

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Программа курса лекций

1. Одноэлектронное приближение. Уравнения самосогласованного поля (SCF)

Основные приближения теории: нерелятивистское приближение, адиабатическое приближение, орбитальное приближение. Понятие самосогласованного поля (ССП, SCF). Детерминант Слейтера. Вариационный подход и вывод уравнений Хартри-Фока. Инвариантность оператора Фока относительно линейных преобразований базиса спин-орбиталей и диагонализация матрицы собственных значений. Канонические молекулярные орбитали (МО), виртуальные МО. Физический смысл энергии канонических орбиталей. Теоремы Купманса и Бриллюэна. Молекулы с замкнутыми и открытыми электронными оболочками. Уравнения ограниченного (RHF) и неограниченного метода Хартри-Фока (UHF).

2. Практические способы решения уравнений Хартри-Фока. Метод Хартри-Фока-Рутана

Представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных базисных функций (МО ЛКАО). Вывод уравнений Хартри-Фока-Рутана. Типичные базисные наборы: попповские (n -klmG) и корреляционно-согласованные (cc-pVnZ). Поляризационные и диффузные функции. Библиотеки базисных наборов. Методы расчета молекулярных одно- и двухэлектронных многоцентровых интегралов. Особенности расчетов молекул с тяжелыми атомами; эффективные потенциалы остова.

3. Методы учета электронной корреляции

Корреляционная энергия многоэлектронных систем, ее критическое значение для количественных расчетов свойств молекул. Понятие статической и динамической корреляции. Многодетерминантные волновые функции. Методы учета статической корреляции: конфигурационное взаимодействие с варьированием одноэлектронных функций – многоконfigurационные методы (CASSCF). Ранние методы учета динамической корреляции: теория возмущений Меллера-Плессета (MP2-MP4), методы полного (FCI) и ограниченного (CI) конфигурационного взаимодействия. Понятие размерной согласованности методов. Квадратичная модификация метода конфигурационного взаимодействия (QCISD). Метод связанных кластеров (CC) – основной инструмент современных высокоточных расчетов. Наиболее важные практические реализации метода связанных кластеров: неитерационный учет тройных возбуждений (CCSD(T)), учет электронной корреляции в явном виде (F12- и R12-методы), локальные методы (LCCSD(T)). Экстраполяция к бесконечному базисному набору.

4. Теория функционала плотности

Основы теории, понятие электронной плотности. Подходы, предшествующие современной теории функционала плотности: методы Томаса-Ферми и Томаса-Ферми-Дирака, метод Слейтера (X -alpha), расчет обменной энергии однородного электронного газа, вывод уравнений. Основные теоремы теории функционала плотности (ТФП, DFT). Вспомогательная система невзаимодействующих электронов и вывод уравнений Кона-Шэма. Приближение локальной плотности (LDA). Обменные и корреляционные функционалы. Локальные и градиентно-скорректированные (GGA) функционалы плотности. Принцип адиабатического соединения, гибридные методы. Метод B3LYP. Мета-гибридные и дважды гибридные функционалы. Параметрические функционалы (семейство методов M06). Иерархия современных методов DFT. Применение DFT для расчетов свойств возбужденных состояний: методы TD-DFT. Внутренние недостатки современных методов (самовзаимодействие электронов, неучет дисперсионных взаимодействий) и пути их устранения.

5. Полуэмпирические методы

Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Методы полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием: CNDO, INDO. Методы, основанные на приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием: MNDO, AM1 и PM3. Проблема параметризации. Иерархия полуэмпирических методов расчета молекул. Последние модификации полуэмпирических методов – PM6. Место полуэмпирических методов в современной расчетной квантовой химии. Гибридные ONIOM-методы.

6. Учет влияния среды в квантово-химических расчетах

Метод супермолекулы. «Псевдоконтинуальные» модели: точечных зарядов и точечных диполей. Рассмотрение среды как диэлектрического континуума: модель Онзагера и модель поляризованного континуума Томаши (PCM).

7. Краткое знакомство с методом молекулярной механики

Основы теории: потенциальная энергия молекулярных систем, понятие силового поля. Методы параметризации на примере метода AMBER и семейства методов MM3-MM5. Области применения методов молекулярной механики.

8. Практическое применение современных методов квантовой химии

Основные пакеты квантово-химических программ, их возможности. Логическая структура типичных неэмпирических (abinitio) и DFT-программ расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем. Методы оптимизации геометрии молекул. Расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и свойств, связанных со строением ППЭ: ИК- и КР-спектров, термодинамических характеристик молекул, активационных барьеров химических реакций. Многоуровневые методы для высокоточной термохимии (семейства G2-G4, W1-W4). Методы расчета магниторезонансных параметров. Расчеты электронных спектров поглощения и свойств возбужденных состояний. Достоверность получаемых результатов, средняя точность расчетов.