

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічного матеріалознавства

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з науково-педагогічної
роботи

“ _____ ” _____ 2018 р.

Робоча програма навчальної дисципліни

ПРИКЛАДНА КВАНТОВА ХІМІЯ

рівень вищої освіти магістр
галузь знань 10 Природничі науки
спеціальність 102 Хімія
освітня програма освітня-професійна програма “Хімія”
вид дисципліни за вибором
факультет хімічний

2018 / 2019 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою хімічного факультету

“ 31 ” серпня 2018 року, протокол № 7

РОЗРОБНИКИ ПРОГРАМИ:

Іванов В. В., д.х.н., професор кафедри хімічного матеріалознавства.

Програму схвалено на засіданні кафедри хімічного матеріалознавства

Протокол від “ 31 ” серпня 2018 року № 1

Завідувач кафедри хімічного матеріалознавства

_____ Коробов О.І.
(підпис) (прізвище та ініціали)

Програму погоджено методичною комісією хімічного факультету

Протокол від “31 ” серпня 2018 року № 1

Голова методичної комісії хімічного факультету

_____ Єфімов П.В.
(підпис) (прізвище та ініціали)

ВСТУП

Програма навчальної дисципліни “Прикладна квантова хімія” складена відповідно до освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми підготовки магістра спеціальність: 102 – хімія.

1. Опис навчальної дисципліни

1.1. **Мета** викладання навчальної дисципліни – надати основи комп’ютерних розрахунків різноманітних характеристик молекулярних систем. Навчити практично застосувати доступні програмні пакети.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни «прикладна квантова хімія» полягають у

- наданні студенту певних знань щодо основних теоретичних концепцій сучасної хімічної науки
- ознайомленні студента з теоретичними основами сучасних квантово-хімічних методів
- наданні студенту вміння обирати той метод або групу методів, що здатна адекватно розв’язати поставлену задачу.
- розвитку практичних навиків щодо інтерпретації отриманих розрахункових даних та адекватного співставлення їх із доступними теоретичними та/чи експериментальними даними
- розвитку уміння роботи із доступними квантово-хімічними пакетами програм.

1.3. Кількість кредитів 8

1.4. Загальна кількість годин 240

1.5. Характеристика навчальної дисципліни	
За вибором	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й	1-й
Семестр	
1-й	1-й
Лекції	
32 год.	10 год.
Практичні, семінарські заняття	
год.	год.
Лабораторні заняття	
48 год.	10 год.
Самостійна робота	
160 год.	220 год.
Індивідуальні завдання	
Не передбачено	

1.6. Заплановані результати навчання. У результаті вивчення даного курсу студент повинен:

знати: характеристики основних квантовохімічних методів, основні параметри електронної будови молекул.

вміти: обирати той метод, що здатен розв’язати поставлену задачу за допомогою певних (розповсюджених) квантово-хімічних програмних пакетів.

2. Тематичний план навчальної дисципліни

Розділ 1. Лекційний матеріал

Тема 1. Неемпіричні та напівемпіричні методи. Базиси неемпіричних методів. Уявлення про слейтеровські та гаусові базиси. Базиси Попла, Даннінговські базиси. Поляризаційні та дифузні добавки до стандартних базисів.

Тема 2. Обмежений метод Гартрі-Фока. Теоретичні основи, специфіка реалізацій, Збіжність ітераційної процедури. Методи прискорення ітераційної процедури. Метод DIIS.

Тема 3. Оптимізація геометрії. (аналітичні та чисельні алгоритми). Методи багатовимірної оптимізації, що використовуються у цій проблемі (метод найшоршого спуска, метод спряжених градієнтів, методи змінної метрики). Розрахунки гармонічних коливань.

Тема 4. Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Проблема BSSE. Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень. Коливання молекул. Візуалізація. ІЧ, КР спектри. Анггармонізм коливань. Енергії нульових коливань. Розрахунки теплоти утворення молекулярних систем.

Тема 5. Параметри електронного розподілу. Електронна густина на атомі (за Льовдіним та Маллікеном). Теорія Бадера.

Тема 6. Розрахунки систем із відкритою електронною оболонкою. Необмежений методи Хартрі-Фока. Проблема $\langle S^2 \rangle$.

Тема 7. Уявлення про електронну кореляцію. Динамічна та нединамічна кореляції електронів. Електронно збуджені конфігурації. Конфігураційні функції стану. Повна конфігураційна взаємодія. Методи урахування кореляційних енергій. Теорія збурень, метод конфігураційної взаємодії, теорія зв'язаних кластерів.

Тема 8. Розрахунки електронно-збуджених станів молекул.

Тема 9. Поляризаційно-континуальні моделі взаємодії з розчинником.

Розділ 2. Лабораторні заняття

Тема 10. Знайомство з квантово-хімічними пакетами. Базиси неемпіричних розрахунків. Пакет GAMESS. Розрахунки енергії та геометричної будови молекул. Візуалізація (Avogadro, ChemCraft).

Тема 11. Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Розрахунки BSSE.

Тема 12. Молекулярні орбіталі. Розрахунки параметрів електронного розподілу за Льовдіним, Маллікеном, та Бадером.

Тема 13. Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень.

Тема 14. Ефекти електронних кореляцій. Методи урахування електронної кореляції.

Тема 15. Електронно-збуджені стани молекул. Властивості. Розрахунки спектрів поглинання.

Тема 16. Моделі взаємодії молекули із середовищем.

3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів	Кількість годин											
	денна форма						заочна форма					
	усього	у тому числі					усього	у тому числі				
		л	п	лаб.	інд.	с. р.		л	п	лаб.	інд.	с. р.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Розділ 1. Лекційний матеріал												
Разом за розділом 1	112	32				80	112	10				102
Розділ 2. Лабораторні заняття												
Разом за розділом 2	128		48			80	128			10		118
Усього годин	240	32	48			160	240	10		10		220

4. Теми лабораторних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		денне	з./в.
Тема 10	Знайомство з квантово-хімічними пакетами. Базиси неемпіричних розрахунків. Пакет GAMESS. Розрахунки енергії та геометричної будови молекул. Візуалізація (Avogadro, ChemCraft).	4	1
Тема 11	Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Розрахунки BSSE.	8	2
Тема 12	Молекулярні орбіталі. Розрахунки параметрів електронного розподілу за Льовдіним, Малікеном, та Бадером.	4	1
Тема 13	Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень.	8	1
Тема 14	Ефекти електронних кореляцій. Методи урахування електронної кореляції.	8	2
Тема 15	Електронно-збуджені стани молекул. Властивості. Розрахунки спектрів поглинання.	8	2
Тема 16	Моделі взаємодії молекули із середовищем.	8	1
	Разом	48	10

5. Самостійна робота

Назва теми	Кількість годин, с. р.	
	Денне	з. в.
Тема 1. Неемпіричні та напівемпіричні методи. Базиси неемпіричних методів. Уявлення про слейтеровські та гаусові базиси. Базиси Попла, Даннінговські базиси. Поляризаційні та дифузні добавки до стандартних базисів.	10	20
Тема 2. Обмежений метод Гартрі-Фока. Теоретичні основи, специфіка реалізацій, Збіжність ітераційної процедури. Методи прискорення ітераційної процедури. Метод DIIS.	10	20
Тема 3. Оптимізація геометрії. (аналітичні та чисельні алгоритми). Методи багатовимірної оптимізації, що використовуються у цій проблемі (метод найшвидшого спуску, метод спряжених градієнтів, методи змінної метрики). Розрахунки гармонічних коливань.	10	14
Тема 4. Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Проблема BSSE. Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень. Коливання молекул. Візуалізація. ІЧ, КР спектри. Ангармонізм коливань. Енергії нульових коливань. Розрахунки теплоти утворення молекулярних систем.	10	20
Тема 5. Параметри електронного розподілу. Електронна густина на атомі (за Льовдіним та Маллікеном). Теорія Бадера.	10	14
Тема 6. Розрахунки систем із відкритою електронною оболонкою. Необмежений методи Хартрі-Фока. Проблема $\langle S^2 \rangle$.	10	11
Тема 7. Уявлення про електронну кореляцію. Динамічна та нединамічна кореляції електронів. Електронно збуджені конфігурації. Конфігураційні функції стану. Повна конфігураційна взаємодія. Методи урахування кореляційних енергій. Теорія збурень, метод конфігураційної взаємодії, теорія зв'язаних кластерів.	10	20

Тема 8. Розрахунки електронно-збуджених станів молекул.	10	20
Тема 9. Поляризаційно-континуальні моделі взаємодії з розчинником.	10	10
Тема 10. Знайомство з квантово-хімічними пакетами. Базиси неемпіричних розрахунків. Пакет GAMESS. Розрахунки енергії та геометричної будови молекул. Візуалізація (Avogadro, ChemCraft).	10	11
Тема 11. Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Розрахунки BSSE.	10	10
Тема 12. Молекулярні орбіталі. Розрахунки параметрів електронного розподілу за Льовдіним, Малікеном, та Бадером.	10	10
Тема 13. Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень.	10	10
Тема 14. Ефекти електронних кореляцій. Методи урахування електронної кореляції.	10	10
Тема 15. Електронно-збуджені стани молекул. Властивості. Розрахунки спектрів поглинання.	10	10
Тема 16. Моделі взаємодії молекули із середовищем.	10	10
Разом	160	220

6. Індивідуальні завдання

Не передбачено

7. Методи контролю

Перевірка результатів лабораторних робіт (звітів). Для допуску до семестрового екзамену студенти мають виконати усі лабораторні роботи. Семестровий екзамен (письмова робота).

8. Схема нарахування балів

Поточний контроль, самостійна робота, індивідуальні завдання			Екзамен	Сума
Розділ 1	Розділ 2	Разом		
T1–T9	T10 – T16			
–	60	60	40	100

Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка для чотирирівневої шкали оцінювання
90 – 100	відмінно
70 – 89	добре
50 – 69	задовільно
1 – 49	незадовільно

9. Рекомендована література

Основна література

1. Szabo A., Ostlund N.L. Modern Quantum Chemistry. Macmillan. N.Y., 1985. 425 p.
2. В. В. Иванов, Л. А. Слета. Квантовая химия. Харьков: “Фолио”, 2007, 443 с.
3. Кларк Т. Компьютерная химия.– М.: Мир, 1990.–. 283 с.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.Химия, 1986, 247 с.
5. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А., Прикладная квантовая химия. М.Химия, 1979, 247 с. 295 с.

