания, оценить теплоту образования, заряд атомов, дипольный момент, а также моделировать ИК и УФ спектры соединений.

Методы квантовой химии делятся на неэмпирические и полуэмпирические. Неэмпирические методы заключаются в вычислении всех интегралов, входящих в систему уравнений Хартри-Фока, а именно интегралов перекрывания, кинетической энергии, электрон-ядерного притяжения и электрон-электронного отталкивания. Их практическое применение ограничено малым количеством атомов расчётной системы – в пределах нескольких десятков (при использовании суперкомпьютеров).

Под названием полуэмпирических методов объединяется достаточно большое количество различных приближенных квантово-химических методов, отличающихся идеями и областями применимости к различным классам

химических соединений. Поскольку при использовании неэмпирических методов основные затраты машинного времени уходят на вычисление интегралов межэлектродного взаимодействия, общим для всех полуэмпирических методов является то, что в них тем или иным способом делаются попытки уменьшить вычислительные трудности, связанные с расчетами этих интегралов. Здесь можно выделить два подхода. Первый метод получил название PRDDO (Partial Retention Diatomic Differential Overlap – частичное сохранение двухтомного дифференциального перекрывания). По своей точности он лишь немного уступает неэмпирике. Другой подход, на котором и основано большинство полуэмпирических методов, заключается в замене большей части интегралов различными приближёнными выражениями, включающими параметры, взятые из экспериментальных данных. Общим для всех полуэмпирических методов является то, что в них при расчете учитываются только валентные электроны и атомные орбитали валентных оболочек. Влияние невалентных (остовных) электронов неявно учитывается в параметрах. Таким образом, для атомов H и He базисный набор включает всего одну 1s атомную орбиталь. Для атомов от Li до Ne два электрона внутренней оболочки объединяются с ядрами и базисный набор состоит из четырех орбиталей: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Это означает, например, что углерод будет иметь заряд ядра, равный $6 - 2 = 4$, а не 6. Для атомов от Na до Al 10 внутренних электронов объединяются с ядрами, а базисный набор состоит из четырех атомных орбиталей: 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z. Для атомов от Si до Cl в базисный набор включаются дополнительно d-орбитали, так как он состоит уже из 9 атомных орбиталей: 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_z, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x²-y²}.

И силу того, что вычисление параметров (параметризация) в разных методах производится на основе различных физических и химических свойств соединений, точность предсказания конкретного свойства молекул оказывается различной в зависимости от выбранного метода.

Расширенный метод Хюккеля (PMX). Исторически метод, предложенный Эрихом Хюккелем в 1931 г., являлся первым полуэмпирическим

методом. В настоящее время он используется лишь для качественного объяснения свойств главным образом π -сопряженных молекул. Для количественных расчетов используется вариант данного метода, получивший название расширенного метода Хюккеля (Extended Hückel Theory — ЕНТ). Он является простейшим, наиболее быстрым и вместе с тем наименее точным полуэмпирическим квантово-химическим методом. Его использование ограничивается в основном анализом структуры молекулярных орбиталей — определением их формы и последовательности.

В программе HyperChem расчет при помощи расширенного метода Хюккеля осуществляется при выборе опции Extended Huckel в форме Semi-empirical Method пункта Semi-empirical пункта меню Setup (рис.1).

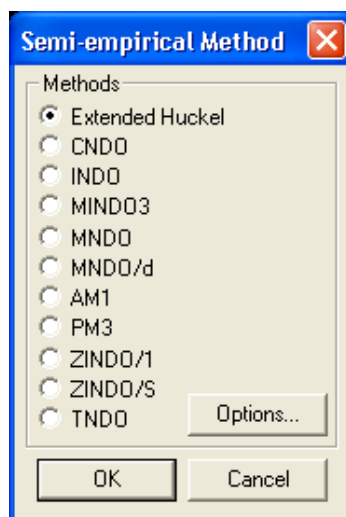


Рисунок 1 – Форма для выбора полуэмпирического метода в программе HyperChem.

После выполнения расчета, в пункте меню Compute становятся доступными пункты Properties, Plot Molecular Graphs и Orbitals, с помощью которых можно соответственно просмотреть вычисленные значения энергии и дипольного момента молекулы, построить графические изображения распределения заряда и просмотреть вид молекулярных орбиталей. Опция оптимизации геометрии остается недоступной по причине приближенности метода.

Метод пренебрежения дифференциальным перекрыванием

Низкая точность расширенного метода Хюккеля обусловлена тем, что в

нем производится пренебрежение всеми электрон-электронными взаимодействиями. Существенно лучшую точность обеспечивают полуэмпирические методы, с которых отбрасываются не все, а только некоторые из двухэлектронных взаимодействий. Эта группа методов получила название методов пренебрежения дифференциальным перекрыванием или методов NDO (Neglect of Differential Overlap).

Метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (Complete Neglecting of Differential Overlap, **CNDO**), являющийся одним из наиболее старых методов NDO, был разработан группой Попла в 1965 г. Это наиболее простой и как считается, наименее точный из всех методов данной группы. В нем приближение нулевого дифференциального перекрывания принимается для всех пар атомных орбиталей, в том числе и для принадлежащих одному атому.

Существует несколько параметризаций метода CNDO, из которых наиболее распространенной является CNDO/2. Областью, где данный метод дает наиболее надежные результаты, является расчет электронного распределения и связанных с ним свойств, например дипольных моментов. Достаточно точным является описание при помощи данного метода реакций, в которых движущей силой являются главным образом электростатические взаимодействия, а не ковалентное связывание. В частности, достаточно хорошо воспроизводятся системы с водородной связью и реакции протонирования гетероатомных соединений, где ход реакции определяется видом электростатического потенциала. Недостаток метода CNDO – пренебрежение в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами. Особенно это проявляется для электронов одного атома, поскольку одноэлектронные интегралы в данном случае полагаются равными нулю. В результате метод CNDO даже не воспроизводит правило Гунда, согласно которому два электрона на различных орбиталях одного атома отталкиваются слабее в случае параллельности их спинов. Для молекулярных систем с большой обменной энергией: триплетных состояний, свободных радикалов, сопряженных систем,

метод CNDO работает неудовлетворительно.

Метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (Intermediate Neglecting of Differential Overlap, **INDO**) в значительной мере устраняет недостатки метода CNDO за счёт сохранения только одноцентровых обменных интегралов.

Преимущества метода INDO перед методом CNDO проявляются при расчете электронной структуры молекул с открытыми оболочками ($S \neq 0$). Для замкнутых оболочек результаты расчета методом CNDO более предпочтительны и требуют меньших затрат машинного времени. Недостатком обоих методов является плохая воспроизводимость теплот атомизации и орбитальных энергий. Поэтому они не применимы для построения поверхности потенциальной энергии и изучения механизмов реакций.

М. Дьюар с сотрудниками модифицировал метод INDO, введя эмпирическую оценку некоторых кулоновских, а также остовых интегралов с тем, чтобы получить правильные значения теплот образования и геометрии молекул. Этот метод был назван **MINDO** (Modified INDO). Наиболее распространённой его модификацией является MINDO/3. Метод достаточно хорошо воспроизводит кривизну поверхности потенциальной энергии в области минимумов, что позволяет с удовлетворительной точностью рассчитать силовые постоянные и частоты нормальных колебаний молекул. Тем не менее, данный метод обладает определенным недостатком, сужающим область его применения. В частности он даёт завышенные приблизительно на 6-8 градусов значения валентных углов, сильно переоценивает стабильность малых циклов и устойчивость трёхцентровых двухэлектронных связей, плохо работает при описании систем с водородной связью.

Другой известной модификацией метода INDO является метод **ZINDO/1**, разработанный Зернером. Этот метод может быть использован для описания геометрии соединений, включающих атомы переходных металлов. Его параметризация ZINDO/S специально предназначена для расчёта электронных спектров.

Помимо различий в вычислительных алгоритмах, особенностью

модифицированных методов INDO является то, что параметризация их производилась не из условия совпадения с неэмпирическим расчётом (как в методе CNDO), а из наилучшего описания экспериментальных данных (геометрии молекул, теплот образования и др.). При таком подходе в процессе параметризации учитываются не только несовершенства вычислительного алгоритма, но также и самого по себе метода Хартри-Фока. Поэтому на тех классах соединений, на которых производилась параметризация метода, например углеводородах, полуэмпирический расчет может дать даже лучшее согласие с экспериментом, чем неэмпирический. С другой стороны для соединений, не использовавшихся при параметризации, например, включающих несколько взаимосвязанных электроотрицательных атомов, таких как O_3FCl , полуэмпирический метод может дать не только неверное значение, но даже и неправильный знак теплоты образования соединения.

Метод **MNDO** (Modified Neglecting Diatomic Overlap), разработанный также как и методы группы MINDO группой Дьюара, основан на более строгом приближении, в котором участвуют интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровые перекрывания. Интегралы между любыми орбиталями на атомах А и В рассчитываются для соответствующих волновых функций, а не аппроксимируются интегралами s-орбиталей. В результате сокращается общее число параметров, необходимых для оценки на основании экспериментальных данных. Вместе с тем методы данной группы требуют существенно ресурсов ЭВМ, и, соответственно большего времени расчёта по сравнению с MINDO. В 1985г. Дьюар с сотрудниками усовершенствовали данный метод, изменив функцию, описывающую отталкивание остовов, и добавив новые параметры. Этот вариант получил условное название **AM1** (Austin Model 1) по названию Аустина, месторасположения группы Дьюара, в Техасском университете. Метод **PM3** предложенный Стюартом является параметризацией метода AM1, проведенной на выборке из большого количества соединений.

В настоящее время методы AM1 и PM3 считаются наиболее надёжными из всех полуэмпирических методов. Метод AM1 является наиболее проверенным.

Выбор полуэмпирического метода осуществляется в форме Semi-empirical Method пункта Semi-empirical пункта меню Setup (рис. 1). Настройка опций производится в форме Semi-empirical Options (рис.2), открывающейся нажатием на кнопку Options.

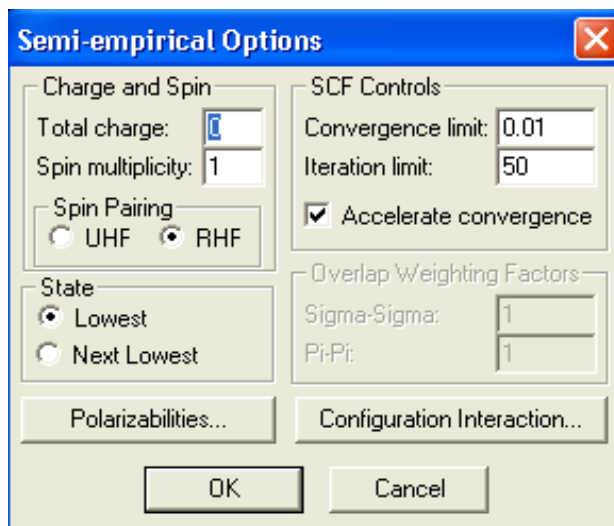


Рисунок 2 – Форма для настройки опций полуэмпирических методов расчёта программы HyperChem.

Группа радиокнопок State предназначена для выбора типа возбужденного состояния валентных электронов. Выбор Lowest (Нижний) ограничивает расчёт только низшим электронным состоянием для заданной спиновой мультиплетности, выбор Next Lowest включает в расчёт первое возбужденное электронное состояние для выбранной спиновой мультиплетности. Группа Overlap Weighting Factors предназначена исключительно для настройки опций методов ZINDO. Для методов NDO в пункте меню Compute доступны все опции расчёта, так же как и для неэмпирических методов.

Методика и порядок выполнения работы

Пример

Рассчитаем для эндоэдрального фуллерена с помещенным в его центр атомом Zr следующие характеристики: кинетическую энергию электронов или связывающую энергию (Binding energy) - $E_{эл.}$, стандартную теплоту образования (Heat of formation) - ΔH_f° , дипольный момент D, RMS градиент, оценим разность энергий между нижнем незанятым электронами уровне и верхнем занятом

(эквивалент ширины запрещённой зоны в кристалле) - ΔE и распределение электростатического потенциала.

В HyperChem имеется база соединений. Откройте вкладку File>>Open. В открывшемся окне откройте папку Samples, находящуюся в той папке, куда была установлена программа (пример: C:\Hyper7\Samples). Далее в папке Aromatics выберите и откройте файл C60. Обязательно, прежде чем работать с файлом сохраните его под другим именем в папке «Student».

«Поместите» атом Zr в центр фуллерена. Для получения значений энергетических характеристик необходимо провести оптимизацию геометрии. Сперва используем метод молекулярной механики (MM+), а затем полуэмпирический метод (PM3). После оптимизации в меню Compute будет активна вкладка Properties (рис.3)



Рисунок 3 – Окно Molecule Properties

Как видно из рисунка в этом окне можно найти значения энергии, дипольного момента, и RMS градиента. Для получения более подробной информации об энергетических характеристиках откройте окно Energetic Properties нажатием на кнопку Details. В результате появиться окно, показанное на рис.4.

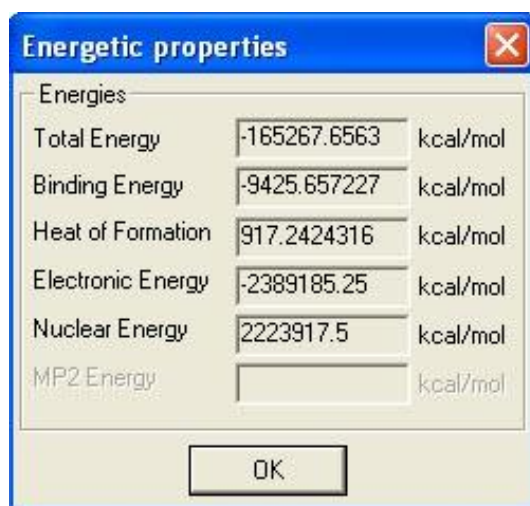


Рисунок 4 – Окно Energetic Properties

Для расчёта разности энергий электрона находящегося на нижнем незанятом уровне и на верхнем занятом уровне необходимо открыть вкладку Orbitals в меню Compute (рис.5)

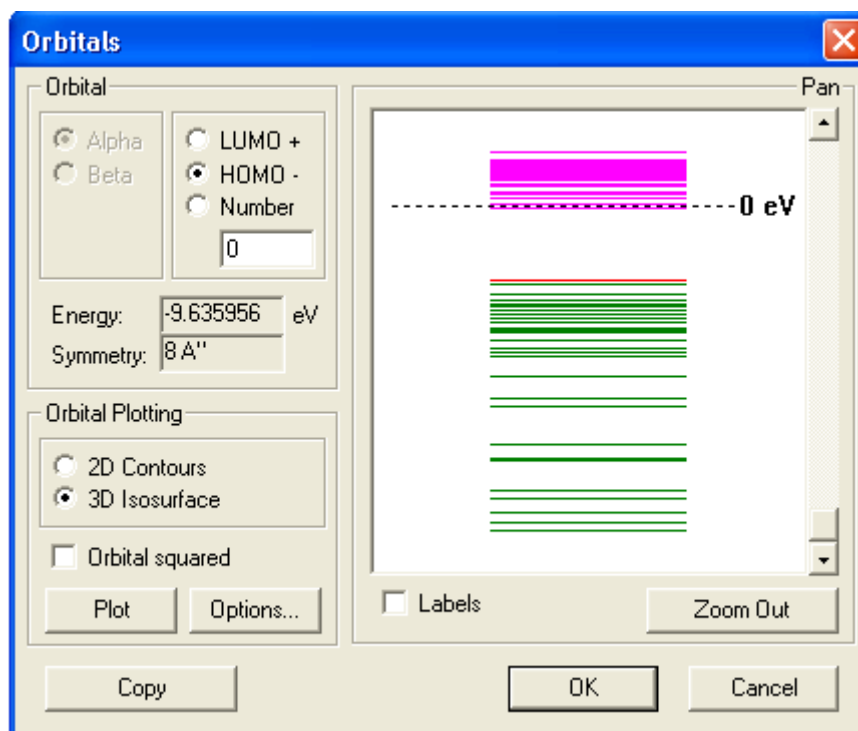


Рисунок 5 – Окно Orbitals

Полосками в правой части окна отображаются орбитали. Если выбрать вкладку Labels, то на орбиталях отобразятся электроны, с соответствующими значениями энергий.

