

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ГОЛОВНОЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ПО ОРГАНИЗАЦИИ
ПЕРЕПОДГОТОВКИ И ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ
ПЕДАГОГИЧЕСКИХ И РУКОВОДЯЩИХ КАДРОВ СИСТЕМЫ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ**

**ОТРАСЛЕВОЙ ЦЕНТР ПЕРЕПОДГОТОВКИ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ ТЕХНИЧЕСКОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по модулю

**“МЕТОДЫ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТА”**

направление

«ЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ»

Тошкент – 2019

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ГОЛОВНОЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ПО
ОРГАНИЗАЦИИ ПЕРЕПОДГОТОВКИ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ И РУКОВОДЯЩИХ
КАДРОВ СИСТЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**ОТРАСЛЕВОЙ ЦЕНТР ПЕРЕПОДГОТОВКИ И
ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ
КАДРОВ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

направление

«ЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ»

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по модулю

«Методы квантово-механического моделирования и расчета»

ТАШКЕНТ -2019

Данный учебно-методический комплекс разработан на основании учебного плана и программы утвержденного приказом Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 1023 от 2 ноября 2019 года

Разработали: А. Мавлянов – ст.преп. ТГТУ

Рецензент: С.А. Тачилин – к.т.н., доцент
«Цифровая электроника и микроэлектроника» ТГТУ

Данный учебно-методический комплекс рекомендован к использованию Советом Ташкентского государственного технического университета (протокол № 1 от 24 сентября 2019 года).

СОДЕРЖАНИЕ

I. Рабочая программа.....	5
II. Интерактивные методы обучения, используемые в модуле.....	12
III. Теоретические материалы	16
IV. Материалы практических занятий.....	52
V. Банк кейсов.....	67
VI. Глоссарий	70
VII. Используемая литература.....	71

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

Рабочая программа включает в себя изучение теоретических и практических основ модельного квантово-механического расчета, средства, методы, структуру, а также задачи по проведению научно-исследовательской работы в области модельного расчета молекулярных структур.

Цели и задачи учебного модуля

Целью изучения модуля является использование квантомеханических расчетов для предсказания геометрического строения, энергии, термодинамических характеристик и др. для известных и предполагаемых молекул является, в настоящее время, одним из важных и быстроразвивающихся методов химических исследований. Особую ценность этот метод приобретает в случае предсказания свойств неизвестных соединений, синтез которых может являться достаточно сложной процедурой, требующей больших затрат времени и материальных ресурсов исследователей. К тому же, на современном этапе развития компьютерной техники и создания высокопроизводительных и универсальных программ для квантовой химии, существует возможность расчета химических свойств соединений с очень высокой точностью и надежностью.

Задачи модуля:

- Формирование понятий и методов квантовой теории, рассмотрение способов теоретического описания, количественного и качественного анализа квантовых процессов в системах, состоящих из одной или многих частиц, а также в системах с неопределенным или меняющимся числом частиц.
- Владение специальным аппаратом квантовой физики, позволяющим читать современную литературу, и умение его применять для рассмотрения широкого круга физических явлений.

Требования, предъявляемые к знаниям, умениям и навыкам по модулю

Слушатель, в пределах задач модуля

“Информационно- измерительная техника и системы” должен:

знать и уметь:

- место и роль модельного расчета в развитии электроники и на современном этапе;

- основные тенденции развития отрасли и технологии;

- тенденции и перспективы развития модельного расчета с применением современных прикладных пакетов, а также смежных областей науки и техники;

- передовой отечественный и зарубежный научный опыт в профессиональной сфере деятельности;

- самостоятельно использовать теоретические и практические знания для решения задач различных типов и различных уровней сложности, как в рамках изучаемой дисциплины, так и в других дисциплинах, использующих материалы данной дисциплины;

- анализировать полученные результаты.

владеть:

- символикой изучаемой дисциплины;

- терминологией изучаемой дисциплины;

- навыками практического использования математического аппарата дисциплины для решения различных задач, возникающих в дальнейшей учебной и профессиональной деятельности;

- навыками научного творчества.

владеть навыками:

- пользования и применения на практике компьютерных и коммуникационных технологий;

- создания показательных презентаций для лекционных и практических занятий с применением современных педагогических и информационных технологий их применения на практике;

- создания и использования электронной учебно-методической базы по данному модулю дисциплин.

иметь компетенции:

- способностью применять знания на практике;
- способностью приобретать новые знания, используя современные образовательные и информационные технологии;
- фундаментальной подготовкой по основам профессиональных знаний и готовностью к использованию их в профессиональной деятельности;
- навыками работы с компьютером;
- базовыми знаниями в областях информатики и современных информационных технологий, навыки использования программных средств и навыки работы в компьютерных сетях, умение создавать базы данных и использовать ресурсы Интернет;
- способностью к анализу и синтезу;
- умением понять поставленную задачу;
- умением формулировать результат;
- умением на основе анализа увидеть и корректно сформулировать результат.