6. Грибов Л.А., Муштакова С.П., Квантовая химия. – М.: Гардарики, 1999.
7. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Изд-во Московского университета: М., 2001. 519 с.
8. Шевченко С.М. Молекула в пространстве. Л.: Химия, 1986. 144 с.
9. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: Роль вандерваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. М.: Мир, 1989. 375 с.
10. Грибов Л.А. Полуэмпирика или ab initio – антагонизм или дополнительность? Журн. физ. химии, 2006, том 79, № 4, с. 688 – 692.
11. Encyclopedia of Computational Chemistry. Vol. 1–5. (Eds P.v.Schleyer, N.L.Allinger, T.Clark, J.Gasteiger, P.A.Kollman, H.F. Schlaefel III, P.R.Schreiner). Wiley, Chichester, 1998.
12. Young D.C. Computational Chemistry, Wiley Interscience, New York, 2001. 370 p.

Допоміжна література

1. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Mastunada, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // J. Comput. Chem. 1993. v. 14. – P. 1347-1363.
2. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules. A quantum theory. Clarendon Press, Oxford, 1994. 438 p.
3. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. – 2005. – v. 105. – P. 2999-3093.
4. W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag, 2001. – 293 p.

10. Посилання на інформаційні ресурси в Інтернеті, відео-лекції, інше методичне забезпечення

1. Програмний комплекс GAMESS. Web ресурс: <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
2. Програма Avogadro: <http://avogadro.openmolecules.net/>
3. Програма ChemCraft: <http://www.chemcraftprog.com/>
4. Програма AIMALL: <http://aim.tkgristmill.com/>

Критерії оцінювання навчальних досягнень студентів з дисципліни «Прикладна квантова хімія»:

– «відмінно» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент міцно засвоїв теоретичний матеріал, здатен вирішувати розрахункові завдання, всебічно орієнтується в усіх основних темах курсу; відповідь на запитання надає переконливі; здатен логічно та обґрунтовано вирішувати поставлені комплексні завдання;

– «добре» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент добре засвоїв теоретичний матеріал, здатен вирішувати розрахункові завдання та орієнтується в усіх основних темах курсу; надає відповіді на запитання, при цьому можуть бути похибки у логіці викладу та не в повній мірі здатен обґрунтовано вирішувати поставлені комплексні завдання;

– «задовільно» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент в основному засвоїв теоретичний матеріал, але не в повній мірі здатен використовувати засвоєний матеріал при вирішенні розрахункових завдань, орієнтується не в усіх основних темах курсу; відповідь надає не досить повну; не здатен дати логічну відповідь при вирішенні комплексних завдань;

– «незадовільно» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент не засвоїв теоретичний матеріал, не орієнтується у більшості основних тем курсу, не здатен виконати розрахункові завдання; не орієнтується в рекомендованій літературі.

Теми лабораторних робіт

Знайомство з квантово-хімічними пакетами. Базиси неемпіричних розрахунків. Пакет GAMESS. Розрахунки енергії та геометричної будови молекул. Візуалізація (Avogadro, ChemCraft).

Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Розрахунки BSSE.

Молекулярні орбіталі. Розрахунки параметрів електронного розподілу за Льовдіним, Малікеном, та Бадером.

Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень.

Ефекти електронних кореляцій. Методи урахування електронної кореляції.

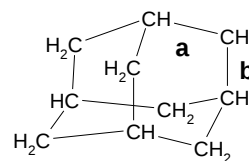
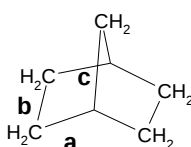
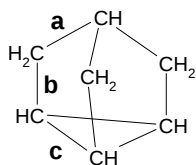
Електронно-збуджені стани молекул. Властивості. Розрахунки спектрів поглинання.

Моделі взаємодії молекули із середовищем.

Лабораторна робота

1.1. Запишіть і розшифруйте Z-матрицю і відповідний вхідний **GAMESS**-файл молекули етану в « загальмованій » і « затулений » конформаціях. Проведіть розрахунок у трьох різних базисах. Проведіть інтерпретацію отриманих результатів.

1.2. За допомогою різних *напівемпіричних* методів (MNDO, AM1, PM3) розрахуйте геометричні параметри молекул нотрициклону (C_7H_{10}), норборнану (C_7H_{12}) та адамантану ($C_{10}H_{16}$).

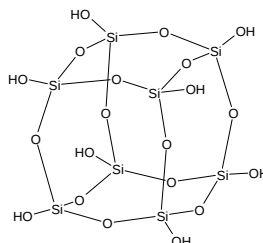


Результати розрахунків порівняйте з експериментальними даними:

	$R(C-H), \text{\AA}$	$R(C-C): a, b, c, \text{\AA}$	$\angle ab$	$\angle H-C-H$
C_7H_{10}	1.090	1.54, 1.54, 1.50	96.5°	109.5°
C_7H_{12}	1.13	1.56, 1.55, 1.56	104.2°	108°
$C_{10}H_{16}$	1.09	1.54	109.5°	109.5°

Який з методів дає більш точний опис геометрії указаних молекул ?

1.3. За допомогою графічного редактору побудуйте Z-матрицю кластеру.



З використанням напівемпіричних методів (MNDO, AM1, PM3) розрахуйте геометричні параметри цієї системи.

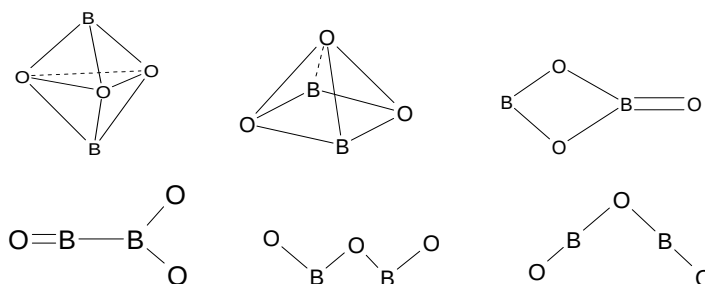
1.4. Побудуйте Z-матрицю та розрахуйте геометричні параметри молекули фулерену C_{60} (методи MNDO, AM1, PM3).

1.5. Сполука B_2Cl_4 має різну конфігурацію у стані пари (D_{2d}) і в кристалічній структурі (D_{2h}) [15]. Розрахуйте енергії цих конфігурацій і зіставте геометричні параметри із експериментальними величинами.

Фаза	$R(B-Cl)$, Å	$R(B-B)$, Å	$\angle Cl-B-Cl$, град.
Пара	1.750 ± 0.011	1.702 ± 0.069	118.65 ± 0.66
Кристал	1.73 ± 0.02	1.75 ± 0.05	120.5 ± 1.3

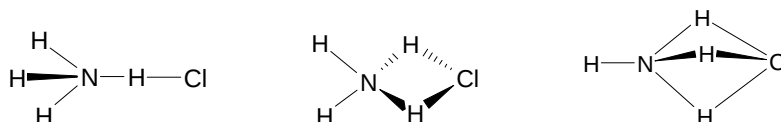
1.6. Комплекс $LiBeF_3$ можна реалізувати у вигляді трьох структур. Дві з них мають симетрію C_{2v} , та одна – C_{3v} . Шляхом розрахунків з'ясуйте як співвідносяться енергії цього комплексу (обговорення цього питання на основі експериментальних результатів дивись у [15, стор. 124]).

1.7. В електроннографічних та спектроскопічних дослідженнях було випробувано ряд геометричних моделей оксиду бору B_2O_3 . Серед них такі структури [15, стор. 131]:



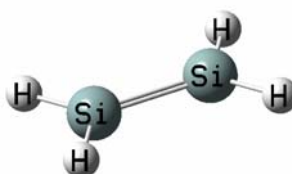
Розрахуйте енергії та геометричні параметри цих структур. Які з них можуть реалізуватися у природі як стійкі структури (локальні мінімуми на ППЕ)? Які з них не існують?

1.8. Для комплексу хлориду амонію можна запропонувати три структури з однією, двома і трьома зв'язками ($N-H-Cl$) відповідно:



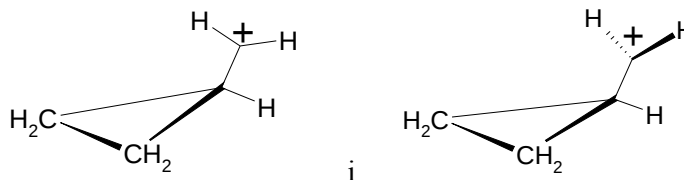
Які відносні енергії цих структур? Чи усі вони відповідають локальним мінімумам на ППЕ? [15, стор. 174]

1.9. Спираючись на хімічну інтуїцію, для молекули дісилену $H_2Si=SiH_2$, по аналогії із молекулою етилену, можна запропонувати плоску структуру (симетрія D_{2h}):



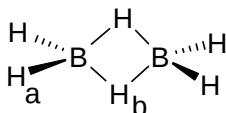
Дослідіть можливість її існування. Опишіть розраховану Вами геометрію цієї системи. Які ще структури можна запропонувати для систем цього стехіометричного складу? Як співвідносяться енергії цих систем? Сучасне обговорення проблеми дісилену дивись у [16].

1.10. Для циклопропілкабенілового катіону можна припустити два конформери



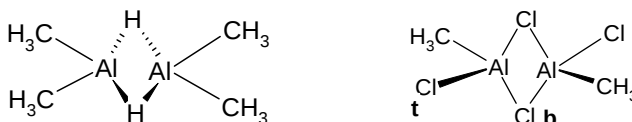
Дослідіть можливість їх існування. Який з них має нижчу енергію? Який розподіл зарядів у кожному з них?

1.11. Молекула діборану є представником так званих електронно-дефіцитних структур. Зверніть увагу на нетипові зв'язки атомів водню (b). Розрахуйте геометричні параметри молекули в трьох різних базисах методом HF. Які кути і довжини зв'язків в цій молекулі?