Значение энергии выбранной орбитали (выделена красным) находится в поле Energy. Номер орбитали указывается в поле, находящимся над полем Energy. Для того чтобы сохранить диаграмму энергетических уровней необходимо нажать

на кнопку Copy (изображение копируется в буфер), а затем вставить картинку в используемый текстовый документ.

Визуализировать распределение электростатического потенциала можно с помощью опции Plot Molecular Graphs в меню Compute.

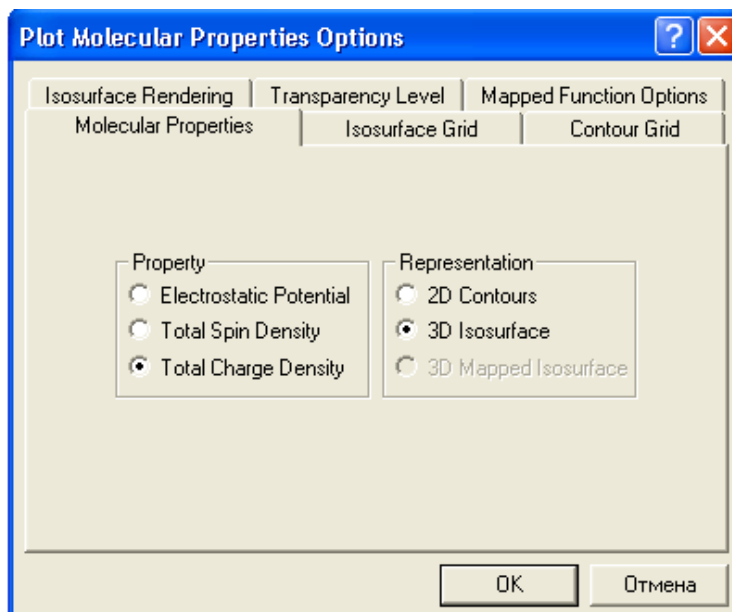


Рисунок 6 – Окно Plot Molecular Graphs

Убедитесь, что открыта вкладка Molecular Properties. В поле Properties выберите Electrostatic Potential и нажмите кнопку OK. Электростатический потенциал имеет вид, показанный на рисунке 7.

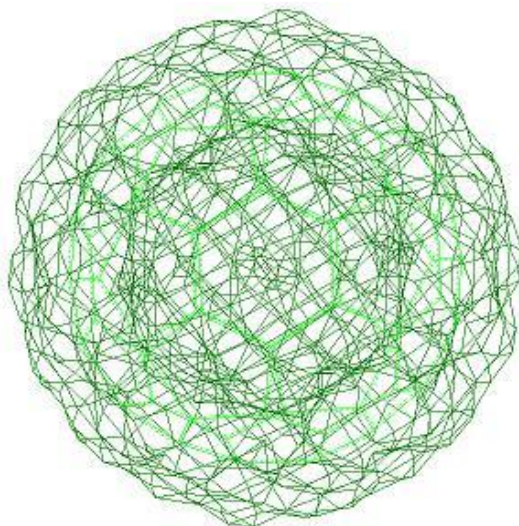


Рисунок 7 – Визуализация электростатического потенциала фуллерена

Копировать рисунок в текстовый документ можно через буфер с помощью Alt+PrtScr. Предварительно надо оптимально расположить его в окне.

Проведем пассивацию молекулы фуллерена. Убедитесь, что Rendering

method установлен на Sticks (пункт меню Display-Rendering...). Теперь заменим π -связи всех атомов углерода на σ -связи. Для этого нужно избавиться от штрихованной линии между C-C. Нажатие правой клавиши мыши в центре связи позволяет нам это сделать. Удалять связи необходимо только по окружности, устанавливая новые в это положение с помощью Rotate-out-of-plane. Теперь, когда у каждого атома углерода освободилась одна валентность, используем пункт Build - Add Hydrogens.

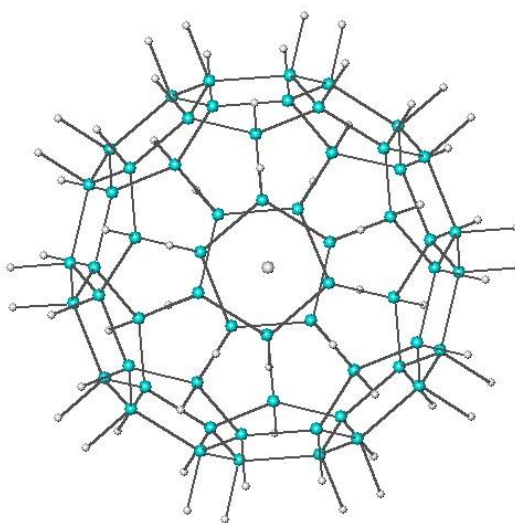


Рисунок 8 – Гидрогенизированный эндоэдральный фуллерен

Для того, чтобы получить на молекуле фуллерена функциональную группу (например, -ОН или -NH₂), нужно заменить уже имеющийся атом Н на О или N соответственно, а затем еще раз воспользоваться функцией Build - Add Hydrogens.

Многовариантное задание

1. Откройте файл с моделью фуллерена C₆₀ (из папки Samples/Aromatic) и сохраните его в папке Student (обязательно!). «Поместите» атом металла согласно вашего варианта (таблица 1) в центре фуллерена и проведите последовательно оптимизацию методами MM+ и полуэмпирическим AM1 или PM3 согласно варианта (таблица 1). Проведите расчёт электронной структуры молекулы. Определите полную энергию молекулы $E_{пол.}$, её дипольный момент d и разность энергий между нижним уровнем, незаполненным электронами

(LUMO), и верхним заполненным (HOMO) - ΔE .

2. Вновь скопируйте модель фуллерена и функциолизируйте (пассивируйте) её функциональными группами в соответствии с заданием вашего варианта (таблица 1). Для этого заменить нужно указанное количество атомов водорода на указанные группы. Определите связывающую энергию (Binding energy) - $E_{эл.}$, стандартную теплоту образования (Heat of formation) - ΔH_f° , RMS градиент и визуализируйте распределение электростатического потенциала.

Занесите полученные результаты в таблицу 2.

Таблица 1 – Варианты заданий

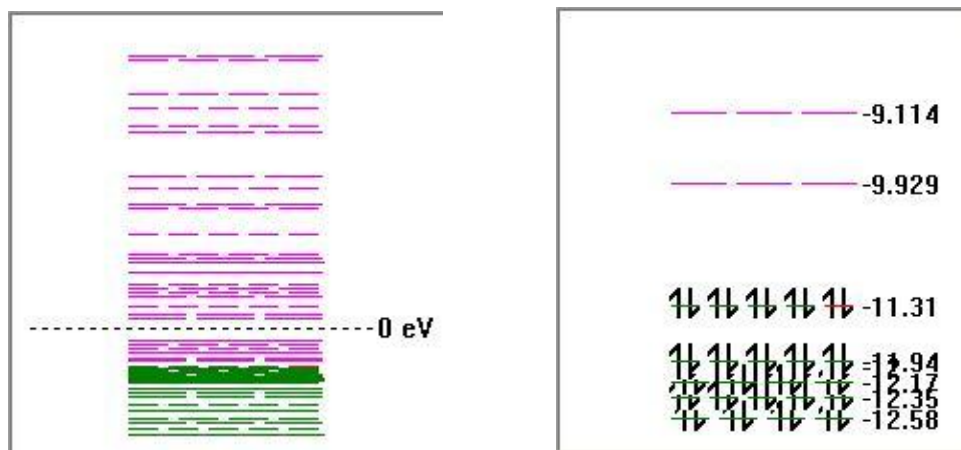
Номер варианта	Метод оптимизации структуры	Элемент для внедрения в полость C ₆₀	Пассивация C ₆₀	
			Функциональная группа	Количество групп
1	PM3	Cd	-Cl	10
2	PM3	Cd	-NH ₂	10
3	PM3	Cd	-OH	10
4	PM3	Zn	-Cl	15
5	PM3	Zn	-NH ₂	15
6	PM3	Zn	-OH	15
7	PM3	Sn	-Cl	20
8	PM3	Sn	-NH ₂	20
9	PM3	Sn	-OH	20
10	AM1	Hg	-Cl	25
11	AM1	Hg	-NH ₂	25
12	AM1	Hg	-OH	25
13	PM3	Ge	-Cl	30
14	PM3	Ge	-OH	30

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).

Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;
- 2) рисунок модели эндоедрального соединения фуллерена с металлом и диаграмму энергетических уровней в виде (рис. 9);



а)

б)

Рисунок 9 – Энергетическая диаграмма соединения C₆₀&Mt (а) и область НОМО-LUMO (б).

- 3) рисунки модели функционизированного фуллерена и визуализации электростатического потенциала;
- 4) таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты расчётов

задание 1			задание 2		
$E_{пол.}$, кДж/моль	d , D	ΔE , эВ	$E_{эл.}$, кДж/моль	ΔH_f° , кДж/моль	RMS-grad

Контрольные вопросы

1. Общие представления о квантовой химии
2. Отличие неэмпирических и полуэмпирических квантовохимических методов расчёта.
3. Особенности некоторых полуэмпирических методов (PXM, CNDO, MINDO, MNDO)
4. Возможности, предоставляемые HyperChem в расчётах с помощью полуэмпирических методов.

Лабораторная работа № 5

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Цель и содержание работы. ознакомиться с типами нековалентных связывающих взаимодействий; научиться оценивать энергию нековалентных взаимодействий с помощью программы HyperChem.

Теоретическое обоснование

Супрамолекулярная химия имеет дело с нековалентными связывающими взаимодействиями. Термин «нековалентный» охватывает разнообразные силы притяжения и отталкивания. Наиболее важные из них рассмотрены ниже с указанием их приблизительных энергий. При анализе супрамолекулярной системы очень важно учитывать взаимную «игру» всех этих взаимодействий и эффекты, относящиеся как к хозяину, так и к гостю, а также к их окружению (например, сольватация, кристаллическая решетка, газовая фаза и пр.).

1. Ион-ионные взаимодействия (100-350 кДж·моль⁻¹)

По силе ионная связь сравнима с ковалентным связыванием (энергия связи 100-350 кДж·моль⁻¹). Типично ионное твердое тело - хлорид натрия, имеющий кубическую решетку, в которой каждый ион натрия окружен шестью анионами хлора (рис. 1). Требуется большое воображение, чтобы представить NaCl как супрамолекулярное соединение, но эта простая ионная решетка, действительно, иллюстрирует, каким образом катион натрия способен организовать шесть комплементарных донорных атомов вокруг себя, чтобы максимизировать нековалентные ион-ионные взаимодействия. Заметим, что в растворе решеточная структура этого типа распадается из-за эффектов сольватации с образованием частиц, таких, как лабильный октаэдрический ион $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$

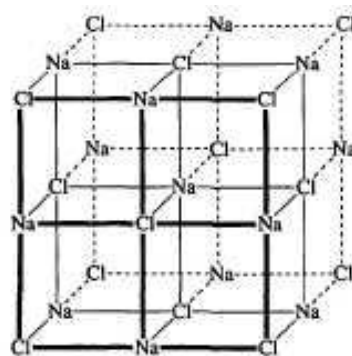


Рисунок - Ионная решетка NaCl

2. Ион-дипольные взаимодействия ($50\text{--}200\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

Пример ион-дипольного взаимодействия - связывание иона Na^+ с такой полярной молекулой, как вода (рис. 2). Связывание этого типа наблюдается как в твердом состоянии, так и в растворе. Супрамолекулярная аналогия легко просматривается в структурах комплексов катионов щелочных металлов с макроциклическими (большое кольцо) простыми эфирами — краун-эфирами, в которых эфирные атомы кислорода играют ту же роль, что и полярные молекулы воды. Неподеленные электронные пары кислорода притягиваются к положительному заряду катиона.

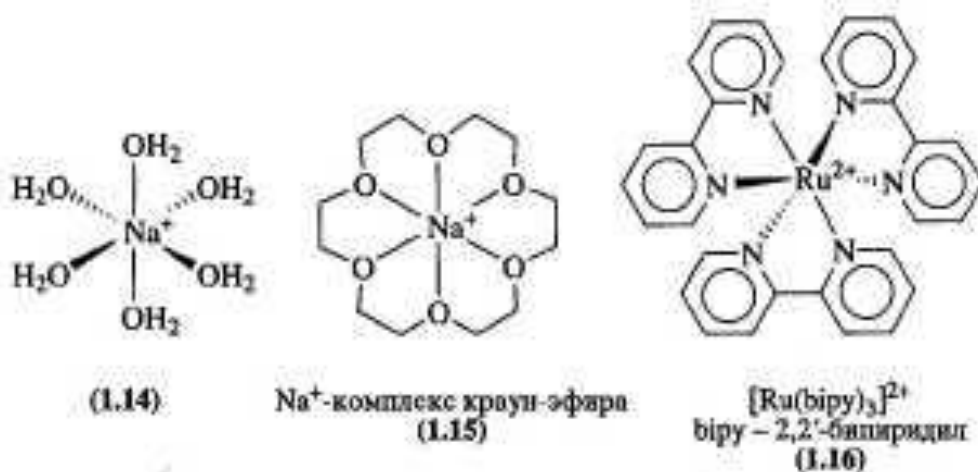


Рисунок 2 - Примеры ион-дипольного взаимодействия

Ион-дипольные взаимодействия включают также координационные связи, которые в случае взаимодействий неполяризуемых катионов и сильных оснований по своей природе в основном электростатические. Координационные

(дативные) связи с существенной ковалентной составляющей, как в $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, также часто используют в супрамолекулярных ансамблях, и различие между супрамолекулярными и молекулярными частицами может стать весьма неясным.

3. Диполь-дипольные взаимодействия (5-50 кДж·моль⁻¹)

Взаимная ориентация одного диполя относительно другого может приводить к значительным притягивающим взаимодействиям благодаря согласованию либо двух полюсов соседних молекул (тип I), либо одного диполя с другим (тип II) (рис. 3). Такое поведение характерно для органических карбонильных соединений в твердом состоянии и, согласно расчетам, предполагается, что энергия взаимодействия по типу II равна 20 кДж·моль⁻¹, что сравнимо с умеренно сильной водородной связью. Однако точка кипения кетонов, например ацетона (56° С), говорит об относительно слабом диполь-дипольном взаимодействии этого типа в растворе.

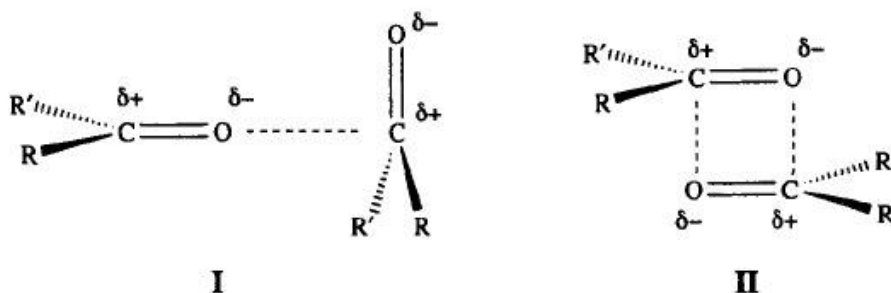


Рисунок 3 - Диполь-дипольные взаимодействия в карбонилах

4. Водородная связь (4-120 кДж·моль⁻¹)

Водородную связь можно рассматривать как особый вид диполь-дипольного взаимодействия, в котором атом водорода, присоединенный к электроотрицательному атому (или группе, отрывающей электрон), притягивается к диполу соседней молекулы или функциональной группы. Благодаря своей относительно сильной и направленной природе водородная связь считается «ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии».

Прекрасным примером такого взаимодействия является образование димеров карбоновой кислоты, которое приводит к сдвигу $\nu(\text{OH})$ ИК-частоты валентных колебаний от 3400 до 2500 см^{-1} ; причем этот сдвиг сопровождается значительным уширением и усилением полосы поглощения. Типичное расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ при водородном связывании равно 2.50-2.80 Å, хотя взаимодействия на расстоянии свыше 3.0 Å тоже могут быть значительными. Водородная связь с большими атомами, например с хлором, обычно длиннее и может быть слабее из-за сниженной (по сравнению с малыми атомами) электроотрицательности большого галогена-акцептора, хотя сила водородных связей сильно зависит от их окружения. В супрамолекулярной химии водородные связи вездесущи. В частности, водородные связи определяют общую форму многих белков, распознавание субстратов многочисленными ферментами и структуру двойной спирали ДНК (рис. 4).