Применение информационных и педагогических технологий

При проведении обучения запланировано использование современных методов, педагогических и информационно-коммуникативных технологий:

– лекции запланировано проводить в форме презентаций с использованием современных компьютерных технологий;

– практические занятия запланировано проводить с помощью интерактивных методов (кейс-стади, деловые игры, интервью и др.).

Взаимосвязь учебного модуля с другими модулями

Содержание модуля непосредственно связано с модулями “технологии приборостроение” и “электроника и микроэлектроника”. Служит для решения вопросов внедрения в педагогическую деятельность проблематики и задач отрасли измерительные системы, а также служит для объединения учебного процесса и производства путем внедрения новых техники и технологий данной отрасли.

Роль модуля в системе высшего образования

Происходящие коренные изменения в системе образования, особенно научно-техническое развитие определяет роль модуля “Квантово-механический модельный расчет” в системе высшего образования.

Организация эффективного и плодотворного образования путем создания новых инновационных технологий обучения модуля “Квантово-механический модельный расчет” и их применения в системе образования помогает системно увеличить качество образования.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСОВ

№	Темы	Учебная нагрузка, час			
		Итого	Теоритические	Практические	Выездные занятия
1.	Принцип работы прикладного пакета для квантово-химического и численного расчета	8	2		6
2.	Молекулярная механика (ММ)	2	2		
3.	Полуэмпирические методы расчета электронной структуры (Semi-empirical)	2	2		
4.	Расчеты в смешанном режиме	2	2		
5.	Установка и запуск прикладного пакета для квантово-химического и молекулярно-динамического численного расчета кластерной структуры	2		2	

6.	Построение и редактирование узла кристаллической решетки с окружающими его атомами квантово-химическим методом	2		2	
7.	Численный расчет зарядового состояния и электростатического потенциала кластера	2		2	
8.	Расчет вибрационного спектра и орбиталей кластерной структуры. Сравнение экспериментальных пиков в базе данных с численными.	2		2	
	Жами:	22	8	8	4

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МОДУЛЯ

1-тема: Принцип работы прикладного пакета для квантово-химического и численного расчета

Прикладной пакет для квантово-химического и молекулярно-динамического численного расчета, кластерная структура, вибрационный спектр, орбитали кластерной структуры, электронный спектр, электростатический потенциал, редактирование узла кристаллической решетки.

2-тема: Молекулярная механика (ММ)

Длины связей, углы связи, торсионные углы, нековалентные взаимодействия, периодический ящик, диэлектрическая постоянная свободного пространства.

3-тема: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры (Semi-empirical)

Полуэмпирические методы расчета, интегралы перекрывания, оптимизации геометрии, вантово-химический расчет, полуэмпирический метод, инверсия, длина связей, дипольный момент, электростатический потенциал, активация расчета, конфигурационные взаимодействия, диалоговое окно.

4-тема: Расчеты в смешанном режиме

Оптимизация геометрии, интегралы перекрытия, метод Хартри-Фока, Ab initio метод, базис 6-31G*, набор одноэлектронных волновых функций.

СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ МОДУЛЯ

На практических занятиях у слушателей закрепляются изученные теоретические основы модельного расчета, решаются практические задачи. Полученные знания и навыки подкрепляются по учебникам и учебным пособиям, лекционным материалам, научным статьям и тезисам пользоваться раздаточным материалом.

1-практическое занятие: Установка и запуск прикладного пакета для квантово-химического и молекулярно-динамического численного расчета кластерной структуры

Открытие файла образца Sample File. Инструментальные средства создания двумерной (2D) структуры молекулы. Преобразование молекулы с помощью модели строителя в трехмерный (3D) вид. Выбор остатков. Чтение: набор атомных и молекулярных координат в формате входного файла (файл HIN) или формате Белкового банка данных Brookhaven Protein Data Bank (файл ENT), а также в ряде других форматов.

2-практическое занятие: Построение и редактирование узла кристаллической решетки с окружающими его атомами квантово-химическим методом

Использование дисплейных установочных параметров. Выбор дисплейных установочных параметров в меню *Display*. Использование подписей атомов и молекул. Использование молекулярных изображений.

Основная техника построения и редактирования объектов. Рисование отдельных атомов. Работа с выделенными атомами (молекулами). Выбор

группы атомов *Multiple Selections*. Удаление атомов. Копирование атома в буфер. Очистка рабочей области *прикладного пакета*.