Результати розрахунків в різних базисах порівняйте з експериментальними рентгенівськими даними: $r_{B-H_a} = 1.19 \text{ \AA}$, $r_{B-H_b} = 1.33 \text{ \AA}$.

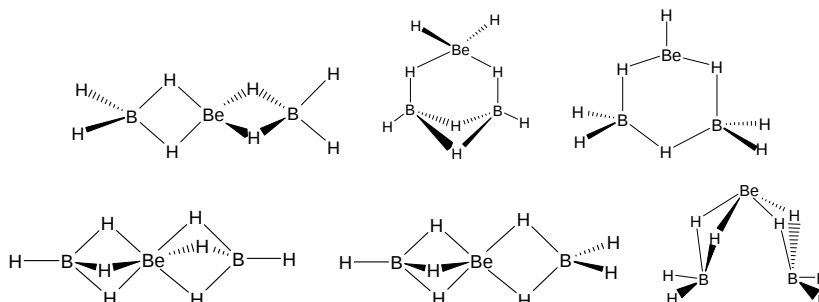
1.12. Використовуючи різні квантовохімічні методи (*ab initio* та *напівемпіричні*) розрахуйте геометричні параметри сполук алюмінію:



Порівняйте отримані геометричні параметри з рентгенівськими експериментальними даними в кристалічній фазі:

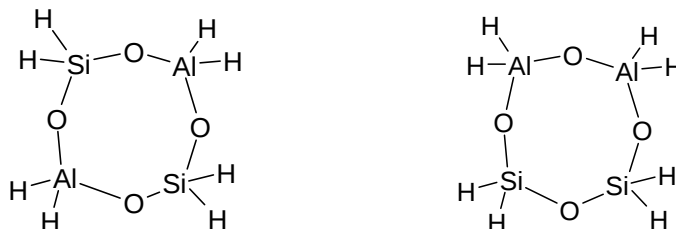
структура	Відстані, Å	Кути, град.
$[(CH_3)_2AlH]_2$	Al-H = 1.676 ± 0.019 , Al-Al = 2.617 ± 0.006 , Al-C = 1.947 ± 0.003	C-Al-C = 118.5 ± 0.9 , Al-H-Al = 102.5 ± 1.6
$[(CH_3)AlCl_2]_2$	Al-Cl _t = 2.05 ± 0.01 , Al-Cl _b = 2.26 ± 0.01 , Al-C = 1.93 ± 0.03	Cl _t -Al-Cl _b = 105.8 ± 0.5 , C-Al-Cl _t = 124.5 ± 1.5

1.13. Для комплексу $Be(BH_4)_2$ можна запропонувати ряд альтернативних структур (див. нижче). Оцініть енергії цих структур у трьох різних базисах. Яка геометрія цих структур (довжини зв'язків)? Яка з них більш переважна з енергетичної точки зору? Чи можна вважати, що якась, або кілька, з цих структур, є міжмолекулярним комплексом? Чому?

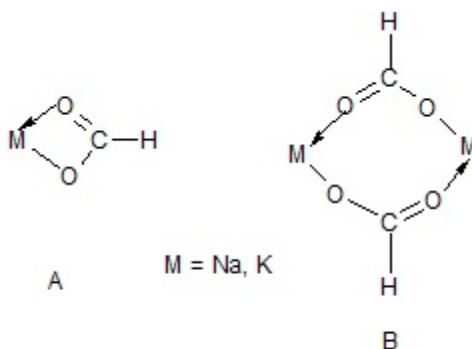


1.14. Для систем із загальною формулою C_4H_4 в науковій літературі обговорюється до 11 ізомерних структур [17]. Дослідіть теоретичну можливість існування відповідних циклічних структур стехіометричного складу C_4H_4 . Проведіть розрахунки у трьох різних базисах. Опишіть залежності енергій молекул та довжини зв'язків від базису.

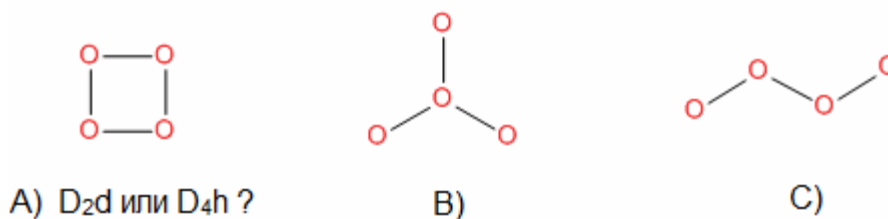
1.15. Алюмосилікатне скло має фрагменти стехіометричного складу $Si_2Al_2O_4H_8$. Дослідіть геометричні характеристики та енергію таких альтернативних структур цього складу:



1.15. На рисунку представлено структури металокомплексів на основі мурашиної кислоти. Розрахуйте і опишіть геометричну будову цих структур.



1.16. Існування молекули тетракислороду (O_4 , оксозон) було передбачено Льюїсом ще в 1924 році. У сучасних дослідженнях було доведено, що оксозон існує як короткоживуча (метастабільна) частинка. Для такої молекули можна запропонувати кілька структур:



Яка геометрична будова цих структур (в особливості симетрія структури A) ? Яка з них є переважною з енергетичної точки зору ? Як співвідносяться енергії цих структур ? При розрахунках геометрії слід пересвідчуватись у відсутності уявних частот коливань (**HSEND=TRUE**, в блоці **\$STATPT**). Обговорення електронної та геометричної будови оксозону див [18]

2.1. Запропонуйте кілька варіантів (два-три) геометрії димерів та тримерів води. Який з цих комплексів має нижчу енергію ? Яка енергія водневого зв'язку ? Чи важливі ефекти електронної кореляції в описі водневого зв'язку у димері та тримері ? Для димеру оцініть суперпозиційну похибку базису. Опишіть коливання цієї системи. Як змінюються частоти валентних та деформаційних коливань при переході від мономера до димера та тримера ?

2.2. Розрахуйте енергії міжмолекулярної взаємодії для перерахованих нижче комплексів. Яка геометрична структура комплексів? Який внесок дає суперпозиційна похибка? Який внесок геометричної релаксації мономерів?

A) $\text{HF} \dots \text{CO}$, **B)** $\text{HCN} \dots \text{HCN}$, **C)** $\text{CH}_2=\text{O} \dots \text{HF}$, **D)** $(\text{LiF})_2$

2.3. В нижче представленій таблиці приведені енергії водневих зв'язків. Проведіть теоретичний розрахунок цих величин і порівняйте їх із експериментом.

M—H.....X		Експеримент [19] (кДж/моль)
M—H	X	
H ₂ O	H ₂ O	21
H ₂ O	OH ⁻	142
H ₃ O ⁺	H ₂ O	137 – 155
NH ₃	NH ₃	19
NH ₄ ⁺	H ₂ O	71
NH ₄ ⁺	NH ₃	105
FH	H ₂ O	30
FH	F ⁻	168 – 252

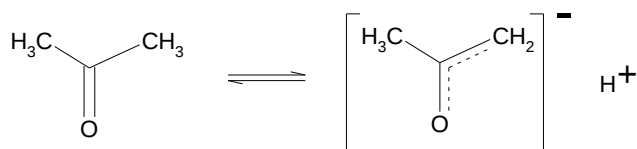
2.3. Розрахуйте електронну (зарядовий розподіл) та геометричну будову системи KF_2H . Розрахуйте енергію іонного зв'язку $\text{K}^+ [\text{F}_2\text{H}]^-$.

3.1. Для представлених нижче систем з'ясуйте характер зайнятих та найнижчих вакантних МО (σ -, π -, зв'язування, розпушування). Якщо система має більш багату симетрію ніж C_1 проведіть віднесення до відповідних незвідних представлень. При розрахунках використовуйте базис 6-31G.

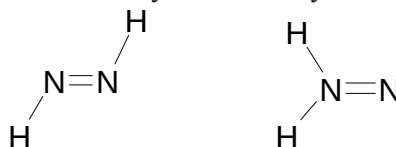
Аміак, $\text{B}(\text{OH})_3$, BF_3 , ClF_3 , NaNO_2 , H_2O_2

3.2. Порівняйте МО етилену ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), ацетилену ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) та аллену ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$). Побудуйте діаграму, яка описує відповідність МО для цих систем.

3.3. Для молекули ацетону побудуйте графічні образи σ - та π - орбіталей. Якими орбіталями цієї системи, можна проілюструвати відому хімікам-органікам концепцію гіперкон'югації (надспряження)? Див. малюнок.

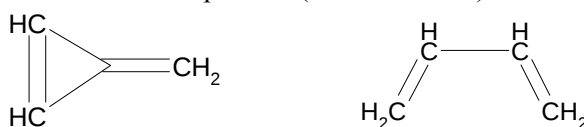


3.4. Порівняйте будову та типізацію МО наступних молекул.



Як співвідносяться орбіталі цих систем за симетрійними признаками? Побудуйте відповідну кореляційну діаграму.

3.5. Дослідіть будову МО та встановіть кореляції (відповідність) МО молекул



3.6. Дослідіть кореляцію МО *цис*-бутадієну та циклобутену.



3.7. Опишіть молекулярні орбіталі системи $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$

3.8. Дослідіть будову та «генетичний» зв'язок молекулярних орбіталей молекул води, гідроксоній іону (H_3O^+), двозарядного катіону (H_4O^{2+}) та радикалу ($\text{H}_3\text{O}^\bullet$). Для розрахунків радикалу використовуйте методи ROHF та UHF.

4.1 Дослідіть розподіл електронної густини, та заряди на атомах в молекулах ацетонітрилу (CH_3CN) та ізоціанометану (CH_3NC).

4.2. В табл. 8 представлено експериментальні дані щодо дипольних моментів деяких простих сполук. Розрахуйте відповідні теоретичні величини в рамках програми **GAMESS** та за Бадером (**AIMALL**). Проведіть елементарний статистичний аналіз точності розрахунків в різних базисах і методах (HF, MP2).