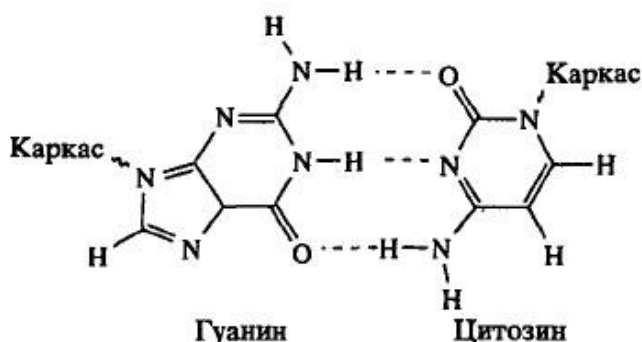


Рисунок 4 - Водородные связи при образовании димеров карбоновой кислоты и спаривании оснований в ДНК

Значения длин, сил и геометрий водородных связей могут изменяться в огромных пределах. Сильная одинарная водородная связь, приходящаяся на молекулу, может быть достаточной, чтобы обусловить структуру твердого состояния и оказать весомое влияние на растворы и газовую фазу. Более слабая водородная связь играет роль в стабилизации структуры и может быть важна при многоактовом взаимодействии.

5. Катион- π -взаимодействия (5-80 кДж·моль⁻¹)

Хорошо известно, что катионы переходных металлов, например Fe^{2+} , Pt^{2+} и других, образуют комплексы с такими олефиновыми и ароматическими углеводородами, как ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ и соль Цейзе $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$. Связь в подобных комплексах прочна и никоим образом не может считаться нековалентной, поскольку она обусловлена частично заполненными d-орбиталями металлов. Даже такие образования, как $\text{Ag}^+-\text{C}_6\text{H}_6$, имеют значительную ковалентную составляющую. Однако взаимодействие катионов щелочных и щелочноземельных металлов с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ хотя и является менее ковалентным, «слабым» взаимодействием, но играет очень важную роль в биологических системах. Например, энергия взаимодействия K^+ и бензола в газовой фазе составляет $\sim 80 \text{ кДж·моль}^{-1}$ (рис. 5). Для сравнения, на присоединение K^+ к одной молекуле воды затрачивается только 75 кДж·моль^{-1} . Причиной лучшей растворимости K^+ в воде, чем в бензоле, является то, что с ионом калия может взаимодействовать много молекул воды, тогда как только немного объемистых молекул бензола могут устроиться вокруг него. Взаимодействие неметаллических катионов, например RNH_3^+ , с двойными связями можно считать разновидностью водородной связи $\text{X}-\text{H}\cdots\pi$.



Рисунок 5 - Схематическое изображение катион- π -взаимодействия. Справа показан квадрупольный момент бензола, который представлен в виде двух противоположно направленных диполей

6. $\pi - \pi$ -Стэкинг-взаимодействия ($0-50 \text{ кДж·моль}^{-1}$)

Это слабое электростатическое взаимодействие часто происходит между ароматическими кольцами, когда одно из них относительно богато электронами, а другое испытывает их недостаток. Существует два основных типа π -стэкинга: «плоскость к плоскости» и «торец к плоскости», хотя известно и большое число

промежуточных вариантов (рис. 6). Взаимодействия при π -упаковке типа «плоскость к плоскости» отвечают за «скользкость» графита и его смазочные свойства. Такие же π - π -стэкинг-взаимодействия между арильными кольцами пар нуклеосеований помогают стабилизировать двойную спираль ДНК. Взаимодействия типа «торец к плоскости» можно рассматривать как слабые водородные связи между слегка электронодефицитными атомами водорода одного ароматического кольца и обогащенным электронами π -облаком другого. Взаимодействия этого типа обуславливают характерную «ёлочную» упаковку в кристаллических структурах ряда малых ароматических углеводородов, включая бензол.



Рисунок 6 - Основные типы π - π -стэкинга.

Для объяснения разнообразия ориентации, наблюдаемых при π - π -стэкинг-взаимодействиях, и для количественного предсказания энергий взаимодействия Дж. Сандерс (J. Sanders) и К. Хантер (C. Hunter) из университетов Кембриджа и Шеффилда (Великобритания) предложили простую модель стэкинга, которая учитывает конкуренцию электростатических и ван-дер-ваальсовых сил. Их модель основана на взаимодействии притяжения Ван-дер-Ваальса, пропорциональном площади поверхности контакта двух π -систем. Это притягивающее взаимодействие преобладает в общей энергии π - π -взаимодействия и может рассматриваться как притяжение между отрицательно заряженным облаком π -электронов одной молекулы и положительно заряженной σ -структурой соседней молекулы. Ориентация двух взаимодействующих молекул друг относительно

друга определяется электростатическим отталкиванием двух отрицательно заряженных π -систем.

7. Силы Ван-дер-Ваальса ($< 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; переменные)

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса возникают благодаря поляризации электронного облака из-за соседства близлежащих ядер, приводящей к слабому электростатическому притяжению. Эти силы не являются направленными и поэтому обладают ограниченными возможностями при конструировании конкретных хозяев для комплексообразования данных гостей. Вообще говоря, ван-дер-ваальсовы взаимодействия обеспечивают основной вклад в притяжение у большинства «мягких» (поляризуемых) частиц. Именно эти силы обуславливают взаимодействия между благородными газами. В супрамолекулярной химии они наиболее важны при образовании соединений включения, в которых небольшие, типично органические молекулы свободно встраиваются внутрь кристаллических решеток или молекулярных полостей.

Строго говоря, ван-дер-ваальсовы взаимодействия можно подразделить на дисперсионные (силы Лондона) и обменно-отталкивающие. Дисперсионные силы являются составляющей притяжения, возникающего благодаря взаимодействию между флуктуирующими мультиполями (квадруполи, октуполи и др.) соседних молекул. Притяжение очень быстро уменьшается с расстоянием (зависимость r^{-6}) и является добавкой к каждой связи, внося вклад в общую энергию взаимодействия. Обменно-отталкивающие силы определяют форму молекул и при малом расстоянии уравнивают дисперсионные силы, убывая по закону r^{-12} .

Методика и порядок выполнения работы

Для расчёта энергии образования невалентных взаимодействий в программе HyperChem используется следующая формула

$$E_{\text{взаим}} = \sum_{i=1}^n E_i - E_{\text{компл}} \quad (1)$$

Где $E_{\text{взаим}}$ - энергия нековалентного связывающего взаимодействия; $\sum_{i=1}^n E_i$ - сумма энергий исходных молекул (ионов, атомов); $E_{\text{компл}}$ - энергия комплекса.

Для расчета будет использоваться полуэмперический метод. Данный расчет носит оценочный характер, полученные числовые значения сравниваются с характерными значениями энергии для данного типа взаимодействия.

Рассмотрим образование водородной связи между молекулами карбоновой кислоты.

Строим модель молекулы карбоновой кислоты и проводим ее оптимизацию с помощью метода молекулярной механики ММ+ (рис 7).

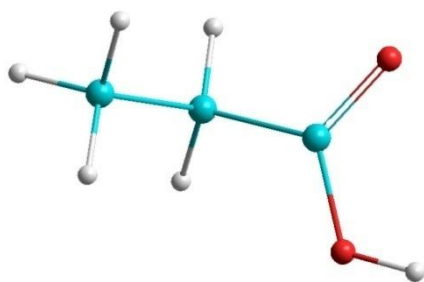


Рисунок 7 – Модель карбоновой кислоты

С помощью метода Semi empirical PM3 оптимизируем структуру и получаем значение энергии связей в ней $E = -1051$ ккал/моль.

Теперь создаем такую же молекулу (копированием выделенной исходной молекулы и вставкой), располагаем её таким образом, чтобы получить два $O \cdots H$ взаимодействия (рис. 8).

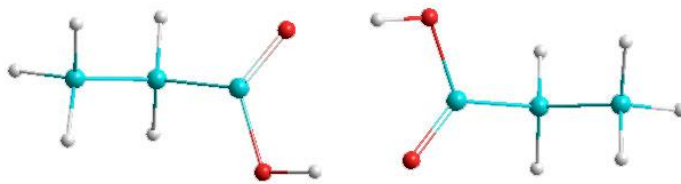


Рисунок 8 – Модель димера карбоновых кислот

Проводим оптимизацию полученного комплекса методом Semi empirical PM3 и находим значение энергии: $E_{\text{компл}} = -2110,5$ ккал/моль

Используем формулу (1):

$$E_{\text{взаим}} = 2E - E_{\text{компл}}$$

$$E_{\text{взаим}} = -2102 + 2110,5 = 7,5 \text{ ккал/моль} = 31,35 \text{ кДж/моль}$$

Так как $\text{O} \cdots \text{H}$ взаимодействия два, то на каждое получаем энергию $E_{\text{O} \cdots \text{H}} = 15,675$ кДж/моль. Это значение попадает в диапазон значений для водородной связи (4-120 кДж/моль).

Расстояние $\text{O} \cdots \text{H} = 1,78 \text{ \AA}$.

Многовариантное задание

1. Постройте модель молекулы – составной части комплекса в соответствии с заданием вашего варианта. Проведите оптимизацию геометрической структуры методом PM3 (предварительно MM+) и определите полную энергию системы E (кДж/моль).
2. Постройте модель комплекса, дополнив молекулу ионом или другой молекулой. Проведите оптимизацию геометрической структуры методом PM3 (предварительно MM+) и определите полную энергию системы $E_{\text{компл.}}$.
3. Рассчитайте энергию связи $E_{\text{взаим}}$ и сравните результат с диапазоном значения для данного типа взаимодействия.
4. Измерьте расстояние между атомами нековалентно взаимодействующих атомов (ионов) – l (Å).

Результаты укажите в таблице 2.

Таблица 1 – Варианты заданий

№	Тип взаимодействия	Комплекс
---	--------------------	----------

варианта		
1	Ион-дипольное	Ca^{2+} +18-краун-6
2	Диполь-дипольные (I и II тип)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
3	Водородная связь	Гуанин+цитозин
4	π - π -Стэкинг-взаимодействие (торец к плоскости, плоскость к плоскости)	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$
5	Катион- π -взаимодействие	$\text{Fe} + \text{C}_5\text{H}_5$
6	Ион-дипольное	Mg^{2+} +15-краун-5
7	Диполь-дипольные	$\text{C}_3\text{H}_8\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_8\text{CO}$
8	Катион- π -взаимодействие	$\text{Cr} + \text{C}_6\text{H}_6$

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
Отчёт должен содержать: наименование и цель работы; рисунок модели комплекса (для вариантов 2 и 4 – два рисунка), таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты расчётов

Тип взаимодействия	Энергия взаимодействия, кДж/моль	Комплекс	Энергия, кДж/моль			$l, \text{\AA}$
			E	$E_{\text{компл.}}$	$E_{\text{взаим}}$	

Контрольные вопросы

1. Сопоставьте по энергии различные типы супрамолекулярных взаимодействий. Оцените их, сравнивая с позиции важности, принимая во внимание такие факторы, как направленность, лёгкость встраивания в каркас «хозяина», склонность к усилению за счёт многоцентровых взаимодействий.
2. Охарактеризуйте ион-ионное, ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие. Приведите примеры супрамолекулярных комплексов.
3. Охарактеризуйте водородную связь, катион- π -взаимодействие и π - π -стэкинг. Приведите примеры.

Лабораторная работа № 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ И ОЦЕНКА ИХ ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Цель и содержание работы. Приобрести общие представления о кристаллической структуре металлов. Ознакомиться с модулем построения кристаллов в среде HyperChem. Выработать практические навыки по моделированию простейших металлических кластеров, расчёту их электронной структуры и оценке оптических и магнитных свойств.

Теоретическое обоснование

Для описания атомно-кристаллической структуры пользуются понятием пространственной или кристаллической решетки. Кристаллическая решетка (рис 1) представляет собой воображаемую пространственную сетку, в узлах которой располагаются атомы (ионы) связанные посредством нелокализованных химических связей (ионная, металлическая, вандерваальсово взаимодействие). Трансляцией вдоль трех осей наименьшего параллелепипеда может быть построена вся решетка. Этот параллелепипед, дающий представление об атомной структуре металла во всем объеме, получил название элементарной кристаллической ячейки.

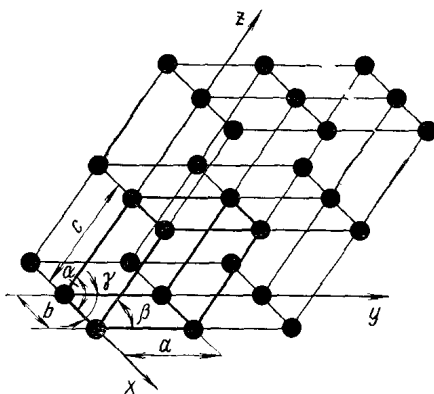


Рисунок 1 – Фрагмент кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки.

В программной среде HyperChem имеется модуль построения кристаллов – Crystal Builder. Для того чтобы его запустить, необходимо выбрать меню Databases\Crystals. Окно приложения имеет вид, показанный на рис.2.

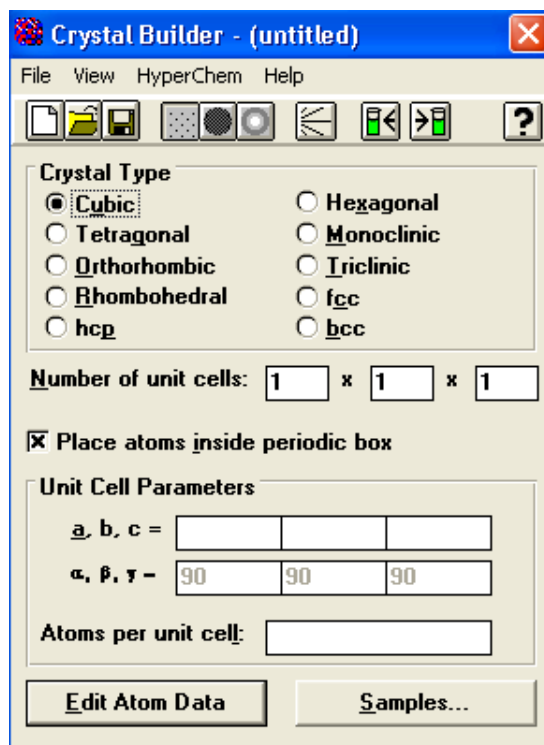


Рисунок 2 – Окно приложения Crystals.

Пространственные решетки делят на семь систем (сингоний), исходя из соотношения между осевыми единицами и углами.

Обозначим ребра ячейки (параллелепипеда) через a , b и c , углы между ребрами α , β и γ (рис. 1). Данные величины называются параметрами элементарной ячейки. Тогда семь кристаллографических систем соответствуют формам ячеек со следующими параметрами:

- 1) триклинная (Triclinic): $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$;
- 2) моноклинная (Monoclinic): $a \neq b \neq c$ и $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$;
- 3) ромбическая (Orthorhombic): $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 4) гексагональная (Hexagonal): $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$;
- 5) ромбоэдрическая или тригональная (Rhombohedral): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$;
- 6) тетрагональная (Tetragonal): $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 7) кубическая (Cubic): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Кристаллографическая система выбирается в поле Crystal Type, при этом задаётся трёхмерная система координат с осями a , b , c и углами между соответствующими осями координат α , β , γ . Значения параметров задаются в поле Unit Cell Parameters (a , b , c – в ангстремах, α , β , γ – в градусах).

Поле Number of unit cells предназначено для того, чтобы задать необходимое количество элементарных ячеек в каждом направлении кристаллографической системы.

При установке галочки в поле Place atoms inside periodic box атомы помещаются в так называемый “периодический ящик”, служащий для установления периодических потенциалов взаимодействия для дальнейших молекулярно-динамических расчётов.

Кнопка Samplers открывает окно, в котором можно выбрать один из имеющихся в базе программы примеров структуры конкретного кристаллического вещества (рис. 3).