3-практическое занятие: Численный расчет зарядового состояния и электростатического потенциала кластера

Электронная структура исследуемых молекул. Неэмпирический метод Хартри-Фока. Диалоговое окно опций силового поля. Не ковалентные электростатические взаимодействия. Задание метода расчета. Полуэмпирические квантово-химические методы. Неэмпирический метод Хартри-Фока (*ab initio*) в различных базисах. Расчеты энергии систем и их равновесной геометрии. Не ковалентные электростатические взаимодействия.

4-практическое занятие: Расчет вибрационного спектра и орбиталей кластерной структуры. Сравнение экспериментальных пиков в базе данных с численными.

Получение навыков расчета вибрационного спектра и орбиталей кластерной структуры.

Форма обучения

Форма обучения отражает такие внешние стороны учебного процесса, как способ его существования: порядок и режим; способ организации обучения: лекция, семинар, самостоятельная работа и пр; способ организации совместной деятельности обучающего и обучающихся: фронтальная, коллективная, групповая, индивидуальная.

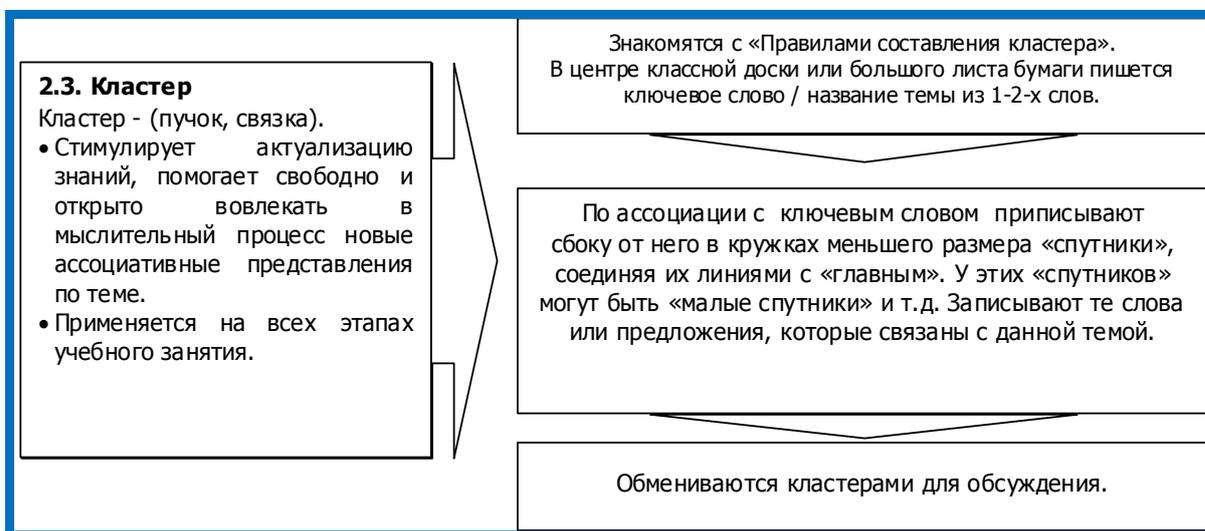
При обучении важным является выбор формы организации учебной деятельности участников:

- Коллективная – коллективное, совместное выполнение общего учебного задания всеми студентами. Характер полученного результата: итог коллективного творчества.
- Групповая – совместное выполнение единого задания в малых группах. Характер полученного результата: итог группового сотрудничества на основе вклада каждого.

- **Индивидуальная** – индивидуальное выполнение учебного задания. Характер полученного результата: итог индивидуального творчества. Обычно предшествует групповой работе.
- **Индивидуальная** – индивидуальное выполнение учебного задания. Характер полученного результата: итог индивидуального творчества. Обычно предшествует групповой работе.