Таблиця 8. Дипольні моменти (Дебай) органічних молекул

сполука	Експеримент
CH_3NH_2	1.31
H_2O	1.85
HCN	2.99
CH_3OH	1.70
Me_2O	1.30
H_2CO	2.34
CH_3F	1.85
CH_3Cl	1.87
Me_2SO	3.96
CH_3SCN	0.75

4.3. В завданні 4.2. запропоновано дослідити два варіанти міжмолекулярного водневого зв'язку в димері мурашиної кислоти. Проведіть відповідний аналіз за Бадером. Розрахуйте критичні точки, заряди на атомах водню та кисню. Чи можна зробити висновок, щодо можливості існування водневого зв'язку у другій структурі ?

4.4. Для ряду двохатомних молекул (BH , HF , NH , LiH , BF , BN , B_2 , CO , F_2) розрахуйте порядки зв'язку та електронну густину на критичній точці зв'язку. Встановіть залежність між розрахованою довжиною хімічного зв'язку та вказаними теоретичними параметрами. Розрахуйте коефіцієнти кореляції, побудуйте відповідні графічні залежності.

4.5. Для ряду одноосновних карбонових кислот (див. табл. 9) побудуйте кореляційну модель, що описує експериментальні дані щодо рК, як функцію зарядів на гідрогені (q_{H}), оксигені (q_{O}) (за Маллікеном, Льовдіним, та Бадером):

$$\text{pK} = a_0 + a_1 q_{\text{O}},$$

$$\text{pK} = a_0 + a_1 q_{\text{H}},$$

$$\text{pK} = a_0 + a_1 q_{\text{O}} + a_2 q_{\text{H}}.$$

А також рК як функцію електронної густини на критичній точці зв'язку OH ($\rho_{\text{КТ}}$).

$$\text{pK} = a_0 + a_1 \rho_{\text{КТ}}.$$

Таблиця 9. Експериментальні рК одноосновних карбонових кислот.

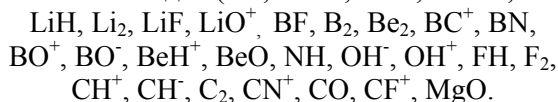
	рК		рК
HCOOH	3.75	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (1-хлоробутанова)	4.52
CH_3COOH	4.75	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (2-хлоробутанова)	4.06
CH_2BrCOOH	2.86	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (3-хлоробутанова)	2.84
CH_2ClCOOH	2.85	CHCl_2COOH	1.29
CH_2FCOOH	2.66	CCl_3COOH	0.89
$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{COOH}$	1.68	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	5.05

Зробіть відповідні графічні представлення в координатах $\text{pK}_{\text{теорія}} - \text{pK}_{\text{експеримент}}$. Які зарядові характеристики найкраще описують експериментальні дані ?

4.6. Відомо, що в кристалах міжмолекулярні відстані можуть бути значно менш, ніж суми відповідних ван-дер-ваальсових радіусів (специфічні невалентні взаємодії). За допомогою топологічного аналізу електронного розподілу дослідіть специфічні невалентні взаємодії на прикладі димеру молекули хлору (Cl_2)₂. Дослідіть геометрію молекули хлору та відповідного

димеру. Яка енергія міжмолекулярної взаємодії? Які критичні точки було отримано Вами? Яка електронна густина на критичних точках? Методи розрахунку – HF, DFT, MP2.

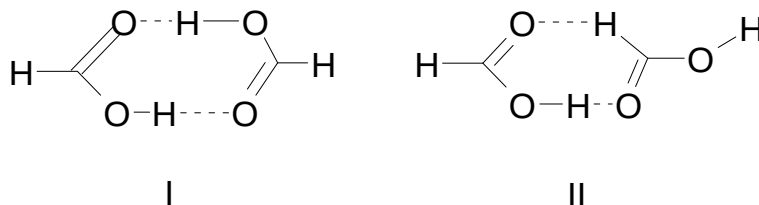
5.1. Для двохатомних молекул (див. список нижче) побудуйте потенціальні криві в кількох, на вибір викладача, квантовохімічних методах (HF, CISD, MP2, CCSD, MCSCF).



Зверніть увагу на те, що деякі методи при значних між'ядерних відстанях дають некоректні результати. Чому? Для тих методів, в яких це можливо, опишіть будову корельовано хвильової функції при різних між'ядерних відстанях. Розрахуйте енергію хімічного зв'язку молекули двома способами: 1) виходячи з кривої дисоціації; 2) розрахувавши молекулу за рівноважної геометрії та енергії окремих атомів. Чи є різниця в енергіях дисоціації? Чому?

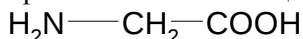
При розрахунках малоатомних (двохатомних, трьохатомних) систем краще використовувати базиси, які було калібровано *не за* Гартрі-Фоківськими, а *за* кореляційними розрахунками. Такими є валентно-розщеплені, із поляризаційними добавками, базиси: cc-pVXZ та aug-cc-pVXZ, де X = D, T, Q, 5, 6, 7, 8 – кратність розщеплення валентної оболонки.

5.2. З загальнотеоретичної точки зору димер мурашиної кислоти може бути реалізований у вигляді двох наступних структур з водневими зв'язками:



Поведіть розрахунки цих структур в методах HF, DFT, MP2 і CISD в різних базисах. Яка з цих структур має нижчу енергію? Чому? Які характеристики відносної стійкості цих структур? Які геометричні параметри водневого зв'язку димерів вказаних методах і базисах? Який вклад кореляційних ефектів у величину енергії водневого зв'язку? Оцініть вклад **BSSE** в енергію водневого зв'язку. Результати розрахунків необхідно представити у вигляді таблиці і відповідної її інтерпретації.

5.3. Опишіть якнайменш два конформери амінокислоти гліцин.



Охарактеризуйте їх відносні енергії, геометричні параметри та дипольні моменти. Для розрахунків використовуйте різні базиси та методи що ураховують електронну кореляцію. Порівняйте отримані дані із Гартрі-Фоківськими результатами.

5.4. Азотистий ангідрид (N_2O_3) є проміжним продуктом в перетвореннях оксидів азоту. Дослідіть геометричну будову кількох (якнайменш трьох) ізомерів N_2O_3 . Яка структура має нижчу енергію? Переконайтесь, що відповідні коливальні моди не утримують уявних частот.

При розрахунках систем, що приведені нижче зверніть увагу на точність розрахунку частот коливань відносно експериментальних даних (наведені у таблицях). Наскільки точність чутлива до якості базису? Наскільки точно описуються коливання різного типу (валентні, деформаційні, тощо)? Як впливає урахування електронної кореляції на точність розрахунку частот? Охарактеризуйте форми коливань (валентні, деформаційні, симетричні, антисиметричні, тощо), проведіть класифікацію розрахованих коливань за незвідними представленнями групи симетрії молекули. На основі симетрійного аналізу порівняйте розраховані та експериментальні частоти нормальних коливань. Не забудьте також описати точність розрахунку геометрії молекули.

6.1. Розрахуйте чистоти і форми нормальних коливань молекули води в різних базисах і доступних методах (HF, DFT, CI, і т. ін.)¹⁾.

6.2. Обчисліть частоти коливань молекули BH_3 (група симетрії – D_{3h}). Порівняйте їх з експериментальними даними. Розрахуйте похибки (теорія–експеримент). Замалюйте форми нормальних коливань. Експериментальна довжина зв'язку $R(\text{B}-\text{H}) = 1.16 \text{ \AA}$.

¹⁾ Значну кількість експериментальних даних щодо частот коливань малоатомних систем можна знайти на сайті [13], або у книзі [31].

Симетрія	A ₁	A ₂ '	E'	E'
Частота, см ⁻¹	~3000 (2384)	1147.5 (802)	2601.6 (2976)	1196.7 (1762)

6.3. Обчисліть частоти і форми коливань молекули аміаку в методах HF/6-31G, B3LYP/6-31G, HF/6-311G, B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p). Результати порівняйте з експериментальними величинами. Замалюйте форми коливань. Запишіть таблицю розрахованих і експериментальних даних частот (3336.68, 950.42, 3444*, 1627* см⁻¹). Тут зірочкою (*) позначені двічі вироджені коливальні стани. Розрахуйте абсолютні і відносні похибки у визначенні частот.

6.4. Молекула перекису водню має симетрію C₂. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань цієї системи.

Симетрія	Форма коливань	Частота (експ. см ⁻¹)	Метод /базис	Метод /базис	Метод /базис	Метод /базис
A		3599				
A		1402				
A		877				
A		371				
B		3608				
B		1266				

Зробіть віднесення експериментальних частот (A-симетричні, B-неповносиметричні). Обчисліть відносні помилки розрахунків. Намалюйте форми нормальних коливань. Який дієдральний кут молекули у різних базисах? Зіставте його величину із експериментальною (∠119°). Зверніть увагу на те, що деякі базиси, що не включають поляризаційні функції, дають принципово невірну величину дієдрального куту. Заповніть таблицю.

6.5. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи CH₂I₂, група симетрії – C_{2v}. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(C-H) = 1.093 \text{ \AA}, R(C-I) = 2.120 \text{ \AA}, \angle H-C-H = \angle I-C-I = \angle I-C-H = 109^\circ 28'$$

Симетрія	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₁	B ₂	B ₂
Частота, см ⁻¹	2961	1230	481	125	1033	3074	717	1113.5	585

6.6. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи CF₃Br, група симетрії – C_{3v}. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(C-F) = 1.330 \text{ \AA}, R(C-Br) = 1.908 \text{ \AA}, \angle FCF = 109^\circ$$

Симетрія	A ₁	A ₁	A ₁	E	E	E
Частота, см ⁻¹	1089	760	349	1210	547	306

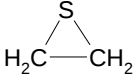
6.7. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи CF₂Cl₂, група симетрії – C_{2v}. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(C-F) = 1.338 \text{ \AA}, R(C-Cl) = 1.775 \text{ \AA}, \angle F-C-F = 109.5^\circ, \angle Cl-C-Cl = 109.5^\circ$$

Симетрія	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₁	B ₂	B ₂
Частота, см ⁻¹	1101	667	458	262	322	1159	446	902	437

6.8. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи SiF₄, група симетрії – T_d. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами: R(Si-F) = 1.555 Å.