Рисунок 3 – Вид окна Sample Crystal Structures

Для того чтобы построить произвольную структуру в выбранной кристаллографической системе, необходимо задать количество атомов в элементарной ячейке – Atoms per unit cell и далее охарактеризовать каждый атом в окне редактирования информации об атомах – Edit atom Data (рис.4).

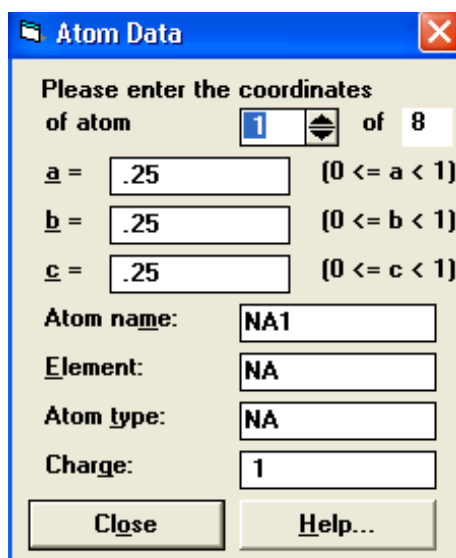


Рисунок 4 – Вид окна Atom Data.

Поле  предназначено для выбора номера атома, параметры которого задаются или редактируются. Поля *a*, *b*, *c* служат для ввода позиции атома внутри элементарной ячейки. Позиция задаётся координатами в ранее выбранной системе координат. Значения координат указывается в числах из интервала от -1 до 1, являющихся нормированными по отношению к соответствующим параметрам элементарной ячейки (по модулю).

Atom name (имя атома): можно либо принять по умолчанию “-”, что соответствует отказу задавать имя атома либо именовать атом. Имя атома может состоять из четырёх символов, не должно содержать ни кавычек, ни пробела.

Химический элемент каждому атому присваивается в поле Element.

Поле Atom type предназначено для установки типа атома в силовом поле ММ++. Значение “**” по умолчанию означает, что тип не определен. Если необходимо выполнить расчёт характеристик кристалла, но отсутствует уверенность в правильности выбранного типа, то его не указывают. Позже тип атома можно установить, используя команду Build/Calculate Types.

Поле Charge служит для задания заряда атому. Этот заряд используется при расчётах методами молекулярной механики.

После полного описания кристалла в модуле Crystal Builder информация может быть передана в базовую среду программы. Заданная кристаллическая структура будет визуализирована и готова к дальнейшим расчётам. Или сохранена в собственном формате с расширением CSD. Для этих целей служат кнопки на панели инструментов модуля.

Кристаллические решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится один атом, называют простыми. Решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится несколько атомов, называют сложными.

Сложные решетки можно рассматривать как совокупность нескольких простых вставленных одна в другую. Число этих простых решеток равно числу атомов, приходящихся на одну сложную ячейку.

Металлы, как правило, образуют одну из следующих высокосимметричных сложных решеток с плотной упаковкой атомов (рис. 5): кубическую объемноцентрированную (ОЦК) – Body-Centered Cubic (bcc), кубическую гранецентрированную (ГЦК) – Face-Centered Cubic (fcc) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) – Hexagonal Close-Packed (hcp).

Как видно из рис. 5а, в кубической объемноцентрированной решетке атомы расположены в узлах ячейки и один атом – в центре объема куба. Кубическую объемноцентрированную решетку имеют металлы*: *Rb, K, Na, Li, Ti_β, Tl_β, Zr_β, Ta, W, V, Fe_α, Cr, Nb, Ba* и др.

В кубической гранецентрированной решетке атомы расположены в углах куба и в центре каждой грани (рис. 5б). Этот тип решетки имеют металлы: *Al, Ca_α, Ce, Sr_α, Th, Pb, Sc, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe_γ, Cu, Co_α* и др.

В гексагональной решетке (рис. 5в) атомы расположены в углах и центре шестигранных оснований призмы и три атома в средней плоскости призмы. Эту упаковку атомов имеют металлы: *Hf_α, Mg, Ti_α, Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co_β, Be, V, La_α, Tl_α, Zr_α*.

* Индексы α , β и γ означают, что соответствующие металлы имеют различное кристаллическое строение при разных температурах (модификации)

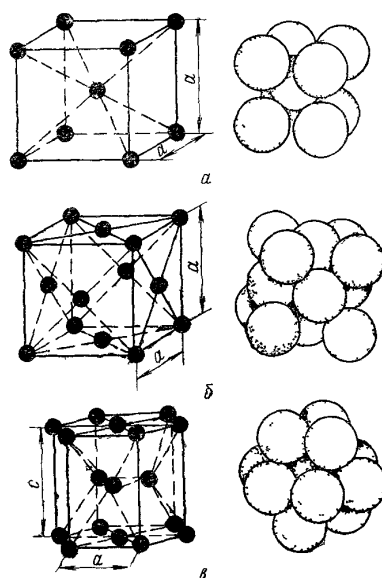


Рисунок 5 – Кристаллические решетки металлов и схемы упаковки атомов: а — ОЦК, б — ГЦК, в — ГПУ.

Плотность кристаллической решетки, т. е. объем, занятый атомами, которые условно можно рассматривать как жесткие шары, характеризуется координационным числом, под которым понимают число атомов, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от данного атома. Чем выше координационное число, тем больше плотность упаковки атомов.

В ОЦК ячейке наименьшее расстояние между атомами равно $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$. На этом расстоянии от данного атома находятся 8 соседей. Следовательно, координационное число для этой решетки соответствует 8. Коэффициент заполнения ячейки, определяемый как отношение объема, занятого атомами, к объему ячейки, составляет 68%.

Для ГЦК ячейки координационное число равно 12; каждый атом имеет 12 ближайших соседей на расстоянии $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, что соответствует наибольшей плотности упаковки или укладки в виде шаров. ГПУ решетка с $c/a=1,633$ имеет координационное число 12, что также соответствует наибольшей плотности упаковки шаров (атомов). У многих металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе, отношение c/a находится в пределах 1,57— 1,64, т.е. может отклоняться от плотнейшей упаковки ($c/a=1,633$). Если отношение c/a

значительно отличается от 1,633 (например, для цинка и кадмия), то координационное число гексагональной решетки соответствует 6.

ГЦК и ГПУ ($c/a=1,633$) решетки – наиболее компактные; в них коэффициент заполнения объема атомами равен 74%.

При уменьшении координационного числа до 6 коэффициент заполнения составляет около 50%, а при координационном числе 4 – всего около 25%.

Половину наименьшего расстояния между центрами атомов называют атомным радиусом. Атомный радиус возрастает при уменьшении координационного числа, так как при этом увеличивается пространство между атомами. Поэтому величины атомных радиусов разных металлов обычно приводятся к координационному числу 12.

Кристаллическая структура металлических нанокластеров соответствует наиболее плотной упаковке, а их форма отвечает минимальной площади поверхности и связанной с ней поверхностной энергии. Возможны три структуры с такими характеристиками, представляющие собой полиэдры с координационным числом 12. Минимальные полиэдры, состоящие из 13 атомов, показаны на рис. 6. Полиэдр со структурой ГЦК (fcc) имеет название – кубоктаэдр, со структурой ГПУ (hcp) – антикубоктаэдр. Третьей формой является структура икосаэдра (icos), имеющего симметрию 5-го порядка, которая невозможна для кристаллов произвольного размера и формы. Полиэдр с формой близкой к икосаэдрической можно построить в ромбоэдрической системе.

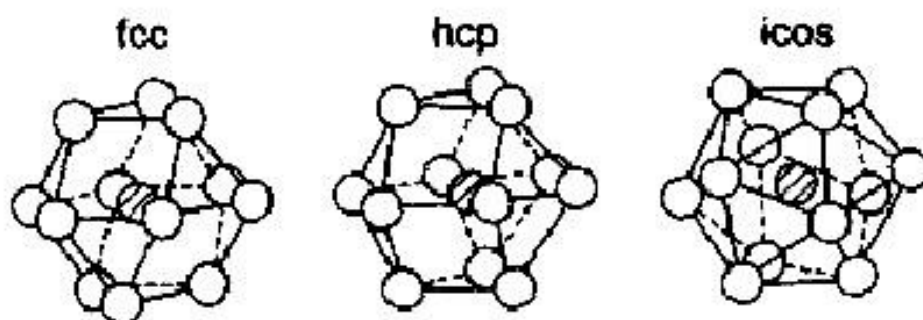


Рисунок 6 – Возможные структуры металлических кластеров.

Методика и порядок выполнения работы

Пример

Для того чтобы построить модель элементарной ячейки металла (например, цинка) со структурой ГПУ при помощи модуля построения кристаллов, необходимо выполнить следующие действия:

- 1) в поле тип кристалла выберите Hexagonal;
- 2) задать количество элементарных ячеек: $1*1*1=1$;
- 3) задать параметры a и c , рассчитанные по формулам:

$$a = 2R_{am}, \quad c = 1,633 a,$$

где R_{am} - атомный радиус – справочная величина ($R_{am}(Zn) = 1,39 \text{ \AA}$);

- 4) задать количество атомов в ячейке: 17;
- 5) задать характеристики каждого атома в окне Atom Data в соответствии с данными таблицы 1

Таблица 1 – Параметры атомов ГПУ элементарной ячейки цинка.

№ атома	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	Atom name	Element	Atom type	Charge
1	0	0	0	Zn1	Zn	**	0
2	1	0	0	Zn2	Zn	**	0
3	0	1	0	Zn3	Zn	**	0
4	1	1	0	Zn4	Zn	**	0
5	-1	0	0	Zn5	Zn	**	0
6	0	-1	0	Zn6	Zn	**	0
7	-1	-1	0	Zn7	Zn	**	0
8	0	0	1	Zn8	Zn	**	0
9	1	0	1	Zn9	Zn	**	0
10	0	1	1	Zn10	Zn	**	0
11	1	1	1	Zn11	Zn	**	0
12	-1	0	1	Zn12	Zn	**	0
13	0	-1	1	Zn13	Zn	**	0
14	-1	-1	1	Zn14	Zn	**	0
15	0.33	0.66	0.5	Zn15	Zn	**	0
16	0.33	-0.33	0.5	Zn16	Zn	**	0
17	-0.66	-0.33	0.5	Zn17	Zn	**	0

После экспорта данных элементарная ячейка кристалла в окне HyperChem будет иметь вид представленный на рисунке 7.

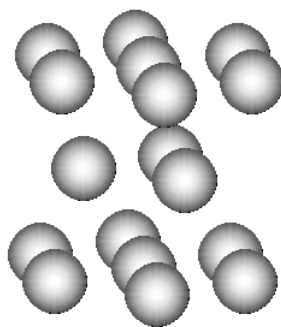


Рисунок 7 – Элементарная ячейка со структурой ГПУ.

Для построения модели координационного полиэдра в этой кристаллографической системе необходимо “срезать” верхнюю плоскость элементарной ячейки из 7 атомов (атомы № 8-14). Затем “достроить треугольник” из атомов, такой же, как в центре ячейки, только по другую сторону от нижней плоскости (их координаты такие же, как у атомов № 15-17, только $z = -0.5$). В результате получим полиэдр, состоящий из 13 атомов:

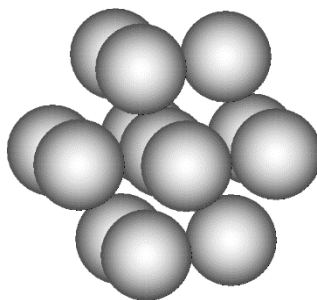


Рисунок 8 – Антикубоктаэдр из 13 атомов

Аналогичным образом строится модель ГЦК элементарной ячейки и соответствующий этой структуре полиэдр – кубоктаэдр (рис. 9). Координаты атомов a , b , c определяются весьма просто, т.к. структура задаётся в декартовой системе. Для того чтобы перейти от элементарной ячейки к кубоктаэдру необходимо “срезать” верхнюю плоскость и “достроить” четыре атома, таких как в центре только по другую сторону от нижней плоскости.

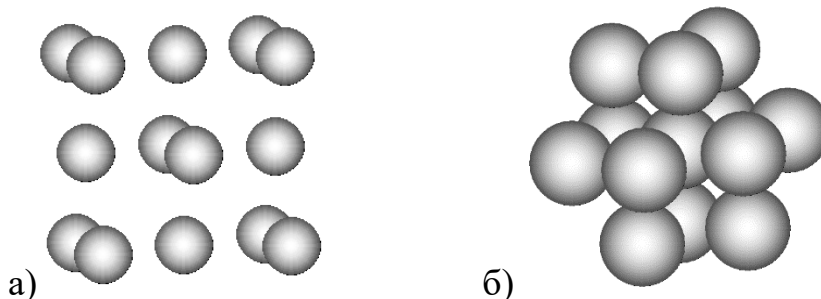


Рисунок 9 – Структуры ГЦК: элементарная ячейка (а), кубоктаэдр (б).

Приблизительную модель 13-ти атомного икосаэдра можно построить в среде HyperChem, выбрав ромбоэдрическую систему с $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ и задав координаты атомов согласно данных таблицы 2. В результате получается координационный полиэдр, вид которого показан на рисунке 10.

Таблица 2 – Параметры атомов в элементарном икосаэдре (цинка).

№ атома	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	Atom name	Element	Atom type	Charge
1	0	0	0	Zn1	Zn	**	0
2	1	0	0	Zn2	Zn	**	0
3	0	1	0	Zn3	Zn	**	0
4	0	0	1	Zn4	Zn	**	0
5	-1	0	0	Zn5	Zn	**	0
6	0	-1	0	Zn6	Zn	**	0
7	0	0	-1	Zn7	Zn	**	0
8	-1	0,67	0,67	Zn8	Zn	**	0
9	-0,67	-0,67	1	Zn9	Zn	**	0
10	0,67	-1	0,67	Zn10	Zn	**	0
11	1	-0,67	-0,67	Zn11	Zn	**	0
12	0,67	0,67	-1	Zn12	Zn	**	0
13	-0,67	1	-0,67	Zn13	Zn	**	0

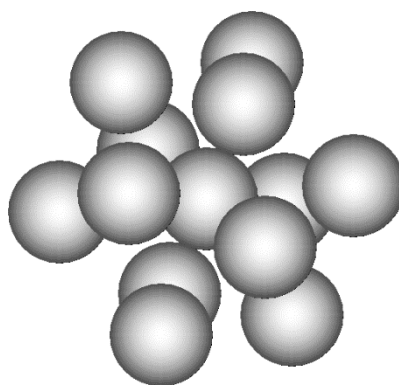


Рисунок 10. Икосаэдр из 13 атомов.

Многовариантное задание

1. Постройте модель ГПУ элементарной ячейки металла элемента согласно вашего варианта (табл. 3) и модель 13-ти атомного антикубктаэдра. Проведите геометрическую оптимизацию структуры полиэдра методом ZINDO/1. В таблице 5 укажите результаты расчета стандартной теплоты

образования. По наличию или отсутствию неспаренных электронов сделайте вывод о магнитных свойствах наночастицы (соответственно пара- или диамагнетик). Определите ΔE HOMO-LUMO (сделайте пересчёт эВ в Дж[†]). Результаты занесите в табл. 4.

2. Постройте модель ГЦК элементарной ячейки металла этого же элемента и 13-ти атомного кубоктаэдра, предварительно определив координаты атомов. Проведите геометрическую оптимизацию структуры полиэдра методом ZINDO/1 и аналогичным образом проанализируйте его.
3. Постройте модель 13-ти атомного икосаэдра металла данного элемента. Проведите геометрическую оптимизацию структуры полиэдра полиэдра методом ZINDO/1 и аналогичным образом проанализируйте его.
4. Рассчитайте для каждого из трёх полиэдров длины волн поглощаемого излучения $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$, ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; ΔE в Дж). Переведите λ в нм и по таблице 5 определите видимую окраску кластеров.
5. Сравните теплоты образования полиэдров и сделайте вывод о термодинамической устойчивости частиц. Выберите наиболее энергетически выгодную структуру.

Таблица 3 – Варианты заданий

№ варианта	Элемент	R_{am} ,	№ варианта	Элемент	R_{am} ,
1	Al	1,43	8	Mo	1,39
2	Ti	1,46	9	Ru	1,34
3	Cr	1,27	10	Rh	1,34
4	Fe	1,26	11	Pd	1,37
5	Cu	1,28	12	Ag	1,44
6	Cd	1,57	13	Ca	1,13
7	Nb	1,45	14	Mg	1,60

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).

Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;

[†] 1 эВ=1,6·10⁻¹⁹ Дж

- 2) рисунки моделей элементарной ячейки ГПУ и антикубоктаэдра, диаграмму энергетических уровней для полиэдра;
- 3) рисунки моделей элементарной ячейки ГЦК и кубоктаэдра, диаграмму энергетических уровней для полиэдра;
- 4) рисунок модели икосаэдра и диаграмму энергетических уровней;
- 5) таблицу 4 и вывод об энергетической стабильности полиэдров.

Таблица 4 – Результаты расчётов

Элемент	Полиэдр	ΔH_f° , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Магнитные свойства	ΔE , Дж	λ , нм	Окраска частицы
	антикубоктаэдр					
	кубоктаэдр					
	икосаэдр					

Таблица 5 – Длины волн спектра и соответствующие им окраски

Интервалы длин волн поглощаемого света, нм	Цвет поглощаемого излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет)
400-435	Фиолетовый	Жёлто-зелёный
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Жёлто-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Сине-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

Контрольные вопросы

1. Общие представления о кристаллической решетке и элементарной ячейке. Классификация кристаллографических систем.
2. Концепция плотной упаковки. Типы плотноупакованных структур, встречающиеся в макрокристаллах и наночастицах.
3. Как строится модель кристалла в HyperChem?
4. Какие свойства кластеров можно оценить при помощи моделирования в HyperChem?

Лабораторная работа № 7

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

Цель и содержание работы. Приобрести общие теоретические представления о молекулярной спектроскопии. Овладеть приёмами моделирования алмазоподобных кластеров из атомов элементов 4А подгруппы и анализа электронных и колебательных спектров моделей.

Теоретическое обоснование

В соответствии с исходными положениям квантовой механики переходы между различными уровнями энергии атомно-молекулярной системы сопровождаются поглощением или испусканием электромагнитного излучения, частота которого ν определяется разностью энергий системы в данных состояниях:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}.$$

В зависимости от того, с каким видом движения связан соответствующий переход, различают переходы между электронными уровнями, переходы между колебательными уровнями и переходы между вращательными уровнями энергии. Кроме того, возможны взаимодействия между различными видами движения, что приводит к появлению соответственно электронно-колебательных, электронно-вращательных и колебательно-вращательных переходов. Энергия электронных переходов составляет 1—100 эВ. С ними связано наблюдаемое поглощение и испускание излучения веществом в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Энергия колебательных переходов измеряется в десятых долях электронвольта. Им соответствуют инфракрасные спектры. Энергия вращательных переходов лежит в пределах тысячных долей электронвольта. Им соответствует радиочастотный диапазон. Такое резкое различие в значениях энергии отдельных видов движения

собственно и позволяет их рассматривать отдельно. Например, в рамках адиабатического приближения рассматривается движение электронов независимо от колебаний ядер и вращения молекулы как целого. При расчёте частот колебаний атомов можно, с одной стороны, пренебречь вращением молекулы как целого, а с другой – вместо рассмотрения движения электронов описать их действие на ядра атомов в виде потенциальных полей.

Электронные спектры

Поскольку для расчета электронного спектра необходимо вычисление энергии не только основного, но и возбужденных состояний, при расчёте электронных спектров в программе HyperChem в настройках квантово-химических методов необходимо установить опции, позволяющие проведение этих вычислений. При расчёте возбужденных электронных состояний в HyperChem используют метод конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction). По умолчанию конфигурационное взаимодействие не учитывается. Активизация данного метода производится при помощи кнопок Configuration Interaction (рис. 1), которые находятся в формах Semi-empirical Options и Ab Initio Options, открывающихся кнопками Options из форм настройки полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических методов в пункте меню Setup.

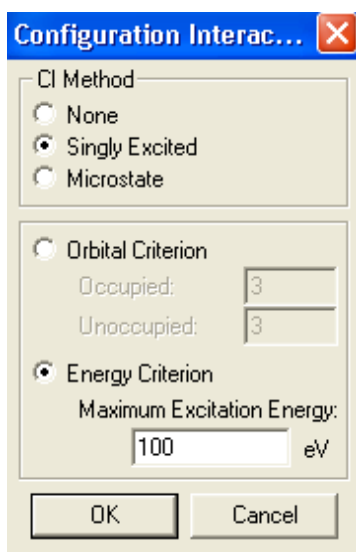


Рисунок 1 – Вид вкладки для настройки опций конфигурационного взаимодействия.

Кнопка Configuration Interaction доступна только при выборе опции RHF, т.е. при расчете ограниченным методом Хартри-Фока. Расчет методом

конфигурационного взаимодействия может проводиться только в одной точке, поэтому перед его проведением следует провести оптимизацию геометрии без использования данной опции. За исключением метода Хюккеля все квантово-химические методы могут быть использованы для расчета электронных спектров. Из полуэмпирических методов метод ZINDO/S является специально параметризованным для расчета электронных спектров молекул. Для расчета спектра при включенной опции Configuration Interaction в пункте меню Compute следует выбрать пункт Single Point. При этом программа проведет вычисления для основного состояния молекулярной модели и серии возбужденных состояний. Спектр включается в результате диагонализации матрицы элементов переходов между основным и возбужденным состояниями. После окончания вычисления для просмотра спектра следует выбрать пункт Electronic Spectrum пункта меню Compute (рис. 2).

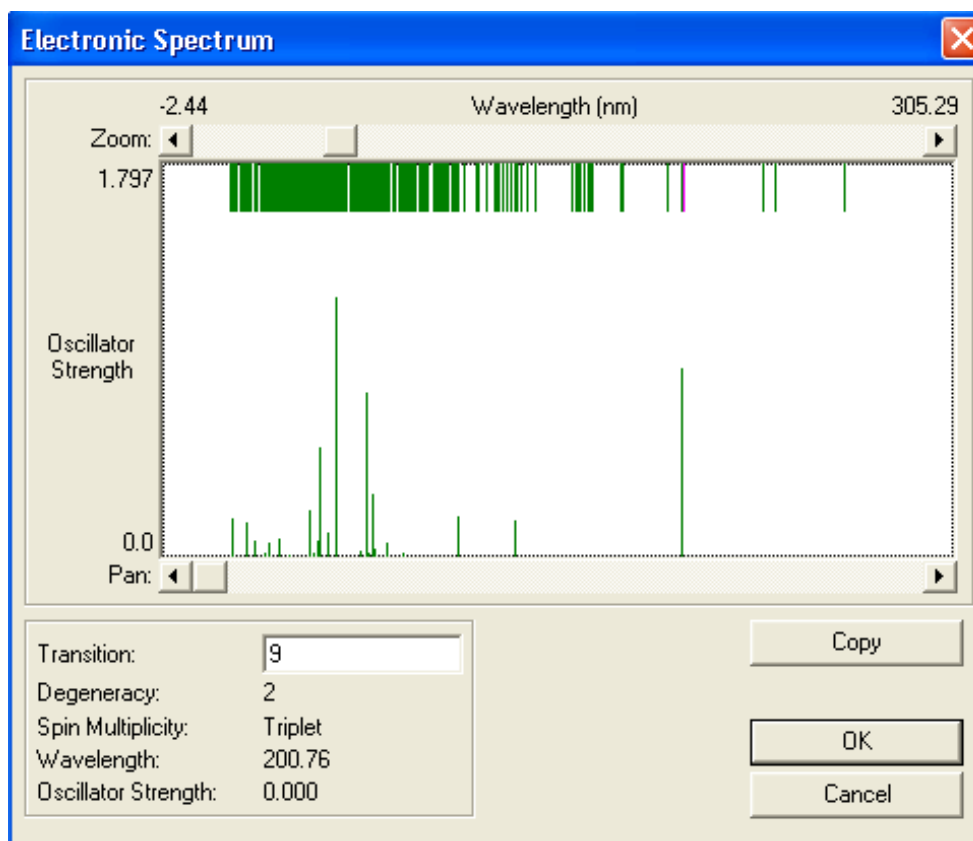


Рисунок 2 – Вид вкладки просмотра электронного спектра.

Верхний ряд полос представляет все возможные переходы с длинами волн Wavelength (в нанометрах). В нижнем ряду высота полос пропорциональна рассчитанной величине силы осциллятора (Oscillator

Strength), так что запрещенные переходы имеют полосы нулевой высоты. Для детального просмотра линий имеются ползунки Pan и Zoom, посредством которых можно соответственно перемещать и расширять изображение спектра. Щёлкнув мышью на интересующей полосе, можно её выделить. Выделив мышью нужную полосу, можно получить более детальную информацию о соответствующем переходе. При помощи кнопки Copy спектр может быть скопирован в буфер обмена Windows. Полная информация об электронном спектре может быть сохранена в Log-файле (перед началом вычислений его необходимо открыть с помощью пункта Start Log пункта меню File, а после выполнения расчетов закрыть – Stop Log).

Помимо длины волны и силы осциллятора электронное состояние характеризуется также степенью вырождения (Degeneracy). Одному и тому же значению энергии может соответствовать несколько волновых функций, те несколько различных стационарных состояний. Число состояний, имеющих одно и то же значение энергии, определяет кратность, степень вырождения или статистический вес уровня и обозначается часто g . Если под действием каких-то дополнительных факторов энергии вырожденных состояний становятся различными, то вырождение снимается, а в спектрах появляются дополнительные линии – происходит расщепление вырожденного энергетического уровня. Каждому электронному состоянию молекулы соответствуют определенные физические и химические свойства: форма молекулы, дипольный момент, реакционная способность. Например, молекула ацетилена в основном состоянии линейна, длины связей составляют $R_{C-H}=0,1058$ нм, $R_{C-C}=0,1208$ нм. При переходе в первое возбужденное состояние длина связи C-C увеличивается до 0,1388 нм, а угол H-C-C уменьшается до 120° , т.е. молекула становится уже не линейной, а плоской, причем связи C-H могут располагаться в цис- и транс- положениях относительно тройной связи.

В возбужденном электронном состоянии молекула может находиться не бесконечно, а в течение определенного времени – времени жизни τ . По величине времени жизни состояния характеризуются как долгоживущие

(метастабильные), время жизни которых $\tau_0 > 10^{-4} \text{ с}$ и короткоживущие, $\tau_0 < 10^{-4} \text{ с}$ (обычно $10^{-9} - 10^{-10} \text{ с}$). Переход из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией может происходить самопроизвольно (спонтанно) или под воздействием внешних причин (электромагнитного излучения, столкновения с другой молекулой и т.д.). Если при этом испустится или поглотится квант электромагнитного излучения, величина которого определяется разностью энергий состояний, то переход называется радиационным. Помимо радиационных, существуют так называемые безызлучательные переходы, при которых энергия электронного возбуждения превращается в теплоту или в другой вид энергии, расходуется на колебания ядер, химическую реакцию.

Колебательные спектры

В колебательной спектроскопии поглощение фотона $h\nu$ вызывает переход между двумя колебательными уровнями E_n :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0,$$

где n колебательное квантовое число (положительное целое). В соответствии с правилом отбора $\Delta_n = \pm 1$, поэтому инфракрасные переходы наблюдаются только между соседними колебательными уровнями и имеют частоту ν_0 , называемую характеристической модой.

Практически важным видом колебательной спектроскопии является раман-спектроскопия (комбинационное рассеяние). В рамановском рассеянии измеряют разность

$$\Delta\omega = |\omega_{inc} - \omega_{scat}|$$

между частотами падающего ω_{inc} и рассеянного ω_{scat} излучения. С этой разностью связана частота колебаний оптической ветви фононной моды. Наблюдаются два случая рассеяния, при которых происходит изменение частоты излучаемого фотона: 1) $\omega_{inc} > \omega_{scat}$ соответствует стоксовским линиям, и 2) $\omega_{inc} < \omega_{scat}$ - антистоксовским. Они называются неупругими. Активные в ИК-

диапазоне колебательные моды возникают вследствие изменения электрического дипольного момента μ молекулы, в то время как рамановски активные моды обусловлены изменением поляризуемости $P = \mu_{ind} / E$, когда вектор напряжённости электрического поля падающего света E вызывает изменение дипольного момента μ_{ind} в образце. Некоторые колебательные моды ИК-активны, т.е. видны в обычных ИК-спектрах, некоторые рамановски активны.

Перед началом расчётов колебательных спектров молекулярная структура должна быть оптимизирована. Наличие отрицательных частот в рассчитанном спектре является признаком несоответствия геометрии минимуму потенциальной энергии. Точность расчёта колебательного спектра молекулы зависит как от соответствия геометрии модели реальной структуре молекулы, так и от выбранного метода расчета энергии. При использовании полуэмпирических квантово-химических методов методы AM1 и PM3 дают лучшую сходимость результатов с экспериментом по сравнению с методами CNDO и INDO. Для неэмпирических методов точность расчётов возрастает с расширением базиса.

Расчет колебательных спектров для выбранного квантово-химического метода производится с помощью пункта Vibrations пункта меню Compute. При его запуске программа непосредственно приступает к расчету спектра в процессе, которого в статусной строке выдаются сообщения о ходе вычислительного процесса. После окончания вычислений в пункте меню Compute становится доступным пункт Vibrational Spectrum. При активации которого открывается одноименная вкладка (рис. 3), с помощью которой можно просмотреть рассчитанный спектр, а также произвести анимацию нормальных колебаний.

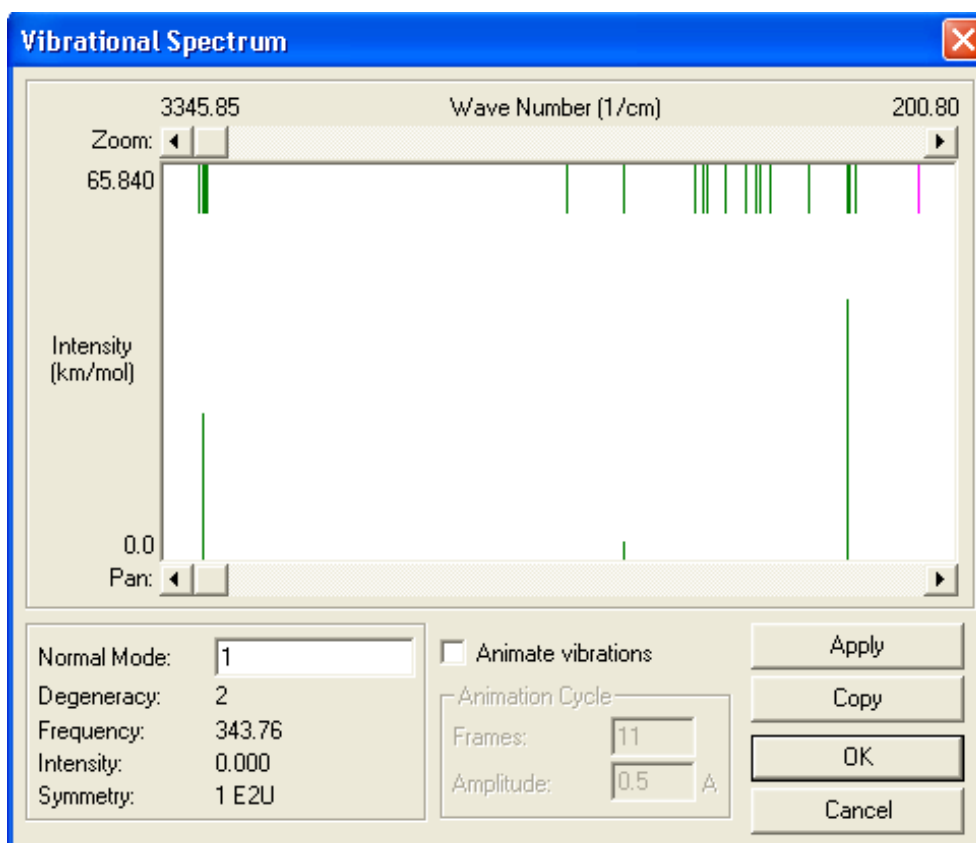


Рисунок 3 – Вид вкладки просмотра вибрационного спектра

Монохроматическое излучение (длина волны постоянна $\lambda = \text{const}$) наряду с ν и λ может характеризоваться волновым числом $\tilde{\nu}$, cm^{-1} :

$$h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}; \quad \tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c,$$

где c – скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме. Волновые числа характеризуют число длин волн, укладывающихся на отрезке единичной длины (1 см). Их использование является общепринятым при рассмотрении инфракрасных спектров.