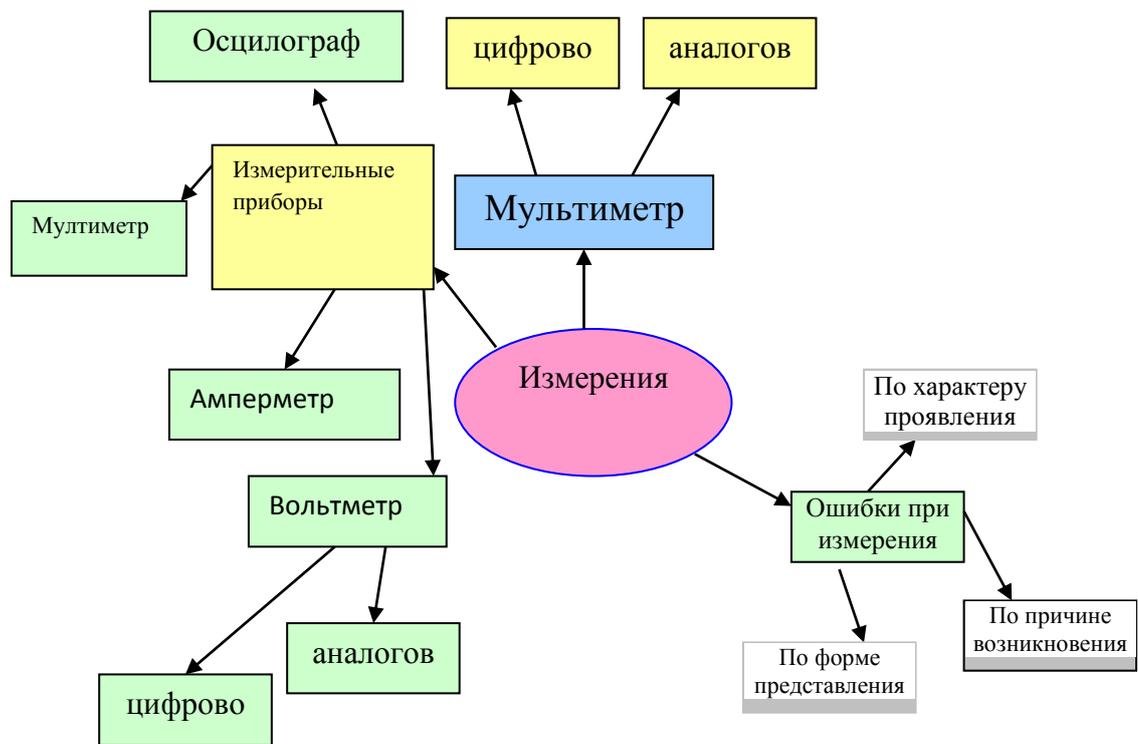
I. ИНТЕРАКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОБУЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МОДУЛЕ

Техника КЛАСТЕР



Правила составления кластера

1. Записывайте все, что приходит вам на ум. Не судите о качестве идей: просто записывайте их.
2. Не обращайтесь внимания на орфографию и другие факторы, сдерживающие письмо.
3. Не переставайте писать, пока не закончится отведенное время. Если идеи вдруг перестанут приходить вам на ум, то порисуйте на бумаге, пока у вас не появятся новые идеи.
4. Постарайтесь построить как можно больше связей. Не ограничивайте количество идей, их поток исвязи между ними.



Метод «Мозговая атака» («Мозговой штурм»)

«Мозговая атака», «мозговой штурм» – это метод, при котором принимается любой ответ обучающегося на заданный вопрос. Важно не давать оценку высказываемым точкам зрения сразу, а принимать все и записывать мнение каждого на доске или листе бумаги. Участники должны знать, что от них не требуется обоснований или объяснений ответов.

«Мозговая атака» является эффективным методом при необходимости:

обсуждения спорных вопросов, стимулирования неуверенных обучаемых для принятия участия в обсуждении, сбора большого количества идей в течение короткого периода времени, выяснения информированности или подготовленности аудитории. Можно применять эту форму работы для получения обратной связи.

«Мозговой штурм» – это простой способ генерирования идей для разрешения проблемы. Во время мозгового штурма участники свободно обмениваются идеями по мере их возникновения, таким образом, что каждый может развивать чужие идеи.

Цель: выявление информированности или подготовленности аудитории в течение короткого периода времени

Задачи:

- формирование общего представления об уровне владения знаниями у слушателей, актуальными для занятия;
- развитие коммуникативных навыков (навыков общения).

Методика проведения:

1. Задать участникам определенную тему или вопрос для обсуждения.
2. Предложить высказать свои мысли по этому поводу.
3. Записывать все прозвучавшие высказывания (принимать их все без возражений). Допускаются уточнения высказываний, если они кажутся вам неясными (в любом случае записывайте идею так, как она прозвучала из уст участника).
4. Когда все идеи и суждения высказаны, нужно повторить, какое было дано задание, и перечислить все, что записано вами со слов участников.
5. Завершить работу, спросив участников, какие, по их мнению, выводы можно сделать из получившихся результатов и как это может быть связано с темой тренинга.

После завершения «мозговой атаки» (которая не должна занимать много времени, в среднем 4-5 минут), необходимо обсудить все варианты ответов, выбрать главные и второстепенные.