Симетрія	A ₁	E	F ₂	F ₂
Частота, см ⁻¹	801	264	1014.4	386.35

6.9. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи , (thiirene), група симетрії – C_{2v}. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, см ⁻¹				
A ₁	3013.5	1456.8	1109.9	1024	627.3
A ₂	3088	1176	895		
B ₁	3088	945.2	824.3		
B ₂	3013	1435.9	1050.8	660	

6.10. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, (oxirene), група симетрії – C_{2v} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, cm^{-1}				
A_1	3006	1498	1271	1120	877
A_2	3063	1300	860		
B_1	3065	1142	822		
B_2	3006	1472	1151	892	

6.11. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи $\text{S}(\text{CN})_2$, група симетрії – C_{2v} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{S}-\text{C}) = 1.701 \text{ \AA}, R(\text{C}-\text{N}) = 1.156 \text{ \AA}, \angle \text{C}-\text{S}-\text{C} = 98^\circ 22', \angle \text{S}-\text{C}-\text{N} = 175^\circ$$

Симетрія	A_1	A_1	A_1	A_1	A_2	B_1	B_1	B_2	B_2
Частота, cm^{-1}	2190	672	378	135	2180	690	328	372	376

6.12. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи $(\text{LiCl})_3$, група симетрії – D_{3h} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{Li}-\text{Cl}) = 2.1 \text{ \AA}, \angle \text{Li}-\text{Cl}-\text{Li} = 120^\circ$$

Симетрія	A'_1	A'_1	A'_2	A''_2	E'	E'	E'	E''
Частота, cm^{-1}	382	169	527	162	533	335	188	94

6.13. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи SiH_3F , група симетрії – C_{3v} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	A_1	A_1	A_1	E	E	E
Частота, cm^{-1}	2206	990	872	2196	956	728

6.14. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань етилену, група симетрії – D_{2h} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, cm^{-1}		
A_g	3026.4	1622.9	1342.2
A_u	1023		
B_{1u}	2988.7	1443.5	
B_{2g}	939.6		
B_{2u}	3105	826	
B_{3g}	3086	1217	
B_{3u}	949		

6.15. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи SiH_3Cl , група симетрії – C_{3v} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	A_1	A_1	A_1	E	E	E
Частота, cm^{-1}	2201	949	551	2195	954	664

6.16. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи AlH_3 , група симетрії – D_{3h} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{Al}-\text{H}) = 1.16 \text{ \AA}$$

Симетрія	A'_1	A''_2	E'	E'
Частота, cm^{-1}	1900	697.8	1882.8	783.4

6.17. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи бутатрієн, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, група симетрії – D_{2h} . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, cm^{-1}			
A_g	2995	2079	1430	878
A_u	736			
B_{1u}	2994	1608	1370	
B_{2g}	878	544		
B_{2u}	1060	215		
B_{3g}	3059	330		
B_{3u}	854	215		

6.18. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань діацетилену, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, група симетрії – $D_{\infty h}$. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, cm^{-1}		
Σ_g^+	3993	2184	874
Σ_g^+	3329	2020	
Π_g	627	482	
Π_u	630	231	

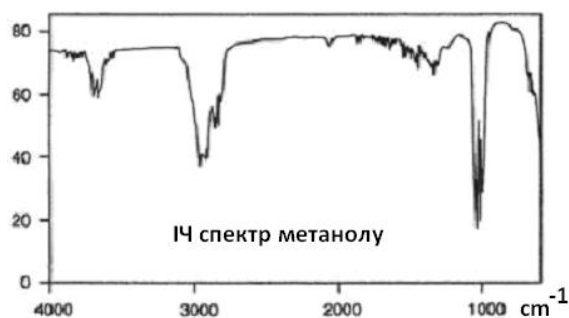
6.19. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань циклобутадієну, C_4H_4 , група симетрії – D_{4h} . Розрахунок проведіть різними квантовохімічними методами (CASSCF включно). Зверніть увагу на неадекватність деяких розрахунків.

Симетрія	Частота, cm^{-1}			
A_{1g}	3140	1678	1059	989
B_{1u}	3124	1527	1028	
B_{2g}	531	3105	1244	719
B_{3g}	3093	576		

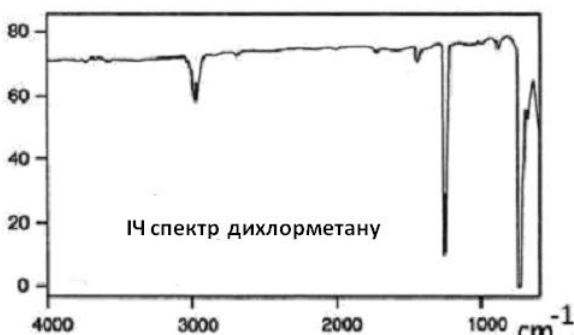
6.20. Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань діборану, група симетрії – D_{2h} (див. задачу 1.11.) Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, cm^{-1}			
A_g	2524	2104	1180	794
A_u	833			
B_{1g}	2591	915		
B_{1u}	1915	973		
B_{2g}	1768	850		
B_{2u}	2612	950	368	
B_{3g}	1012			
B_{3u}	2525	1602	1177	

6.21. Розрахуйте теоретичний ІЧ спектр метанолу та зіставте із експериментальним. Коливання яких функціональних груп відповідають експериментальним пікам ?

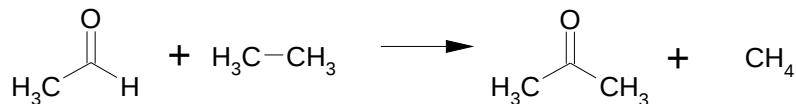


6.22. Розрахуйте теоретичний ІЧ спектр дихлорметану та зіставте із експериментальним. Коливання яких функціональних груп відповідають експериментальним пікам ?



Для розв'язку запропонованих нижче завдань корисним є таблиця переводу різних енергетичних одиниць (дивись додаток Б). При розрахунках ентальпій слід використовувати також методи, що ураховують кореляційні ефекти.

7.1. Розрахуйте тепловий ефект *ізодесмічної*² реакції. Який внесок коливальних складових та електронної кореляції в тепловий ефект реакції ?

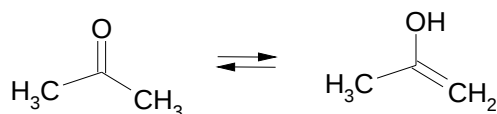


Отримані дані зіставте із експериментальною оцінкою ентальпії процесу $\Delta H^0 = -9.9 \pm 0.3$ ккал/моль.

7.2. Оцініть енергію спорідненості до протону (*Proton Affinity*, PA) ряду сполук. Отримані дані зіставте з експериментальними величинами (таблиця нижче). В якій мірі розраховані величини корелюють з експериментальними ? Дивись сучасне обговорення цього питання в [33].

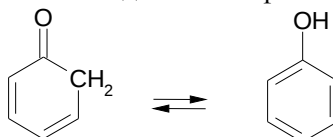
№		PA (eV), [33]
1	CH ₄	5.63
2	C ₂ H ₆	6.18
3	NH ₃	8.85
4	CH ₃ -NH ₂	9.28

7.3. Оцініть співвідношення кетонної і енольної форм у таутомерній рівновазі.



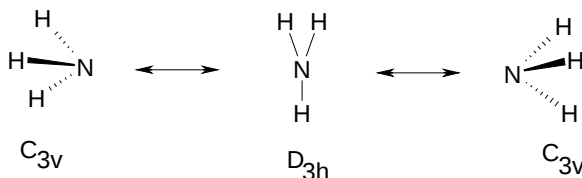
Яка форма має нижчу енергію ?

7.4. Розрахуйте відносні кількості циклогексатієнона та фенола при кімнатній температурі



Який з таутомерів має нижчу енергію ? Чи можливо очікувати, що обидва ізомери рівноймовірно існують при кімнатній температурі ? А при 100° C ?

7.5. Знайдіть ентальпію процесу інверсії азоту в аміаку.



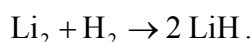
Результати порівняйте з експериментальною величиною отриманою методом мікрохвильової спектроскопії. $\Delta H^{298} = 5.05 \div 5.78$ ккал/моль. Зверніть увагу на те, що деякі (слабкі, без поляризаційних функцій) бази дають принципово невірну оцінку бар'єру. Який внесок

² *Ізодесмічними* [12] (з грецької *isos*– рівний, *desmos*– зв'язок,) називають такі реакції, в ході яких кількість хімічних зв'язків певного типу (C–H, C–C, C=O, тощо) остається незмінною. Таким чином точність опису продуктів і реагентів є близькою. Отже маємо надію, що зможемо адекватно і достатньо точно описати термодинаміку перетворення.

коливальної компоненти в бар'єр активації процесу ? Розрахуйте відносну кількість плоских та тетраедричних систем при $T = 100\text{ K}$, 298 K та 400 K . Результати розрахунків оформіть у вигляді таблиці:

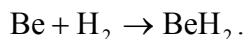
Метод/базис	$E(D_{3h})$	$E(C_{3v})$	$\Delta E = E(D_{3h}) - E(C_{3v})$	ΔH^{298} , ккал/моль
HF/6-31G				
HF/6-31G(d,p)				
B3LYP/6-31G				
B3LYP/6-31G(d,p)				

7.6. Обчисліть ентальпію реакції. Методи: HF/6-311(3d,3p), B3LYP/6-311(3d,3p), MP2/6-311(3d,3p):



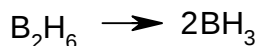
Результати порівняйте з експериментальною ентальпією $\Delta H^{298} = 62.6$ кДж/моль.

7.7. Обчисліть ентальпію реакції утворення гідриду берилію



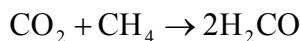
Результат розрахунків порівняйте з експериментальною величиною $\Delta H^{298} = -205$ кДж/моль.

7.8. Обчисліть ентальпію реакції дисоціації діборану HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d), MP2/6-31G(d).



Експериментальна величина: $\Delta H^{298} = 36.2 \div 41$ ккал/моль. Дослідіть вплив кореляційних ефектів на цю величину.