В окне вкладки изображение спектра представлено в виде двух рядов линий, положение которых определяется соответствующей частотой нормальных колебаний (cm^{-1}). Верхний ряд линий представляет все частоты нормальных колебаний, в нижнем ряду высота линии для каждой частоты пропорциональна интенсивности перехода. В случае запрещенности переходов интенсивность линий равна нулю. Для выделенной полосы в левой нижней части формы выводится соответственно номер нормальной частоты (Normal Mode), фактор вырождения (Degeneracy), частота (Frequency), интенсивность (Intensity), и тип симметрии (Symmetry). При включенной галочке Animate

Vibrations можно визуализировать соответствующее нормальное колебание. Для этого в пункте полей Animation Cycle необходимо установить параметры цикла анимации изображения: число изображений за цикл (Frame) и амплитуду вибраций (Amplitude) в ангстремах. После этого при нажатии кнопки Apply в главном окне программы изображение модели начнет вибрировать, повторяя форму данного нормального колебания.

Методика и порядок выполнения работы

Углеродный кластер со структурой алмаза в программе HyperChem получаем следующим образом: к атому углерода, с помощью функции Add Hydrogens добавляем 4 атома водорода, замещаем их на атомы углерода (левой клавишей), к которым, в свою очередь, присоединяем водород. Далее ещё один раз заменяем атомы водорода на углерод и покрываем их водородом. После этого некоторые атомы водорода попарно сольются. Их необходимо удалять, заменяя одним атомом углерода, который должен быть соединен с двумя соседними атомами углерода. Для этого сначала замените один атом водорода на углерод (левой клавишей), затем удалите второй атом водорода (правой клавишей) и только после этого соедините новый атом углерода с тем, что был связан с удаленным водородом. Структура модели при таком способе построения должна оставаться симметричной. Продолжая таким образом можно увеличивать кластер до необходимых размеров. При завершении модели можно удалить оставшиеся атомы водорода и получить в результате просто углеродный кластер. А можно ещё один раз использовать функцию Add Hydrogens и получить в итоге кластер с гидрогенизированной поверхностью (рис 4).

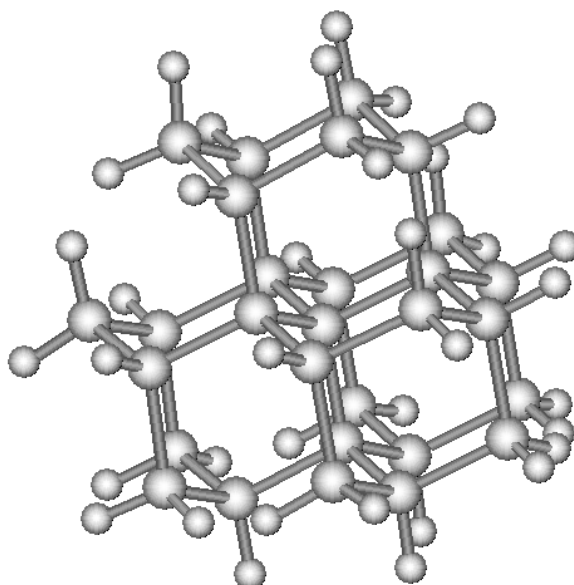


Рисунок 4 – Гидрогенизированный кластер с решёткой алмаза.

Для оксидирования поверхности после последнего использования функции Add Hydrogens замените на кислород не только слившиеся атомы водорода, но и остальные, выбирая при этом пары близко расположенных атомов.

Если необходимо гидроксидировать поверхность, то постройте сначала гидрогенизированную модель. Затем все атомы водорода замените на атомы кислорода и далее с помощью функции Add Hydrogens к каждому атому кислорода присоедините по атому водорода для образования связи C–OH.

В случае аминирования поверхности, также постройте сначала гидрогенизированную модель и замените все атомы водорода на атомы азота. Затем с помощью функции Add Hydrogens к каждому атому азота присоедините по два атома водорода для образования связи C–NH₂.

По завершении построения модели оптимизируйте её.

Многовариантное задание

Расчет колебательного спектра

1. Постройте модель функционизированного кластера 4А-элемента в соответствии с заданием вашего варианта (таблица 1), содержащую не более 50 атомов. Оптимизируйте структуру модели сначала методом

ММ+, а затем полуэмпирическим методом (PM3). Рассчитайте вибрационный спектр кластера (Compute\Vibrations) и по завершении расчётов откройте окно со спектром, выбрав пункт Vibrational Spectrum. Укажите в табл. 2 характеристики пяти наиболее сильных полос поглощения. Рассмотрите соответствующие этим полосам колебательные моды атомов кластера, визуализировав их посредством анимации.

2. Постройте модель функционизированного кластера 4А-элемента в соответствии с заданием вашего варианта (таблица 1), содержащую не более 20 атомов. Оптимизируйте структуру модели сначала методом ММ+, а затем полуэмпирическим методом (PM3). Рассчитайте электронный спектр этого кластера, используя метод ZINDO/S. Для этого активируйте в опциях данного метода конфигурационное взаимодействие, выбрав Singly Excited, установите критерий максимальной возбуждающей энергии E_{exc} на 10 эВ и далее запустите расчет (Single Point). По окончании откройте окно со спектром, выбрав пункт Electronic Spectrum. Укажите в табл. 2 характеристики пяти наиболее сильных полос поглощения.

Таблица 1 – Варианты заданий

№ варианта	Элемент 4А подгруппы	Элемент (группа) для функционизации
1	C	Кислород
2	Si	Кислород
3	Ge	Кислород
4	Sn	Кислород
5	C	Гидроксильная группа
6	Si	Гидроксильная группа
7	Ge	Гидроксильная группа
8	Sn	Гидроксильная группа
9	C	Аминогруппа
10	Si	Аминогруппа
11	Ge	Аминогруппа
12	Sn	Аминогруппа
13	Si	Водород
14	Ge	Водород

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).

Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;
- 2) рисунок модели большого алмазоподобного кластера и его колебательный спектр;
- 3) рисунок модели малого алмазоподобного кластера и его электронный спектр;
- 4) таблицу 2 (укажите нумерацию полос, внесённых в таблицу, на рисунках соответствующих спектров).

Таблица 2 – Результаты расчётов

№ п/п	4А- элемент	Функ- циоли- зация	Интенсивные полосы на электронном спектре			Интенсивные полосы на колебательном спектре	
			ν , нм	Degeneracy	Transition	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	I, km/mol

Контрольные вопросы

1. Общие представления о молекулярной спектроскопии. Что характеризуют электронные спектры?
2. Что такое колебательная спектроскопия? Каких видов она бывает?
3. Как проводится расчёт электронных спектров в HyperChem? В чём суть метода конфигурационного взаимодействия?
4. Как проводится расчёт колебательных спектров в HyperChem? Какую информацию даёт полученный спектр?

Лабораторная работа № 8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Цель и содержание работы. Ознакомиться со средствами моделирования динамики молекул и их систем в среде HyperChem. Научиться задавать параметры динамического процесса и получать его результаты в удобном виде.

Теоретическое обоснование.

Для того чтобы описать динамику элементарного взаимодействия группы атомов молекулярной системы, необходимо, строго говоря, решать зависящее от времени уравнение Шредингера для различных начальных состояний микросистемы с последующим усреднением эволюции системы по начальному распределению этих микросостояний. Решение уравнения Шредингера, определяющего волновую функцию системы $\psi(x,t)$ в момент времени t по $\psi(x,0)$, представляет еще большие трудности, чем в стационарном случае. Некоторые результаты могут быть получены, когда переходы с одного уровня на другой вызываются слабыми воздействиями, так что эти воздействия можно рассматривать как возмущение.

Метод молекулярной динамики.

Этот метод состоит в численном решении уравнений классического движения – уравнений Ньютона ансамбля атомов, составляющих молекулярную систему

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i}$$

где r_i - радиус-вектор i -го атома, F_i - суммарная сила, действующая на i -ый атом со стороны остальных атомов, m_i - масса соответствующего атома.

Силы F_i считаются как антиградиент потенциальной энергии по координатам соответствующего атома:

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial r_i}$$

Скорости атомов представляют собой первые производные по времени от координат:

$$v_i = -\frac{\partial r_i}{\partial t}$$

При численном интегрировании уравнений движения производные по времени заменяются конечными разностями. В тех случаях, когда градиент потенциальной энергии не вычисляется явно, при вычислении сил также используется конечно-разностная аппроксимация. Например, ограничиваясь для производных по времени от скорости и координат аппроксимацией конечными разностями первого порядка, получим следующую итерационную последовательность для вычисления скоростей и координат атомов

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t \quad (1)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (2)$$

Зная координаты и скорость каждого атома в начальный момент времени (начальные условия) по уравнениям (1), (2) можно вычислить координаты и скорости всех атомов в последующие моменты, т. е. получить траекторию движения молекулярной системы в фазовом пространстве. Данный одношаговый алгоритм является простейшим из возможных численных решений дифференциальных уравнений. Существует большое количество более точных численных методов, однако далеко не все они пригодны для использования в молекулярной динамике. Поскольку в молекулярно-

динамических экспериментах могут исследоваться системы, включающие тысячи и десятки тысяч уравнений, приходится ограничиваться наиболее простыми и более быстрыми алгоритмами численного интегрирования, а методы порядка выше третьего и многошаговые методы, несмотря на их высокую точность, практически не используются.

Метод броуновской динамики.

Как указывалось выше, для моделирования динамического поведения молекулярных систем в растворе методом молекулярной динамики решаются уравнения движения исследуемой системы совместно с молекулами растворителя. Даже при использовании периодических граничных условий необходимость решения уравнений движения в явном виде для большого числа молекул растворителя сильно замедляет вычислительный процесс. В результате для больших молекул растворенного вещества, например полимеров, не удастся за приемлемое время получить достаточно длинную молекулярно-динамическую траекторию, содержащую представительную выборку конформаций изучаемой макромолекулы. В методе броуновской динамики эта проблема разрешается тем способом, что вместо того, чтобы учитывать молекулы растворителя явно, их действие на изучаемую молекулярную систему заменяется действием эффективных сил трения, действующих на каждый ее атом и случайных сил. Случайные силы действуют с определенной частотой. В период времени между двумя последовательными случайными воздействиями выделенный атом движется под действием сил со стороны других атомов молекулы и силы трения. Эта сила напоминает броуновское движение частицы микроскопических размеров в вязкой жидкости. При наблюдении такой частицы в оптический микроскоп характер ее поведения напоминает последовательность случайных толчков, в период между которыми частица движется под действием силы тяжести и силы трения со стороны жидкости. Отсюда происходит и название метода моделирования — броуновская динамика. Другое название метода — ланжевеновская динамика — происходит из названия математических уравнений, описывающих такое движение,

уравнений Ланжевена.

При численном интегрировании уравнений Ланжевена в программе HyperChem используется алгоритм. Производные заменяются конечными разностями, и координаты и скорости атомов вычисляются по следующим итерационным формулам.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + c_1 \Delta t v_i(t) + c_2 \Delta t^2 \frac{F_i(t)}{m_i} + r_i^G$$

$$v_i(t + \Delta t) = c_0 v_i(t) + c_1 \Delta t \frac{F_i(t)}{m_i} + v_i^G$$

Метод Монте-Карло

В отличие от методов молекулярной и броуновской динамики метод Монте-Карло не является в строгом понимании динамическим методом. Он применяется для анализа статистических характеристик молекулярной системы. Если в методах молекулярной и броуновской динамики статистические характеристики вычисляются на основании эргодической гипотезы усреднения по времени динамической траектории молекулярной системы в фазовом пространстве, то в методе Монте-Карло статистические характеристики вычисляются путем усреднения по ансамблю. С этой целью вместо решения уравнения движения генерируется большое количество случайных конфигураций молекулярной системы, на основании которых и вычисляются средние характеристики. Любая термодинамическая характеристика молекулярной системы может быть вычислена как соответствующее среднее путем интегрирования по объему фазового пространства. Идея метода Монте-Карло состоит в том, чтобы вычисление многомерных интегралов заменить вычислением средних значений. Суть метода легко понять на примере вычисления одномерного интеграла. Пусть необходимо вычислить одномерный интеграл:

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

По теореме о среднем значении этот интеграл может быть представлен также через среднее значение функции $f(x)$ на интервале интегрирования:

$$I = \langle f(x) \rangle (b - a) \quad (4)$$

Поэтому если бы мы умели независимым образом вычислить среднее значение функции на интервале интегрирования, то по формуле (4) могли бы получать оценку интеграла. Для вычисления среднего в методе Монте-Карло используется метод генерации случайных чисел. На основании выборки $f(x)$ вычисляется среднее значение функции

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)$$

С использованием этого среднего получается формула для оценки интеграла

$$I \approx \frac{b-a}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)$$

Выбор метода расчета энергии при молекулярно-динамическом моделировании в среде HyperChem осуществляется так же, как и при решении других задач компьютерной химии, в пункте меню Setup выбором и заданием требуемых опций в одном из пунктов Molecular Mechanics (Молекулярная механика), Semi-empirical (Полуэмпирические), Ab Initio (Не эмпирические).

Запуск программы молекулярно-динамического моделирования и настройка необходимых опций производится с использованием пункта Molecular Dynamics пункта меню Compute. При этом открывается форма Molecular Dynamics Options (рис. 1), в полях которой устанавливаются соответствующие настройки.

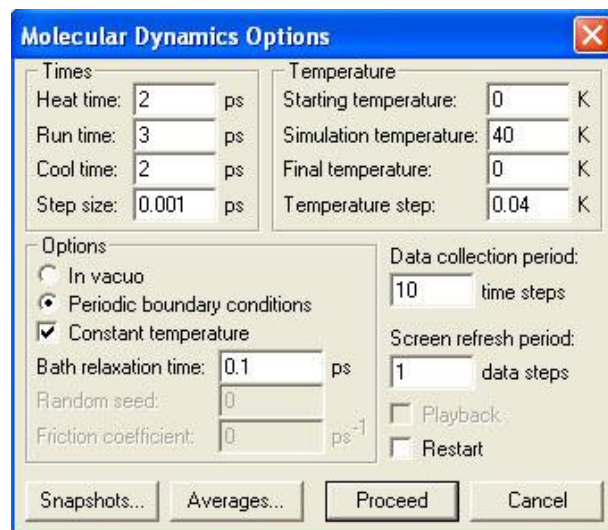


Рисунок 1 – окно Molecular Dynamics Options

Весь процесс моделирования может разбиваться на три стадии:

- 1) нагревание (Heating), в процессе которого путем периодической перенормировки скоростей температура системы поднимается от начальной (Starting temperature) до заданной Simulation temperature);
- 2) выдержка (Running), в процессе которой при постоянном значении заданной температуры производится интегрирование заданного времени;
- 3) охлаждение (Cooling) от заданной до конечной температуры (Final temperature).

В группе Times расположены поля для задания времени нагревания (Heat time), времени выдержки при постоянной температуре (Run time), времени охлаждения (Cool time) и величины шага интегрирования (Step size). По умолчанию в полях Heat time и Cool time установлены значения 0. При этом в группе полей Temperature доступным является только одно поле Simulation temperature, в котором устанавливается значение постоянной температуры интегрирования. В этом случае процесс осуществляется в одну стадию и представляет собой выдержку при заданной температуре интегрирования. Если установить отличное от нуля значение в поле Heat time, то доступными становятся также поле для установки начальной температуры (Starting temperature) и поле для задания шага изменения температуры (Temperature step). В этом случае интегрирование будет включать две стадии: нагревание и

выдержку при постоянной температуре. Если установить отличным от нуля также и значение в поле Cool time, то доступным становится и поле Final temperature, в котором следует установить температуру, до которой следует охлаждать систему после выдержки при постоянной заданной температуре т. е. в этом случае процесс будет включать все три стадии изменения температуры, а общее время счета будет равно сумме времени нагревания, времени выдержки и времени охлаждения.