Применение метода Мозгового штурма к теме:

1. Какой формальный термин используется для названия наклона этой линии?
- 2.) Какой контроль используется для установки наклона во время калибровки: «ноль» или «диапазон»?
3. Преобразователь имеет выходное сопротивление 1,2 МОм. Каково должно быть минимальное входное сопротивление предусилителя, соединенного с преобразователем, для передачи не менее 95% напряжения сигнала на вход предусилителя?

Таблица Инсерт

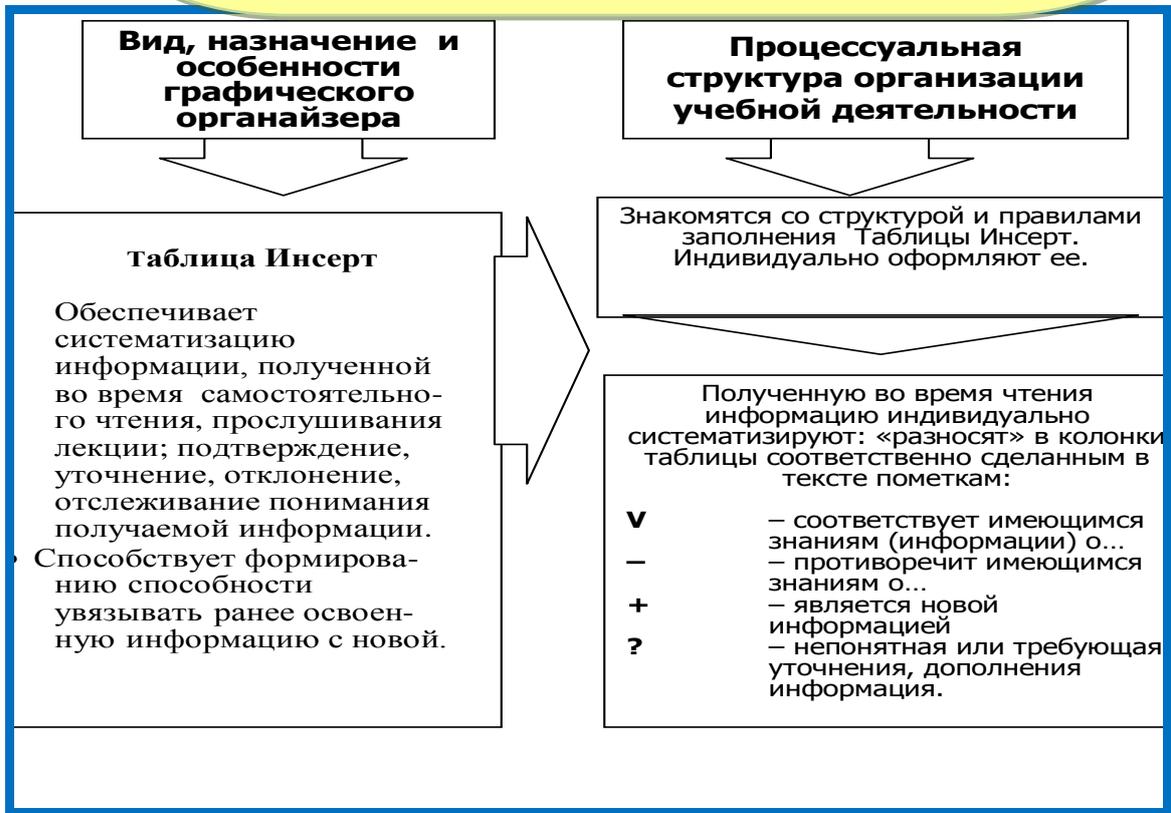


Таблица Инсерт

V	+	–	?

Применения метода к теме:

V	+	–	?
<p>Нулевой метод</p> <p>- прямое сравнение;</p> <p>- никакой нагрузки;</p> <p>может быть относительно медленным</p>	<p>Соотношение между полезным и нежелательными сигналами называется отношением сигнал/шум или SNR (<i>signal to Noise Ratio</i> — SNR обычно выражается в децибелах</p>	<p>Метод отклонения</p> <p>- косвенное сравнение;</p> <p>- отклонение от нуля до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия;</p> <p>- ограничен в во производительности и</p>	<p>Преобразование Фурье, или разбивка сигнала на компонентные частоты, очень важно при рассмотрении процесса фильтрации и преобразования аналогового сигнала</p>

		<p>точности; - нагружающий (сам преобразователь забирает определенное количество энергии от измеряемой системы); - относительно быстрый.</p>	цифровой.
<p>Влажность. Изменение сопротивления в зависимости от изменения влажности материала</p>	<p>Давление. Движение конца охлажденной трубки в зависимости от изменения давления</p>	<p>Электрическое напряжение. Вращение катушки в магнитном поле</p>	<p>Радиоактивность. Электрические импульсы, возникающие в результате ионизации газа при низком давлении</p>