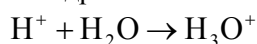
7.9. Розрахуйте ΔH^0 для ізодезмічної реакції (експ. = 59.5 ± 0.2 ккал/моль)



7.10. Обчисліть і порівняйте з експериментальними даними теплоти ізомеризації реакцій

Реакція	Експеримент [19], (кДж/моль)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	6
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{Cyclopropene}$	86
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Cyclopropene}$	32.9

7.11. Оцініть ентальпію реакції утворення гідроксоній іона (у вакуумі):

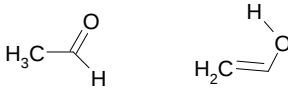
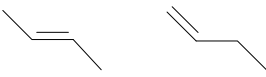
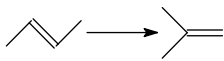


При розрахунках зважте на те, що повна енергія іона гідрогену включає лише трансляційну складову:

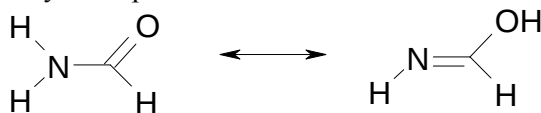
$$E_{\text{trans}}(\text{H}^+) = \frac{3}{2} RT.$$

Зверніть увагу на наявність заряду в H_3O^+ . Розрахунок H_2O і H_3O^+ необхідно провести у базисах 6-31G, 6-311G, 6-31G(d,p) и 6-311G(d,p). Методи: HF, DFT(B3LYP), MP2. Результати порівняйте з експериментальними величинами гідратації протона: $\Delta H^{298} = -163.5$ ккал/моль.

7.12. Оцініть різниці енергій ізомерів представлених у таблиці. Який внесок нульових коливань у шукану величину ? Зважте на те, що експериментальну величину оцінено як різницю відповідних теплот утворення.

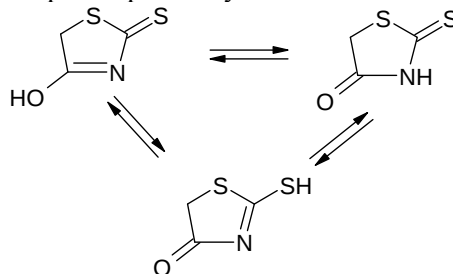
Ізомерна пара	$\Delta H_{f 298}$ (кДж/моль)	Ізомерна пара	$\Delta H_{f 298}$ (кДж/моль)
	32.9		43
	10.2		89.5
	3.1		-5

7.13. Оцініть ентальпію процесу ізомеризації



7.14. Використовуючи напівемпіричні (AM1, PM3, MNDO) та неемпіричні (HF, B3LYP, MP2; базиси – 6-31(d,p), 6-31(2d,2p)) методи квантової хімії розрахуйте стандартні ентальпії утворення молекул аміаку, гідразину та пропану із простих речовин. Порівняйте отримані величини із експериментальними даними (-11.0, 12.1, -25 ккал/моль відповідно).

7.15. Дослідіть таутомерні перетворення роданіну:

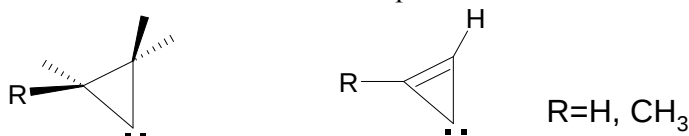


При дослідженні парноелектронних систем що приведені нижче слід розрахувати величини синглет-триплетного розщеплення (різниця між енергією синглетного та триплетного станів, ΔE_{ST}), з'ясувати яка мультиплетність основного стану, проаналізувати просторовий розподіл спінової густини у триплетних станах.

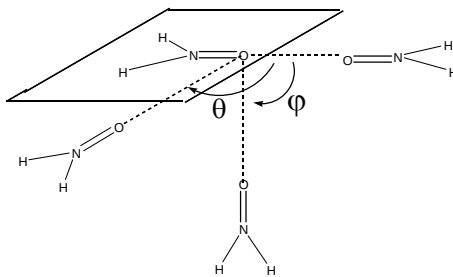
Завдання 8.6 та 8.7 можуть бути виконані за допомогою *напівемпіричних* методів квантової хімії.

8.1. Розрахуйте ΔE_{ST} трьохатомних молекул CH_2 , CCl_2 , N_2O та SiH_2 . Які спінові стани цих системи є основними? Результати розрахунку порівняйте з експериментальними величинами (для CH_2 $\Delta E_{ST} = 9.09 \pm 0.20$, для SiH_2 $\Delta E_{ST} = 20$, ккал/моль). Опишіть просторовий розподіл спінової густини. Яка геометрія цих систем у синглетному і триплетному станах? Опишіть величини $\langle S^2 \rangle$ для триплетних станів у необмеженому методі Гартрі-Фока. Для розрахунків використовуйте методи RHF, ROHF, UHF та відповідні реалізації в рамках методу DFT. Сучасне дослідження цих систем див. [34].

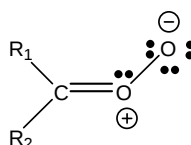
8.2. Розрахуйте величини ΔE_{ST} для бірадикалів, які представлені на малюнку нижче. Який спіновий стан цих систем є основним? Опишіть розподіл спінової густини та величину $\langle S^2 \rangle$. Яка різниця в геометріях цих систем для синглетного та триплетного станів?



8.3. Спін основного стану димера H_2NO залежить від взаємного розташування відповідних мономерів [35]. Дослідіть залежності синглет-триплетного розщеплення від кутів ϕ та θ .

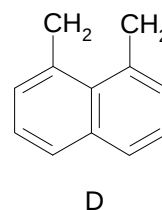
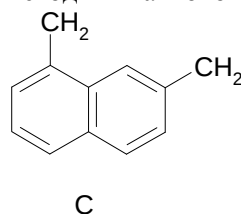
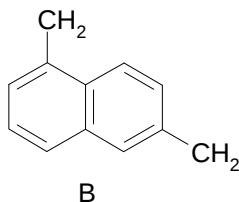
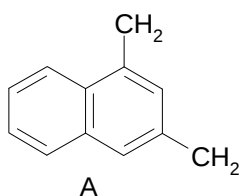


8.4. Вважається, що бірадикал Кригга (Criegee) є перспективним реагентом для дезактивації вільних радикалів атмосфери. Опишіть характеристики синглетних та триплетних станів цієї системи.

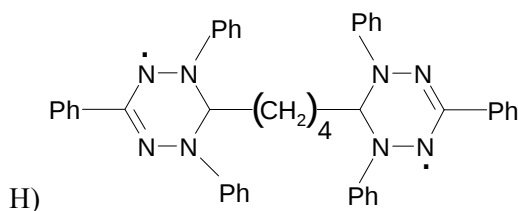
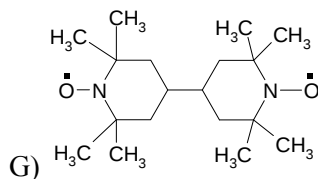
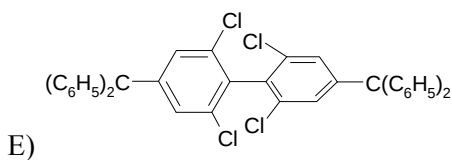
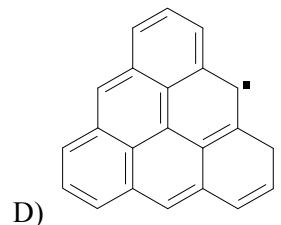
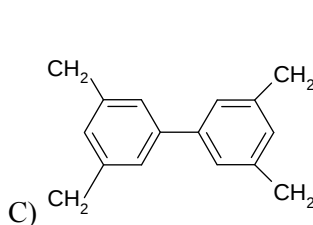
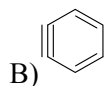
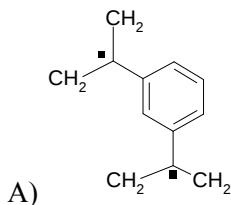


Як залежать спінові густини триплетних станів на атомах кисню від R_1 та R_2 ?

8.5. Для приведених нижче структур опишіть величини синглет-триплетного розщеплення та спіновий розподіл в триплетному стані. Які з цих структур можна інтерпретувати як бірадикали? Розрахунки проведіть за допомогою напівемпіричних методик квантової хімії.



8.6. Розрахуйте величини ΔE_{ST} та порівняйте характеристики електронного розподілу в системах (використовуйте методи AM1, PM3):



8.7. Дослідіть електронну будову та геометрію радикалів CH_3 та SiH_3 .

8.8. Розрахуйте ентальпії реакцій та порівняйте їх із експериментальними даними

Реакція	ΔH (ккал/моль)
---------	------------------------

$F + O_2 \rightarrow FO_2$	-11.68
$FO_2 + HO \rightarrow HO_2 + FOH$	+16.59
$FO_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + FOH$	+35.77
$FO_2 + 3F \rightarrow 2O + 2F_2$	+56.62
$H + O_2 \rightarrow HO_2$	-47.4

8.9. Розрахуйте, та зіставте із експериментальними ентальпії утворення сполук.

Сполука	Теплота утворення, ккал/моль
FOH	-22.8±1, -19.9±1
FO	26±10, 26.6±4, 27.2±2
FO ₂	6.68±0.5, 3±5, 12±3, 5.93±1.5
F ₂ O ₂	5.47±0.40, 6.82±0.40

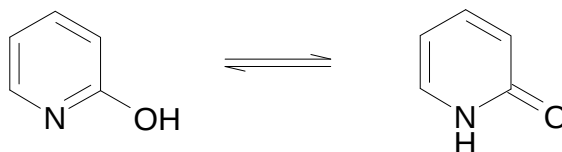
10.1. За формулою Борна обчисліть енергію сольватації іонів у водному середовищі. Як вона змінюється в ряду H^+ , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} ? Порівняйте отримані дані із результатами розрахунків методом РСМ (крім H^+). Таблиці атомних та іонних радіусів дивись в [42,43].

10.2. Порівняйте ентальпію утворення гідроксоній іона в вакуумі і різних розчинниках: метанол, ацетонітрил, вода. Дивись задачу 6.11.