Группа Options содержит радиокнопки для выбора типа граничных условий, галочку Constant temperature и поле Bath relaxation time для выбора условий изменения температуры. Поля Random seed для установки начальных значений датчика случайных чисел и Friction coefficient в молекулярной динамике не используются и поэтому всегда не доступны.

По умолчанию включенной является только радиокнопка In vacuo, что соответствует моделированию молекулярной системы в вакууме. Кнопка Periodic boundary conditions становится доступной, только если в пункте меню Setup установить параметры ячейки периодичности. В этом случае у пользователя появляется выбор: моделировать поведение системы в вакууме или в водном растворе с периодическими граничными условиями.

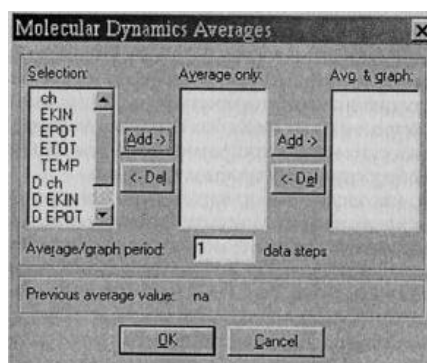


Рисунок 2 – Вид формы Molecular Dynamics Averages

Одной из целей данного моделирования является получение числовых значений Температуры и Энергии. Для этого необходимо открыть окно Molecular Dynamics Averages нажатием кнопки Averages...(рис. 2) Отмечаем подлежащие регистрации параметры: EKIN, EPOT, ETOT, TEMP (кинетическая,

потенциальная, полная энергии и температура соответственно) и добавляем их в окно Averages only. Для того чтобы в процессе вычислений анализировать также изменение геометрических характеристик модели (расстояний между выбранными атомами, валентных и двугранных углов), необходимо предварительно создать для них именованные выделения (Name Selection). Для этого необходимо выделить при помощи мыши нужную группу атомов и в пункте меню Select выбрать пункт Name Selection. В открывшейся форме (рис. 3) в поле Other (Иные) следует ввести имя для созданного выделения, например ch (расстояние между атомами углерода и водорода). После этого данное расстояние будет доступно при выводе результатов молекулярно-динамического моделирования.

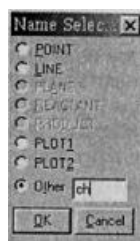


Рисунок 3 – Форма для сохранения именованных выделений

Для получения результатов моделирования нужно задать файл сохранения табличных данных. Для этого в пункте меню File выбираем Start Log и указываем имя и адрес сохраняемого файла данных.

После выбора параметров молекулярного моделирования нажимаем Proceed в окне Molecular Dynamics Options. По завершении процесса закройте файл данных (в меню File выбираем Stop Log) и открываем папку, в которую сохраняли данный файл. В ней должны появиться 2 файла. Открываем тот из них, который определяется как приложение Microsoft Excel. Данные сохраняются программой HyperChem в неудобном для работы виде: значения time, EKIN, EPOT, ETOT, TEMP содержатся в одной ячейке, тогда как для построения, к примеру, графика, нужно разделить их по разным ячейкам. Для этого в Microsoft Excel выделяем ячейки со значениями и выполняем следующие действия. Открываем Мастер текстов (Данные→Текст по столбцам)

и выбираем: формат данных – с разделителями, символ-разделитель – запятая, формат данных столбца – общий. Теперь с данными можно работать дальше. Можно построить графики зависимостей различных параметров от времени, на которых наглядно видны все изменения, происходящие с системой за время динамического моделирования.

Методика и порядок выполнения работы

Многовариантное задание

1. Постройте оптимизированную (ММ+) модель молекулы краун-эфира – «хозяина» в соответствии с данными вашего варианта (табл. 1). Далее поместите ион – «гостя» рядом с плоскостью молекулы (располагать ион в центре молекулы нельзя!), но как можно ближе к её центральной оси симметрии и повторно проведите геометрическую оптимизацию.

2. Создайте именованное выделение – расстояние между ионом и одним из атомов кислорода в молекуле краун-эфира (Me-O).

3. Откройте Log-файл и проведите молекулярно-динамическое моделирование комплекса при температуре 40 К. Задайте параметры температурного режима следующие: Heat time - 0; Run time - 4; Cool time - 0; Step size - 0.01 ps; Simulation temperature – 40 К (другие параметры – по умолчанию). В качестве функций отклика, открыв вкладку Averages..., выберите среднюю кинетическую энергию D E_{KIN} и расстояние Me-O. По окончании закройте Log-файл.

4. В Log-файле формата Microsoft Excel преобразуйте числовой массив по столбцам и затем скопируйте его в отдельный документ с результатами расчётов. После данной процедуры оба Log-файла (формата Microsoft Excel и txt) можно удалить.

5. Аналогичным образом проведите ещё несколько моделирований исходного комплекса, увеличивая каждый раз температуру на 20 К, до того как произойдёт его разрушение, т.е. вы уведете что ион начал непрерывно удаляться от молекулы. Сохраняя результаты в одном документе Microsoft Excel, оформите заголовки колонок как показано на рисунке 4.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1			40 K			60 K			80 K			100 K			120 K	
2	time, ps		Mg-O, Å	D EKin, kcal/mol		Mg-O, Å	D EKin, kcal/mol		Mg-O, Å	D EKin, kcal/mol		Mg-O, Å	D EKin, kcal/mol		Mg-O, Å	D EKin, kcal/mol

Рисунок 4 – Заголовок таблицы результатов моделирования

6. Обобщите полученные результаты, построив два графика временных зависимостей параметров D EKin и Me-O (на одном покажите зависимости DEKin для разной температуры, а на другом – зависимости Me-O). Определите интервал температуры, при достижении которого происходит диссоциация супрамолекулярного соединения.

Таблица 1 – Варианты заданий

№ варианта	Молекула «хозяина»	Ион – «гость»	№ варианта	Молекула «хозяина»	Ион – «гость»
1	Дибензо-18-краун-6	Ca ²⁺	5	Дибензо-18-краун-6	Zn ²⁺
2	21-краун-7	Cd ²⁺	6	21-краун-7	Ag ⁺
3	18-краун-6	K ⁺	7	18-краун-6	Cu ²⁺
4	15-краун-5	Na ⁺	8	15-краун-5	Mg ²⁺

Содержание отчета и его форма:

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP). Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, ФИО студента, рисунок модели комплекса, графики временных зависимостей параметров DEKin и Me-O и вывод. Отдельно приложите файл с расчётными данными Microsoft Excel.

Контрольные вопросы

1. В чём предназначение методов динамического моделирования молекулярных систем.
2. Каковы основные отличия метода броуновской динамики и метода Монте-Карло от молекулярной динамики.
3. Как проводится молекулярно-динамическое моделирование в HyperChem?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия. М.: Солон-Пресс, 2005.
2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / [Т.Г. Баличева и др.]; под ред. А. Б.

Никольского. - М.: Изд. центр «Академия», 2006. - 448 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания для студентов по организации самостоятельной
работы по дисциплине "Квантовая химия"**

для студентов направления подготовки
04.03.01 Химия

Модуль: Физическая и коллоидная химия

Направленность (профиль):

Органическая и медицинская химия

Ставрополь
2026

Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины «Квантовая химия»

Самостоятельная работа студентов включает: изучение теоретического материала, подготовку к практическим занятиям и экзамену, выполнение курсовой (расчетно-графической, контрольной) работы.

Целью самостоятельной работы является формирования набора универсальных и общепрофессиональных компетенций бакалавра.

Компетенции обучающегося по направлению подготовки 04.03.01 Химия, формируемые в результате изучения дисциплины «Квантовая химия»: УК -6 (способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни); ОПК-1 (способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений); ОПК-3 (способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники).

Задачей дисциплины является получение углубленных знаний по теоретическим основам химического и физико-химического анализа, овладение практическими приемами и средствами проведения основных методов анализа, получение навыков математической обработки результатов анализа.

Критерии оценивания компетенций.

Оценка «отлично» выставляется студенту, если

- он продемонстрировал высокое умение применять полученные знания и навыки на практике через решение конкретных задач базового и продвинутого уровня, свободно без затруднений справился с поставленными задачами, показав владение разносторонними приемами и навыками их выполнения, не допустил ошибок и неточностей;

Оценка «хорошо» выставляется студенту, если

- он продемонстрировал умение применять полученные знания на практике через решение конкретной задачи базового уровня, справился с поставленной задачей, показав владение необходимыми приемами и навыками

ее выполнения, при этом допустил не более одной ошибки;

Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если

- он продемонстрировал посредственное умение применять полученные знания на практике через решение конкретной задачи базового уровня, с трудом справился с поставленной задачей, при этом допустил не более двух ошибок;

Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, если:

- он не продемонстрировал умение применять полученные знания на практике через решение конкретной задачи базового уровня, не справился с поставленной задачей или допустил при ее решении три и более серьезные ошибки.

Методические материалы по изучению теоретического материала

В процессе изучения дисциплины по темам, вынесенным на самостоятельное изучение, студенты должны подготовить обзор, пользуясь научной литературой, учебниками, учебными пособиями, а также возможно использовать материалы электронных ресурсов сети "Интернет".

Самостоятельная работа с книгой может быть успешной, если текст не только прочитан, но и законспектирован. Существует несколько **форм записей**, но любая форма записи не даст нужного результата, если не будет пробуждать мысли того, кто ее ведет, если отсутствует активная работа ума и формирование своих выводов из прочитанного.

Выбор формы записи зависит от индивидуальных особенностей человека, его образованности и опыта. При этом не меньшую роль играет назначение записей, то есть то, какие задачи ставит перед собой человек (для самообразования, для выступления на семинаре, для использования в будущем).

Введение записей мобилизует наряду со зрительной памятью, также и моторную память. Кроме того, у человека, систематически ведущего записи изучаемой литературы, создается свой фонд материалов для быстрого повторения и мобилизации накопленных знаний.

Все записи должны быть убористыми и компактными. Интервалы между

строками должны быть достаточными, чтобы вписывать дополнения. Рекомендуется вести записи ручкой, а карандашом или ручкой другого цвета пользоваться для отметок и выделений при последующей работе. Полезно также датировать записи.

Записи могут носить различный характер: план, выписки, тезисы, аннотирование, конспектирование, реферирование.

1. План - наиболее краткая формой записи.. Это перечень вопросов, рассматриваемых в книге или статье. План обычно раскрывает структуру произведения, логику автора, способствует лучшей ориентации в содержании.

Так, составленным планом можно воспользоваться, чтобы вспомнить прочитанное или быстро отыскать в книге нужное место. Представление об основных пунктах плана дает оглавление книги, поэтому во многих случаях наименования глав и разделов можно использовать в качестве пунктов. Составление плана приучает логически мыслить, вырабатывать умение сжато и последовательно излагать суть вопроса в письменной и устной форме.

Существует два способа составления плана: работа над ним по ходу чтения и составление плана после ознакомления с произведением. При этом план получается более последовательным и стройным.

Трудность составления плана состоит в том, что надо выяснить для себя, прежде всего, построение изучаемого текста, ход мыслей автора и лишь затем изложить содержание работы кратко и ясно. При всей своей краткости план дает представление о содержании прочитанного. Следует учесть, что форма плана не исключает цитирования отдельных мест и обобщений. Различают простой и развернутый план. В отличие от простого плана развернутый план не только содержит перечисление вопросов, но и раскрывает основные идеи произведения, может включать выдержки из него, схемы, таблицы. Планом, особенно развернутым, необходимо пользоваться при написании выступления или статьи.

В целом развернутый план дает гораздо большее представление о произведении, его основных идеях, задачах, которые в нем решаются. Он может включать положения, замечания, собственные мысли студента.

Важно знать, что составление планов помогает вырабатывать способность к отвлеченному, абстрактному мышлению, но наибольшую пользу составление плана даст подготовленным лицам, которые бывают достаточно лишь взглянуть на перечень основных вопросов, чтобы воспроизвести содержание прочитанного.

2. Тезисы - более сложная и совершенная форма записи, чем составление плана.

Это сжатое изложение основных мыслей прочитанного произведения или подготовляемого вступления. Особенностью тезисов является их утвердительный характер.

В них сосредотачивается самое главное, только выводы и обобщения, в них меньше доказательств, иллюстрации и пояснений. Тезисы не должны повторять дословно текст, но в ряде мест могут быть близки к нему, воспроизводя некоторые характерные выражения автора, важные для понимания хода его мыслей. Составление тезисов помогает глубже понять основные идеи произведения, выделить главное в нем; приучают сжато, точно и четко сформулировать свои мысли, повышает культуру речи и письма. При составлении тезисов учитывают следующее. Прежде всего, если произведение небольшое, необходимо внимательно изучать его в целом, если большое - изучать по главам и разделам. Затем, когда будут ясны основные идеи, кратко и последовательно излагать их в виде пунктов.

Различают простые и сложные, развернутые тезисы. Если записывают только утверждение чего - либо, такой тезис называют простым, а сложным тезисом будет выражение главной мысли, содержащее, кроме утверждения, еще и краткое ее доказательство.

Часто тезисы формулируются самим автором как выводы и обобщения в заключении книги или разделах книги. Нередко тезисы выделяются в тексте другим шрифтом.

Рекомендуется делать тезисные записи своими словами, причем можно записывать один абзац за другим, учитывая смысловую связь между ними. Но в

большинстве случаев следует составлять сводный тезис, сложный по форме. При этом объединяется несколько утверждений, тесно связанных между собой.

Тезисы по содержанию очень близки к **конспекту**, но конспект носит более описательный характер, и его положения не столь категоричны, как в тезисах. Кроме того, конспект представляет собой более полную форму записи.

Следует отметить, что различие между формами записей условно, но в любой форме запись - важнейшая часть самостоятельной работы с книгой.

3. Выписки. Это записи текста из книги: теоретических положений, статистических данных, имеющих по мнению читателя важное значение.

Достоинство выписок состоит в точности воспроизведения текста книги, удобстве пользования записями при последующей работе, в накоплении обобщений и фактического материала. Выписки полезны для повторения, освежения в памяти прочитанного, для быстрой мобилизации своих знаний, когда необходимо в короткий срок вспомнить материал. Выписки выделяют из текста самое главное и тем самым помогают глубже понять его. Без них трудно обойтись при подготовке доклада, реферата, выступления. Выписки следует рассматривать как составную часть тезисов и конспектов.

Выписывать текст можно и по ходу чтения и после его завершения. В последнем случае надо замечать места, которые потом будут выписаны. Необходимо каждую выписку снабжать ссылкой на источник с указанием соответствующей страницы. Это нужно, чтобы в последствии можно было быстро найти в книге соответствующее место. Целесообразно выписывать из текста только такие места, в которых содержится самое главное, суть вопроса. Выписки должны быть ориентированы на изучение произведения в целом, а не отдельных мест, поскольку положения, вырванные из общего контакта, понимаются нередко совсем не так, как этого хотел автор. Иначе говоря, отдельно взятые, лишенные пояснений выдержки могут быть не поняты или поняты неправильно.

Выписки бывают дословные (цитаты) и «свободные», когда мысли автора излагаются своими словами. Следует учесть, что большие отрывки, которые трудно цитировать, целесообразнее в краткой форме переложить своими

словами, но «яркие» и важные места лучше выписывать дословно. Каждую цитату следует заключать в кавычки. Если ее берут из середины предложения, то после вводных кавычек ставят три точки. Ставят их и в конце цитаты, если из предложения опущены последние слова.

Следует знать, что какого-либо единого метода выписок, годного для всех случаев, не существует, поскольку у каждого человека свои особенности мышления и восприятия, свои подход к теме. Все это влияет на содержание и характер выписок.

Выписки рекомендуется хранить в картотеке, конвертах или папках, на которых следует обозначить общую тему.

4. Аннотация - еще одна форма записи, являющаяся кратким обобщением содержания книги. Ею удобно пользоваться, если имеется намерение вернуться к изучаемому произведению. Аннотация может быть необходима и для того, чтобы не забыть о нем.

Для составления аннотации надо сначала полностью прочесть и глубоко продумать произведение. При всей своей краткости аннотация может содержать отдельные фрагменты авторского текста, а не только оценку книги или статьи.

5. Резюме очень близко к аннотации. Это запись, являющаяся краткой оценкой прочитанного материала. Различие между ними состоит в том, что аннотация сжато характеризует произведение в целом, а резюме концентрирует внимание на его выводах, главных итогах.