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1-тема: Принцип работы прикладного пакета для квантово-химического и численного расчета

План:

1. Прикладные пакеты численного моделирования электронной и атомной структур сложных систем.
2. Кванто-вохимический расчет как эффективный метод химических исследований
3. Метод Хартри — Фока
4. Визуализация результатов моделирования в HYPERCHEM

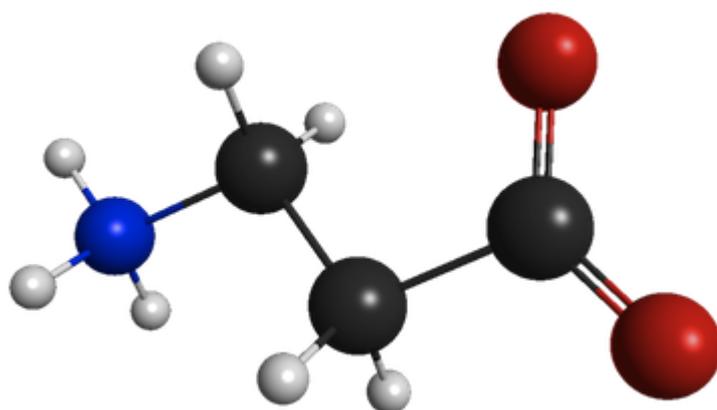
Ключевые слова: Метод Хартри — Фока, кванто-вохимический расчет, полуэмпирический метод, воспроизводимость, инверсии, длина связей, дипольный момент, электростатический потенциал.

1. Прикладные пакеты численного моделирования электронной и атомной структур сложных систем.

На сегодняшний день методы квантовой химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано) размеров. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения.

Все окружающие нас вещества состоят из малых частиц: молекул, атомов, протонов, электронов и других. Для описания всего этого многообразия в начале XX века ученые развили аппарат квантовой механики. Основная идея которой заключается в использовании для чистых состояний волновых функций или матрицы плотности для смешанных, через которые можно вычислить плотность вероятности найти частицу в пространстве. Но так как системы составленные из названных выше частиц чрезвычайно сложные, решить уравнение Шредингера аналитически не представляется возможным. Но сделав ряд

допущений и упрощений можно перейти к довольно большой системе уравнений. Процедура перехода от настоящего уравнения Шредингера с гамильтонианами учитывающими все взаимодействия к более простой модели хорошо описана, например, в книжке «Теория строения молекул» Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Таким образом вся задача сводится к расчетам на компьютере. При помощи квантово-химических расчетов можно определять оптимальную геометрию системы, колебательные спектры, энергии основных состояний, термодинамические параметры (хотя одно из приближений приводит к тому, что ядра атомов не движутся, а следовательно температура равна абсолютному нулю), параметры электрических полей и распределения электронной плотности. Совместное использование расчетов и экспериментальных методов приводит к получению новых данных и позволяет проверить или объяснить результаты экспериментов. Также есть куча программного обеспечения, при помощи которого можно запросто сделать такие картинки, как ниже, а если нарисовать еще и поверхности с отражением на них, например, частичных зарядов, то получится очень красивая и наглядная иллюстрация к какому-нибудь учебнику.



Программное обеспечение непосредственно для расчетов можно найти как платное, так и бесплатное. Все зависит от возможностей исследователя. Из платного отметим Gaussian, а из бесплатного Firefly. Gaussian стоит очень дорого. Высокая производительность расчетов очень

важна для ученых, потому что большие системы или высокая точность влекут за собой большой объем вычислений. Они могут занимать несколько месяцев компьютерного времени на большом количестве процессоров. Такое время намного лучше, чем годами считать на обычном компьютере.

По мере своего развития любая наука переходит от качественного к количественному описанию своих объектов и все в большей мере использует математический аппарат. Так происходит и в химии. Сегодня многие свойства молекул, некоторых классов веществ и химические явления можно понять и даже наблюдать, не прибегая к эксперименту, не используя дорогостоящее оборудование и реактивы. Более того, можно получить данные, не всегда доступные в опытах. Бурный прогресс квантовой химии, вычислительной техники и создание высокосервисного программного обеспечения привели к тому, что квантовая химия стала основным средством для исследования проблем геометрического строения молекулярных систем, их стабильности, механизмов химических реакций и интерпретации экспериментальных данных, получаемых самыми разнообразными физико-химическими, химическими и физическими методами. При этом оказалось возможным изучение свойств не только известных соединений, но и гипотетических молекул, интермедиатов, переходных состояний в химических реакциях и даже воображаемых химических объектов. Часто при расчетах таких соединений возникает не больше проблем, чем с известными молекулами.