10.3. Для молекули бетаїна дослідіть зміни дієдрального куту та дипольного моменту системи від розчинника. Для розрахунку використовуйте напівемпіричні методи.

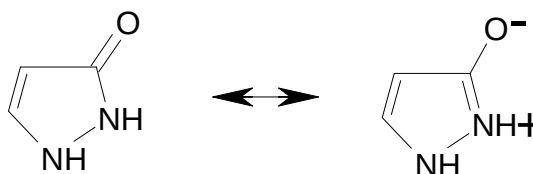
10.4. Обчисліть різницю в енергіях *anti*- та *gauche*- конформерів 1,2-діхлоретану в полярних та неполярних розчинниках.

10.5. З використанням *напівемпіричних* методів квантової хімії розрахуйте відносні енергії нижче вказаних конформерів в вакуумі та воді.



Яка їх відносна кількість в різних середовищах ?

10.6. Геометрія молекул може суттєво залежати від середовища. Дослідіть довжини зв'язків молекули піразолону у вакуумі і водному середовищі. Якій з указаних структур відповідає система у середовищі ?

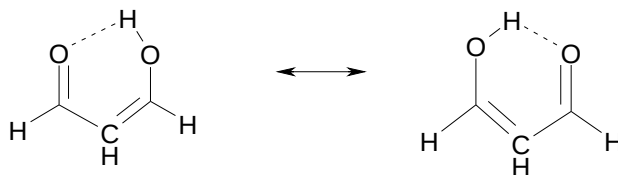


10.7. Використовуючи різні схеми розрахуйте величини pK_a дисоціації сполук і порівняйте їх із експериментальними даними.

Структура	pK_a (експ.), $T=298.15$
H_2S	7.05
HCl	-6.10
HF	3.18
$HCOOH$	3.75
CH_3COOH	4.75
$ClCH_2COOH$	2.85

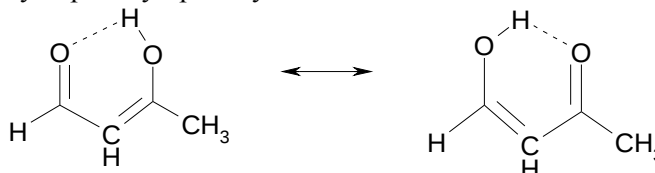
В усіх описаних нижче завданнях вважається, процес проходить через один певний перехідний стан. При розрахунках необхідно пересвідчитись, що перехідний стан утримує *лише одну уявну частоту* !

11.1. Опишіть внутрішньомолекулярний перенос протону в енольній формі молонового альдегіду.



Розрахуйте відповідні енергетичні характеристики: енергії таутомерів, висоту бар'єра (енергію перехідного стану). Детально опишіть геометрію перехідного стану. Методом IRC розрахуйте профіль реакційного шляху.

11.2. Опишіть енергетику переносу протону

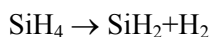


11.3. Опишіть енергетику процесів ізомеризації



Розрахуйте лінію IRC. Опишіть геометричну будову перехідного стану.

11.4. Опишіть енергетику процесу



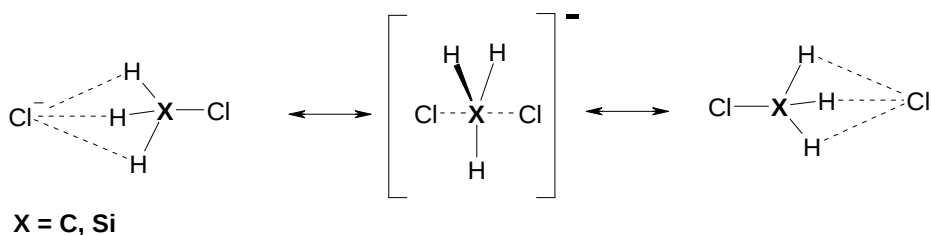
Розрахуйте лінію IRC. Опишіть геометричну будову перехідного стану.

11.5. Опишіть енергетику *cis-trans* ізомеризації гліоксалу

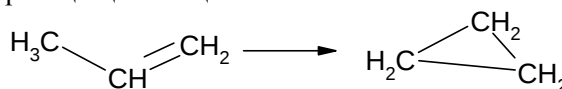


Розрахуйте лінію IRC. Опишіть геометричну будову перехідного стану. Отриману ентальпію ізомеризації порівняйте із експериментальною величиною (4.45 ккал/моль).

11.6. Порівняйте профілі ППЕ реакцій нуклеофільного заміщення метилхлорида (CH_3Cl) та SiH_3Cl .

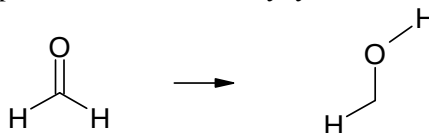


11.7. Дослідіть енергетику реакції циклізації

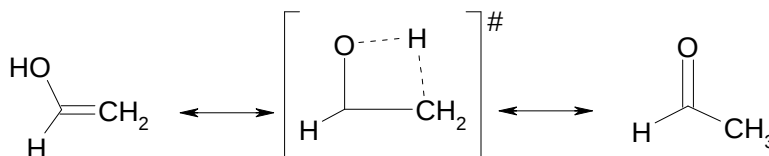


Експериментальна величина теплового ефекту реакції складає 32 кДж/моль

11.8. Побудуйте IRC-лінію для реакції «водневого зсуву».

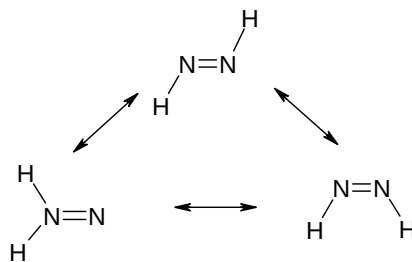


11.9. Опишіть енергетику кето-енольної таутомерії

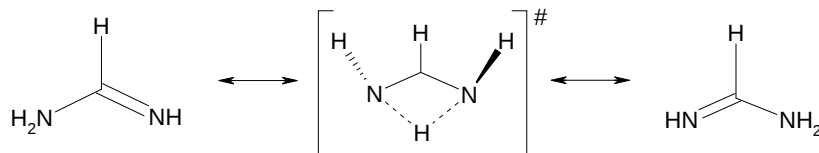


Яка геометрія перехідного стану? Чи суттєво залежить бар'єр реакції від урахування ефектів електронної кореляції?

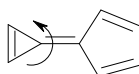
11.10. Опишіть геометрії систем та відповідні перехідні комплекси перетворень



11.11. Перенос протону у формаміді проходить через відповідний перехідний стан. Опишіть енергетику процесу.

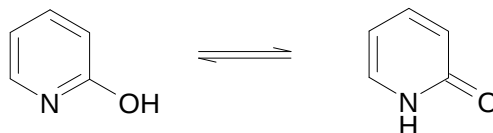


11.12. Для молекули каліцену

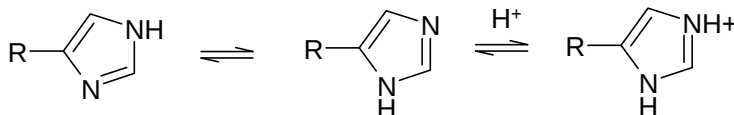


розрахуйте величину бар'єру обертання циклопропенового фрагменту відносно подвійного зв'язку. Дослідіть зарядовий розподіл та дипольний моменту цієї системи у двох геометричних конфігураціях.

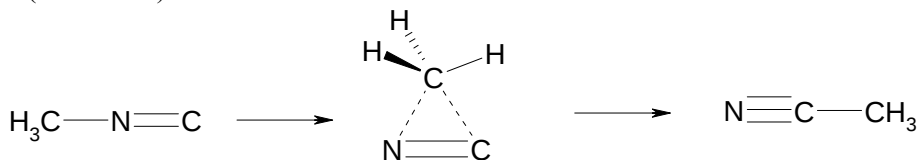
11.13. Опишіть IRC реакції внутрішньомолекулярного переносу протону.



11.14. Опишіть IRC та енергетику реакцій взаємних протолітичних перетворень імідазола ($R = H, CH_3-$).

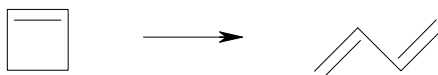


11.15. Експериментальна константа реакції ізомеризації ізоціанометану в ацетонітрил дорівнює $k_T = 3.6 \cdot 10^{-15}$ сек. ($T = 298$ K).



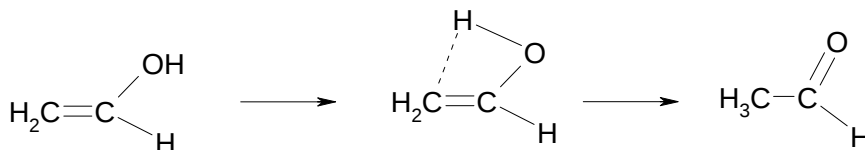
Проведіть теоретичні оцінки термодинаміки цього процесу.

11.16. Опишіть енергетику та геометрію перехідного стану електроциклічної реакції:

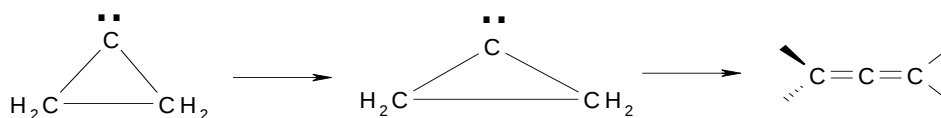


Отримані дані порівняйте із експериментальними величинами – енергія активації = 32.9 ± 0.5 ккал/моль, тепловий ефект = -11.4 ± 0.5 ккал/моль. Для виконання розрахунку оберіть бази 6-31G, 6-31G(d) і методи RHF та B3LYP.

11.17. Оцініть термодинаміку та геометрію перехідного стану процесу ізомеризації



11.18. Оцініть термодинаміку та геометрію перехідного стану процесу ізомеризації карбену:



12.1. Використовуючи методи CIS, EOM-CCSD, TD-DFT та MCSCF розрахуйте енергії вертикальних синглет-синглетних збуджень та відповідні сили осциляторів. Для найнижчого збудженого синглетного терму розрахуйте оптимальну геометрію та порівняйте її із геометрією основного стану. Молекули: H_2O , H_2S , CO_2 , N_2O , BeH_2 , SO_2 (на вибір викладача). Експериментальні дані дивись в [46] та Табл. 2.1.