6. Конспект - наиболее совершенная и наиболее сложная форма записи. Слово «конспект» происходит от латинского «conspectus», что означает «обзор, изложение». В правильно составленном конспекте обычно выделено самое основное в изучаемом тексте, сосредоточено внимание на наиболее существенном, в кратких и четких формулировках обобщены важные теоретические положения.

Конспект представляет собой относительно подробное, последовательное изложение содержания прочитанного. На первых порах целесообразно в записях ближе держаться тексту, прибегая зачастую к прямому цитированию автора. В

дальнейшем, по мере выработки навыков конспектирования, записи будут носить более свободный и сжатый характер.

Конспект книги обычно ведется в тетради. В самом начале конспекта указывается фамилия автора, полное название произведения, издательство, год и место издания. При цитировании обязательная ссылка на страницу книги. Если цитата взята из собрания сочинений, то необходимо указать соответствующий том. Следует помнить, что четкая ссылка на источник - непереносимое правило конспектирования. Если конспектируется статья, то указывается, где и когда она была напечатана.

Конспект подразделяется на части в соответствии с заранее продуманным планом. Пункты плана записываются в тексте или на полях конспекта. Писать его рекомендуется четко и разборчиво, так как небрежная запись с течением времени становится малопонятной для ее автора. Существует правило: конспект, составленный для себя, должен быть по возможности написан так, чтобы его легко прочитал и кто-либо другой.

Формы конспекта могут быть разными и зависят от его целевого назначения (изучение материала в целом или под определенным углом зрения, подготовка к докладу, выступлению на занятии и т.д.), а также от характера произведения (монография, статья, документ и т.п.). Если речь идет просто об изложении содержания работы, текст конспекта может быть сплошным, с выделением особо важных положений подчеркиванием или различными значками.

В случае, когда не ограничиваются переложением содержания, а фиксируют в конспекте и свои собственные суждения по данному вопросу или дополняют конспект соответствующими материалами их других источников, следует отводить место для такого рода записей. Рекомендуется разделить страницы тетради пополам по вертикали и в левой части вести конспект произведения, а в правой свои дополнительные записи, совмещая их по содержанию.

Конспектирование в большей мере, чем другие виды записей, помогает

вырабатывать навыки правильного изложения в письменной форме важные теоретических и практических вопросов, умение четко их формулировать и ясно излагать своими словами.

Таким образом, составление конспекта требует вдумчивой работы, затраты времени и труда. Зато во время конспектирования приобретаются знания, создается фонд записей.

Конспект может быть текстуальным или тематическим. В **текстуальном конспекте** сохраняется логика и структура изучаемого произведения, а запись ведется в соответствии с расположением материала в книге. За основу тематического конспекта берется не план произведения, а содержание какой-либо темы или проблемы.

Текстуальный конспект желательно начинать после того, как вся книга прочитана и продумана, но это, к сожалению, не всегда возможно. В первую очередь необходимо составить план произведения письменно или мысленно, поскольку в соответствии с этим планом строится дальнейшая работа. Конспект включает в себя тезисы, которые составляют его основу. Но, в отличие от тезисов, конспект содержит краткую запись не только выводов, но и доказательств, вплоть до фактического материала. Иначе говоря, конспект - это расширенные тезисы, дополненные рассуждениями и доказательствами, мыслями и соображениями составителя записи.

Как правило, конспект включает в себя и выписки, но в него могут войти отдельные места, цитируемые дословно, а также факты, примеры, цифры, таблицы и схемы, взятые из книги. Следует помнить, что работа над конспектом только тогда будет творческой, когда она не ограничена текстом изучаемого произведения. Нужно дополнять конспект данными из другими источников.

В конспекте необходимо выделять отдельные места текста в зависимости от их значимости. Можно пользоваться различными способами: подчеркиваниями, вопросительными и восклицательными знаками, репликами, краткими оценками, писать на полях своих конспектов слова: «важно», «очень важно», «верно», «характерно».

В конспект могут помещаться диаграммы, схемы, таблицы, которые придадут ему наглядность.

Составлению **тематического конспекта** предшествует тщательное изучение всей литературы, подобранной для раскрытия данной темы. Бывает, что какая-либо тема рассматривается в нескольких главах или в разных местах книги. А в конспекте весь материал, относящийся к теме, будет сосредоточен в одном месте. В плане конспекта рекомендуется делать пометки, к каким источникам (вплоть до страницы) придется обратиться для раскрытия вопросов. Тематический конспект составляется обычно для того, чтобы глубже изучить определенный вопрос, подготовиться к докладу, лекции или выступлению на семинарском занятии. Такой конспект по содержанию приближается к реферату, докладу по избранной теме, особенно если включает и собственный вклад в изучение проблемы.

Следующим методом самостоятельной работы с книгой является **реферирование** на определенную тему. Слово реферат употребляется в двух различных значениях:

1. Краткое изложение содержания книги, научной работы;
2. Доклад за заданную тему на основе критического образа литературных источников.

7. Реферат - это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы - разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи.

При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы.

В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать

мысли, возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное - высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема исследуется в ее причинноследственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Поиск информации в Интернете лучше всего начинать с работы в **Интернет-каталоге**.

Один из наиболее полных и хорошо систематизированных каталогов в русскоязычном секторе Интернета находится на сайте www.aport.ru. Есть много других Интернет-каталогов: www.yandex.ru, www.list.ru, www.rambler.ru

(русскоязычные), www.altavista.com (англоязычный) и др. Выбор каталога зависит от вкусов пользователя, степени проработанности его тематической структуры, скорости доступа к ресурсам каталога и т.д.

2. Чтобы попасть на эту страничку, вам надо вписать ЦКЕ(адрес) данного сайта в адресную строку вашего Интернет-обозревателя (браузера), которая находится в верхней части окна.

3. Перед вами откроется главная страница поисковой системы, например «Апорт».

4. Находим на этой странице ссылку на подкаталог «Наука и образование» и кликаем на ней мышью. Теперь мы попадаем на следующую страницу каталога, где пользователю предлагается выбрать интересующую его рубрику.

5. Ищем на этой странице ссылку на рубрики. Кликаем на нее. Загружается следующая страница, на которой будут ссылки на подрубрики. Под списком рубрик появятся ссылки на конкретные Интернет-ресурсы. Вы выбираете интересующий вас ресурс (при этом можно пользоваться краткой аннотацией, рейтингом популярности сайта, информацией о времени его последнего обновления) и кликаете на его ссылке. Откроется новое окно браузера, в которое будет загружен выбранный вами сайт.

Помимо **тематического поиска** в любом Интернет-каталоге есть **контекстный поиск**. Попробуем по Интернет-каталогу найти **ссылки** на газету «География».

1. Набираем в окне браузера адрес любого из русскоязычных каталогов.

2. В появившемся поисковом окне набираем целиком словосочетание, например «газета География», если система может работать со словосочетаниями, или слово «газета», а потом во втором поиске «география», если такой функции в системе не предусмотрено (www.aport.ru). Не забудьте только при втором поиске напротив поискового окна поставить галочку «Искать в найденном».

3. Через несколько секунд на экране вашего компьютера появятся первые десять или двадцать ссылок на Интернет-страницы, где поисковая система нашла

указанные вами слова. При необходимости после просмотра первой порции ссылок на Интернет-ресурсы можно перейти к следующим. Ссылки на них вы найдете внизу экрана.

4. Для сохранения интересующих вас Интернет-страниц достаточно кликнуть мышкой на меню «файл» (оно находится в самой верхней части браузера) и выбрать пункт «сохранить как».

5. Появится диалоговое окно, где вам нужно будет указать папку для сохранения данной страницы, вписать имя, под которым она будет сохранена (по умолчанию страница сохраняется под тем же именем, что она имеет в Интернете).

6. Если все указано правильно, смело нажимайте на «ОК», в противном случае выбирайте «Отмену».

Часто бывает так, что всю страницу сохранять необязательно, так как интерес вызывают лишь отдельные ее элементы. Текстовая часть страницы без графики и средств мультимедиа сохраняется как файл языка HTML. Часто имеет смысл сохранять только текст, так как любые графические объекты занимают много места на дискетах и жестких дисках компьютера.

Если вам необходимо сохранить только графические элементы страницы (рисунки, фотографии и т.д.), достаточно кликнуть на интересующей вас картинке правой клавишей мыши. Появится диалоговое окно, в котором следует выбрать пункт «Сохранить рисунок как».

Следует помнить, что вы не сможете редактировать составленные в формате HTML Интернет-страницы. В случае если вам по каким-то причинам нужно **внести** в них **правку**, дополнить своими материалами, включить в готовый текстовый документ, то нужно:

1. Выделить мышью в окне браузера необходимый фрагмент текста (весь текст выделяется после нажатия на команды меню «правка» и «выделить все»);
2. Копировать его (команда «копировать» на вкладке «Правка» / «edit»);
3. Вставить в нужный текстовый файл в программе Word (команда

«Вставить» / «Paste»).

Вы также можете **распечатать** нужные вам страницы:

1. Одновременно нажмите клавиши ctrl и P или выберите команду «Печать» / «Print» на вкладке «Файл».

2. Если вам не нужно распечатывать всю страницу, то вы можете распечатать ее фрагмент. Для этого вы выделяете интересующий участок страницы мышью, а в диалоговом окне печати, указывая диапазон печати, выберите пункт «Выделенный фрагмент».

3. Если вы хотите вернуться на предыдущую страницу, достаточно кликнуть мышкой кнопку «Назад», которая находится в левом верхнем углу окна вашего браузера. Обратный шаг можно сделать, нажав на стрелку «Вперед».

Для того чтобы в следующий раз точно попасть на нужную вам страницу Интернета, совсем не обязательно переписывать ее адрес, часто громоздкий и сложный. Достаточно всего лишь добавить ссылку на страницу в папке «Избранное» (она расположена вверху экрана, на рабочей панели браузера). Если вы хотите запомнить много страниц и к тому же систематизировать их, то направляйтесь на специальный сайт [www. zakladki. ru](http://www.zakladki.ru), где вы сможете сохранить гиперссылку на любую Интернет-страницу. В этом случае вы сможете работать не только со ссылками, подобранными вами, но и другими пользователями (при условии, что доступ к ним не закрыт паролем).

Методические указания по подготовке к лабораторным занятиям

Подготовка к выполнению каждой лабораторной работы заключается в ознакомлении с теоретической частью и методикой выполнения работы по методическим указаниям к выполнению лабораторных работ. Методические указания можно получить у лаборанта, ответственного за проведение лабораторных занятий по аналитической химии и физико-химическим методом анализа (информацию уточняйте у ведущего преподавателя).

Подготовку необходимо проводить заблаговременно, учитывая календарный план лабораторных работ. На лабораторное занятие являться, имея

соответствующую рабочую тетрадь и выполняя общие указания по технике безопасности (иметь халат и пр.).

После выполнения блока лабораторных работ по данной теме студентом проводится подготовка к их защите, т.е. к контрольному мероприятию.

Подготовка к защите включает в себя: во первых, оформление результатов работы по шаблону данному в рабочей тетради, а во вторых, самоконтроль усвоенных знаний по вопросам к соответствующей теме, приведенным в методических указаниях и рабочей тетради.

Ответы на теоретические вопросы должны быть кратко сформулированными и мотивированы, иллюстрированы графиками или уравнениями реакций, если это необходимо, в молекулярной и ионной формах,. Следует указывать числовые значения физико-химических величин, условия протекания аналитических реакций (температура, реакция среды, раствора, значение pH, избыток того или иного реагента и т.д.); химико-аналитические характеристики веществ (агрегатное состояние, цвет, структура и т.п.)

При оформлении расчетных задач приводят кратко запись данных, нужные справочные физико-химические константы (константы диссоциации и нестойкости, произведение растворимости, нормальные окислительно-восстановительные потенциалы и т.п.). Решение начинают с записи математических формул, лежащих в основе вычислений, а затем формулы, с подставленными значениями необходимых величин и только потом - окончательного ответа с указанием размерности величин. Выполняемые по ходу задачи действия следует соответственно комментировать, указывая применяемые законы, рассматриваемые процессы и т.д.

Методические указания по подготовке к экзамену

Контроль и оценка знаний студентов является неотъемлемой составной частью учебно-воспитательного процесса в ВУЗе. Экзаменационная сессия - самая ответственная пора в студенческой жизни: она является итогом большой работы студентов в семестре. Зачет и экзамен - это метод проверки знаний студентов по части или полному курсу учебной дисциплины, произведенный

путем постановки устных или письменных вопросов. Он дает объективную официально фиксируемую оценку успехов студентов за определенный отрезок времени.

Зачет и экзамен преследуют многогранную цель: во-первых, это - проверка знаний студента, во-вторых, они сами по себе являются важным звеном в овладении наукой, в-третьих, это продолжение учебного процесса; наконец, они имеют большое значение как фактор стимулирования глубокого изучения предмета.

Непосредственная подготовка перед экзаменом позволяет студентам за сравнительно короткий отрезок времени охватить всю перспективу изученного и лучше понять основные закономерности и явления.

Ограниченность времени (3-4 дня) для непосредственной подготовки к экзамену по каждому предмету требует от студентов спокойно, без нервной суеты и спешки еще раз внимательно продумать изученный в течение семестра материал, тщательно отработать вопросы, недостаточно изученные или плохо понятые, с тем, чтобы по возможности устранить все пробелы в своих знаниях.

Готовиться надо по строго продуманному графику, последовательно переходя от темы к теме, не пропуская ни одну из них.

Сложные вопросы, недостаточно уясненные необходимо записать и получить на них разъяснения у преподавателей во время предэкзаменационной консультации.

Следует заметить, что студенты, которые не ходят на консультации из-за отсутствия, по их мнению, сложных вопросов, поступают опрометчиво. На консультациях очень часто лектор не только отвечает на заданные вопросы, но и по собственной инициативе разъясняет наиболее трудные разделы курса.

Итак, основной задачей подготовки студентов к экзамену является систематизация знаний учебного материала, его творческое осмысливание. Важнейшим учебным пособием на этом этапе работы студента является собственный конспект прослушанных лекций и самостоятельно проработанных тем курса.

Получив билет, студент должен хорошо продумать содержание поставленных вопросов. Значительное число неудачных ответов объясняется неясным пониманием поставленной проблемы. Правильное понимание вопроса обеспечит успех при ответе на него. При подготовке к ответу на билет нужно составить развернутый план по каждому вопросу.

Отвечая на вопросы экзаменационного билета, не следует спешить. Надо излагать материал спокойно, не торопясь, владеть собой, следить за построением фраз. Следует избегать подходов издали, общих рассуждений. Рекомендуется строить ответы четко, последовательно, конкретно, по возможности исчерпывающе. Вместе с тем весьма желательно быстро и правильно иллюстрировать свой ответ примерами, графиками, расчетами.

От экзаменуемого требуется: определение понятий, обоснование выдвинутых положений, свободное оперирование фактическим материалом. Логичность, стройность, литературная грамотность изложения являются неотъемлемыми чертами полноценного ответа. Нельзя при ответе допускать ни излишней краткости, переходящей в схематизм, ни многословия. И то, и другое не оправдано. Краткость не дает преподавателю возможности понять, владеет ли студент учебным материалом, а многословие может показать, что студент не умеет акцентировать внимание на главном и говорит слишком расплывчато.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Ермаков, Алексей Иванович. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. пособие*. - М. : Юрайт, 2010. - 556 с. : прил. - (Основы наук). - Библиогр.: с. 508-516. - Предм. указ.: с. 540-555. - ISBN 978-5-9916-0587-8. - ISBN 978- 5-9692-0331-0.

Дополнительная литература.

2. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Учебное пособие для вузов [Электронный ресурс] / В.Г.

Цирельсон. - 2-е изд. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 521 с.

- ISBN 978-5-9963-1098-2. -

URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=214187>

3. Крашенинин, В.И. Квантовая химия и квантовая механика в применении к задачам : учебное пособие [Электронный ресурс] / В.И. Крашенинин, Е.Г. Газенаур, Л.В. Кузьмина. - Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2012. - 56 с. - ISBN 978-5-8353-1298-6. -

URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=232678>

Интернет-ресурсы:

1. <http://chembaby.com/kvantovaya-ximiya> - сайт Химического факультета МГУ