2. Квантово-химический расчет как эффективный метод химических исследований

Квантово-химическое моделирование пространственного и электронного строения, физико-химических и химических свойств известных и неизвестных атомно-молекулярных структур и их объединений является эффективным методом химических исследований.

Важным этапом такого моделирования является осуществление корректного квантово-химического расчета изучаемой системы. Квантово-химическими расчетами и интерпретацией их результатов в понятиях классической и квантовой теорий занимается прикладная квантовая химия.

С экономической точки зрения квантово-химический расчет по сравнению с экспериментальными методами исследования, как правило, более целесообразен. Для проведения квантовохимических расчетов исследователю необходимы средства вычислительной техники и квантово-химические программы, которые становятся все доступнее и дешевле. Трудоемкость расчетов определяется только атомным составом, размером и изучаемыми состояниями молекулярных систем.

Информативность квантово-химических расчетов в сравнении с экспериментальными методами изучения строения молекул также гораздо выше. Действительно, в одном-двух расчетах можно сразу получить данные о геометрии молекулы, термодинамических функциях состояния, энергиях ионизации, дипольном моменте, распределении электронной плотности, электронном спектре и т.п. Ни один из экспериментальных методов не позволяет получить такого широкого набора данных. Более того, некоторые рассчитываемые свойства молекул и их объединений (порядки связей, свободные ковалентности, свойства переходных состояний и г.п.) нельзя определить экспериментально, однако они оказываются важными для описания поведения молекул в химических реакциях.

Достоверность квантово-химически рассчитанных в широких базисных наборах и с учетом электронной корреляции значений свойств малых молекулярных систем обычно вполне достаточна. Однако в целом для большинства практически значимых многоатомных молекул и модельных систем различных материалов достоверность получаемых результатов еще

невысока. Поэтому при решении конкретных задач обязательным является доказательство их достоверности. Обычно это достигается сопоставлением данных, полученных в различных приближениях. Например, при неэмпирических расчетах для этого могут быть использованы различные по широте и гибкости базисные наборы, различные уровни учета электронной корреляции. При полуэмпирических расчетах с этой целью проводят выборочное сравнение результатов расчета с неэмпирическими расчетами высокого уровня или с экспериментом, предварительно на примерах более простых и хорошо изученных ранее систем доказывают адекватность используемого метода. Наиболее важным критерием достоверности получаемых результатов является сопоставление их с экспериментальными данными.

Точность осуществленного квантово-химического расчета сильно зависит от рассматриваемого свойства. При этом можно говорить о точности расчета только свойств, наблюдаемых экспериментально. Что касается ненаблюдаемых характеристик молекул и вещества, таких, как порядки химических связей, энергия электронной корреляции и др., то в этих случаях можно говорить только об их воспроизводимости. Точность расчетов определяется сопоставлением рассчитанных и экспериментальных данных, а воспроизводимость — сопоставлением значений величин, рассчитанных в различных приближениях.

В настоящее время квантовая химия позволяет описывать с приемлемой точностью свойства изолированных малых, средней величины и даже некоторых больших молекул в основном состоянии. Менее надежны пока результаты при расчетах межмолекулярных взаимодействий, описании свойств многочисленных возбужденных состояний молекулы и конденсированного состояния вещества.

Опыт показывает, что точность расчетов неэмпирическими методами геометрических параметров молекул тем выше, чем шире использованный базисный набор и чем полнее учитывается электронная корреляция. Приближенные оценки точности расчета ряда величин, полученные при расчетах молекул, образованных в основном элементами малых периодов периодической системы, представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Ошибки расчета молекулярных свойств методом *HF*

Свойство	Минимальные базисные наборы	Валентно-расщепленные с поляризационной функцией	Расширенные <i>BH</i> и учет электронной корреляции
Длин. Связ. А, пм	2-3	1-2	0,5
Валентные углы А, градус	со	1-2	0,7
Торсионные углы А, градус	Более 10	3-9	2-3
Барьер внутреннего вращения этана, кДж/моль	12,6	12,7	○ 12,4 ○ (12,3 — эсп.)
Свойство	Минимальные базисные наборы	Валентно-расщепленные с поляризационной функцией	Расширенные <i>BH</i> и учет электронной корреляции
Тепловые эффекты реакций А, кДж/моль: гомодесмических;	Нереальные результаты, ошибки	До 10 До 100 Более 100	“10