12.2. В табл. 21 наведено експериментальні енергії 0-0 переходів.

Таблиця 21. Експериментальні енергії адиабатичних (0-0) переходів (eV) трьохатомних молекул.

Молекула	Збуджений стан	Експ. [47]
SO_2	1^3B_1	3.19
SiF_2	1^1B_1	5.34
CCl_2	1^1B_1	2.14
CS_2	1^3A_2	3.25
HCN	$1^1\text{A}''$	6.48
HCP	$1^1\text{A}''$	4.31

Розрахуйте відповідні теоретичні величини з урахуванням енергії нульових коливань обох електронних станів і без такого урахування. Зіставте отримані різними розрахунковими методами величини із експериментальними.

12.3. Мінерал лазурит завдячує своєму блакитному кольору включенням аніон-радикалу S_3^- .

Розрахуйте спектральні властивості S_3^- методами TD-DFT (використовуйте необмежений варіант розрахунку відкритої оболонки, див. розділ. VIII) та MCSCF. Побудуйте молекулярні орбіталі та опишіть електронні збудження в орбітальних термінах. Отримані спектральні дані порівняйте із експериментальною довжиною хвилі поглинання (610-620 нм.).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Mastunada, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // J. Comput. Chem. 1993. v. 14. – P. 1347-1363.
Web pecypc: <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [2] **FireFly**: Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [3] **DALTON**: <http://daltonprogram.org/>
- [4] **ORCA**: <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>
- [5] **Gaussian**: <http://www.Gaussian.com>
- [6] **MOLEKEL**: <http://www.bioinformatics.org/molekel/wiki/>
- [7] **ViewMol3D**: <http://redandr.ca/vm3/>, <http://zephyr.meteo.mcgill.ca/andrew/vm3/>
- [8] **Facio**: <http://www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html>
- [9] **Avogadro**: <http://avogadro.openmolecules.net/>
- [10] **ChemCraft**: <http://www.chemcraftprog.com/>
- [11] **MOLDEN**: <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>
- [12] Encyclopedia of Computational Chemistry, Ed. in Chief P. von R. Schleyer, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [13] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base: <http://cccbdb.nist.gov>
- [14] **Babel**: <http://openbabel.org/>
- [15] М. Харгитаи, И. Харгитаи, Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе, из-во Мир, Москва, 1976. – 248 с.
- [16] L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer III, and P. Thaddeus, Mono- and Dibridged Isomers of Si_2H_3 and Si_2H_4 : the True Ground State Global Minima. Theory and Experiment in Concert // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – v. 125, № 37. – P. 11409.

- [17] L. Leroyer, V. Maraval, R. Chauvin, Synthesis of the Butatriene C_4 Function: Methodology and Applications // Chem. Rev. – 2012. – v. 112. – P. 1310-1343.
- [18] D. Schröder, Neues vom Sauerstoff // Angew. Chem. 2002, 114, № 4. – P. 593-594.
- [19] K. Ya. Burshtein, A. N. Isaev // Theor. Chim. Acta. – 1984. – v. 64, № 4. – P. 397 – 401.
- [20] Р. Хохштрассер, Молекулярные аспекты симметрии, М. Мир, 1968, 384 с.
- [21] Talete srl, DRAGON for Windows (Software for Molecular Descriptor Calculations). Version 5.5 – 2007 – <http://www.talete.mi.it/>
- [22] C. F. Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD Methods for Charge Analysis // J. Comp. Chem. – 2003.– v. 25, №. 2.– P. 189–210.
- [23] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules. A quantum theory. Clarendon Press, Oxford, 1994. 438 p.
- [24] The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design, Eds.C. F. Matta and R. J. Boyd. Wiley-VCH Verlag, 2007, 527 p.
- [25] AIMALL: <http://aim.tkgristmill.com/>
- [26] A. D. Buckingham, Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces / in book Adv. in Chem. Phys.– 1967. – v. 12. – P.107–142.
- [27] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [28] В. В. Иванов, Л. А. Слета, Квантовая химия, Фолио, 2007.
- [29] K. Kowalski and P. Piecuch, The Method of Moments of Coupled-Cluster Equations and the Renormalized CCSD[T], CCSD(T), CCSD(TQ), and CCSDT(Q) Approaches // J. Chem. Phys. – 2000.– v. 113. – P. 18-35.
- [30] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag, 2001. – 293 p.
- [31] Молекулярные постоянные неорганических соединений, под ред. К. С. Краснова, Л. «Химия», 1979. – 444 с.
- [32] J. B. Foresman, Æ. Frish Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian inc. Pittsburg, PA, 1993.
- [33] Carbon Bonding and Structures. Advances in Physics and Chemistry, Chapter 14. Ed. M. V. Putz, Springer, 2011.
- [34] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, and D. Chapman, Why Is Methylene a Ground State Triplet while Silylene Is a Ground State Singlet ? // Organometallics. – 2003. – v. 22. – P. 3250-3256.
- [35] π -electron magnetism from molecules to magnetic materials. Ed. J. Veciana, Springer-Verlag, New-York, 2001.
- [36] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford, 1994. – 385 p.
- [37] J. Tomasi, M. Persico, Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // Chem. Rev. – 1994. – v. 94. – P. 2027-2094.
- [38] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. – 2005. – v. 105. – P. 2999-3093.
- [39] N. O. Smith Elementary statistical thermodynamics. A problems Approach, Plenum Press. New York and London, 1982.
- [40] K. S. Alongi, G. C. Shields Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article /in book: Annual Reports in Computational Chemistry.– 2010. – v. 6. – P.113–136.
- [41] для OH^- також пропонується ряд гідратів ($H_3O_2^-$, $H_7O_4^-$)
- [42] **Ошибка! Недопустимый объект гиперссылки.**
- [43] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>
- [44] K. Fukui, The Path of Chemical Reactions – The IRC Approach // Accounts of Chemical Research. – 1981. – v. 14, № 12. – P. 363 – 368.
- [45] C. E. Dykstra, Potential energy barriers in unimolecular rearrangements // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1981. – v. 32. – P. 25 – 52.
- [46] Х. Окабе, Фотохимия малых молекул. М. Мир. 1981, 500 с.
- [47] C. Hattig, Structure Optimizations for Excited States with Correlated Second-Order Methods: CC2 and ADC(2) / in book: Adv. Quant. Chem.– 2005.– v. 50.– P. 37–60.

Приклад екзаменаційного завдання
ЕКЗАМЕНАЦІЙНИЙ БІЛЕТ № 1

1) Опишіть базис 6-31G. Підрахуйте кількість АО в цьому базисі для молекул H_2O_2

2) Опишіть спінові стани системи LiH. Запишіть спінові характеристики

1. Основою для введення адіабатичного наближення служить:

- ◇ мала величина кінетичної енергії електронів;
- ◇ електронна хвильова функція;
- ◇ функція ядерних координат, що повільно змінюється;
- ◇ більша маса ядер у порівнянні з масою електронів;
- ◇ мала величина кінетичної енергії ядер;
- ◇ слабка електростатична взаємодія між електронною і ядерною підсистемами.

2. Розмірність Поверхні Потенціальної Енергії (ППЕ) молекули метана:

7. Процес ізомеризації в квантово-хімічному описі представляє собою:

- ◇ перехід системи з одного мінімуму на ППЕ в інший;
- ◇ перехід системи на сусідню ППЕ;
- ◇ зміну форми ППЕ;
- ◇ процес, що не призводить до руху уявної точки системи по ППЕ.

9. Конформери молекул

- ◇ розрізняються за положенням уявної точки, що представляє систему, на ППЕ;
- ◇ можуть мати різні хімічні властивості;
- ◇ мають різний склад;
- ◇ мають різну геометричну будову.

10. Розмірна узгодженість реалізується у методах:

- ◇ RHF; ◇ CIS; ◇ FCI (повна KB); ◇ CISD; ◇ MP2.

11. У порівнянні з методом RHF розрахунок молекули бензену методом CIS у тому ж базисі:

- ◇ збільшить енергію системи; ◇ не змінить енергію системи;
- ◇ зменшить енергію системи; ◇ приведе до непередбачуваного результату.

12. Основані на варіаційному принципі методи:

- ◇ RHF; ◇ MP2; ◇ МКССП; ◇ KB; ◇ MP3.

13. Найбільш повне урахування електронної кореляції можливе у методі

- ◇ MP4; ◇ MP2; ◇ FCI (повна KB); ◇ MINDO/3; ◇ RHF.

14. Енергія електронної кореляції:

- ◇ завжди позитивна відносно енергії методу Гартрі-Фока;
- ◇ завжди від'ємна відносно енергії методу Гартрі-Фока;
- ◇ характеризує відштовхування ядер;
- ◇ характеризує кулонівське відштовхування електронів;
- ◇ характеризує кулонівське відштовхування електронів і ядер;
- ◇ її модуль зменшується по мірі використання усе більш точної хвильової функції.
- ◇ характеризує кулонівське відштовхування електронів на відміну від методу Гартрі-Фока.

15. В методі Гартрі-Фока електронна кореляція в основному не ураховується тому, що

- ◇ існують суто розрахункові (чисельні) похибки;
- ◇ використовується варіаційний принцип;

- ◇ використовується наближення незалежних частинок;
- ◇ використовується обмежене число функцій у базисному наборі;
- ◇ цей метод не ураховує кулонівське відштовхування електронів.

9. Багатоконфігураційне наближення використовується в методах

- ◇ RHF; ◇ MP2; ◇ конфігураційної взаємодії; ◇ МКССП; ◇ AM1.

10. Опишіть послідовність збільшення ступеня урахування електронної кореляції

(використовуйте символи: $<$, $>$, $\approx$, $\geq$, $\leq$)

1. UHF; 2. FCI; 3. CIS; 4. RHF; 5. CISD; 6. MP2; 7. MP3; 8. MP4, 9. CISDT