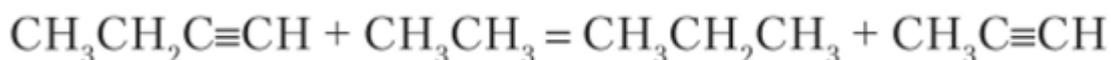
изодесмических; анизодесмических	слишком велики		
Энергии ионизации A, эВ	До 1 и более	0,2-0,4	0,1-0,25
Энергии межмолекулярных взаимодействий	Нереал. значения	Переоценены на 120- 130%	
Силовые постоянные γ , %	Переоценены на 20-30	Переоценены на 5-20	Менее 5
Интенсивности полос колебательного спектра δ , %		-100	“30
Дипольный момент d , д		0,26	0,34

Примечание. В таблице приведены усредненные значения абсолютных (Д) или относительных (е) ошибок расчета свойств некоторых малых и средних по размерам молекул, образованных химическими элементами первых трех периодов периодической системы при использовании трех типов базисных наборов.

Поскольку при внутреннем вращении или инверсии нежестких молекул происходит сохранение корреляционной энергии (так как количество электронных пар молекулы при конформационном переходе не изменяется), то учет электронной корреляции мало сказывается на точности расчета. Она уже весьма высока при обязательном использовании поляризационных функций в DZ-базисных наборах. В целом ошибка расчета энергии конформационных переходов, определяемых вращением и инверсией групп, составляет ~ 9 кДж/моль.

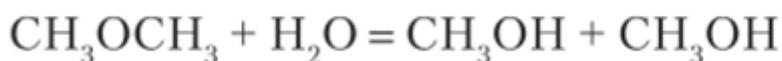
Особую проблему представляет собой точность расчета тепловых эффектов реакций. При этом расчеты, дающие значения энергетических характеристик с ошибкой до ± 10 кДж/моль, считаются выполненными с химической точностью.

Для этого удобно все реакции разделить на три типа: гомодесмические, изодесмические и анизодесмические. Гомодесмическими называют химические реакции, в которых остается неизменным количество классических двухцентровых химических связей и неподеленных электронных пар каждого типа в молекулах продуктов реакции по сравнению с молекулами исходных веществ. Например, реакция перегруппировки бутена и этана в пропан и пропин относится к гомодесмическим



В таких реакциях имеет место сохранение (неизменность) корреляционной энергии, поэтому точность расчета теплового эффекта уже на уровне DZP (и даже ниже) весьма высока и находится в пределах химической точности.

Несколько в меньшей степени происходит сохранение корреляционной энергии в изодесмических реакциях, в которых также остается неизменным количество химических связей каждого типа. Однако в них происходит изменение количества связей разного типа у отдельных атомов. Например, в левой и правой частях уравнения реакции



относящейся к изодесмическим, не сохраняются типы ге-минальных атомов при атомах кислорода. Из-за меньшего сохранения корреляционной

энергии тепловые эффекты изодесмических реакций рассчитываются с большей ошибкой, чем гомодесмических.

Остальные и самые распространенные типы реакций относятся к анизодесмическим. В них не сохраняются количества химических связей каждого типа. Например, любая реакция диссоциации или разложения относится к анизодесмическим. Требования к учету энергии электронной корреляции при расчетах тепловых эффектов таких реакций гораздо выше, чем для изо- и гомотермических.

Так, энергии авторизации и гемолитического разрыва связей и барьеры активации реакций рассчитываются методом HF/6-3G** с погрешностью более 100 кДж /моль. Корректно рассчитать изменения энергии в таких химических реакциях возможно только при учете электронной корреляции. Методы, позволяющие рассчитывать энергетические эффекты с химической точностью, называются методами высокой точности (high-accuracy). К ним обычно относятся методы высокого уровня учета электронной корреляции, например метод G3. Однако практика расчетов показывает, что не всегда метод более высокого уровня гарантирует более точный расчет энергетического эффекта.

Частоты нормальных колебаний молекул методом *ab initio* завышаются по сравнению с экспериментом. Причиной этого является использование гармонического приближения для нахождения силовых постоянных и не учёт динамической электронной корреляции. Однако можно получить весьма близкие к эксперименту значения частот, если их умножить на некоторый корректирующий множитель, зависящий от типа базисного набора и способа учета электронной корреляции. Очень низкие частоты колебаний имеют более высокие ошибки. Интенсивности полос колебательных спектров молекул рассчитываются наименее точно.

Электронная плотность описывается весьма неопределенно и зависит от способа использованного для ее расчета анализа заселенностей. Считается, что при лучших расчетах достигается точность -10%.

Дипольные моменты, как правило, расчетом переоцениваются, причем более высокий уровень расчета может привести к большей ошибке.

Электронные спектры поглощения молекул являются трудным объектом для метода HF, так как они требуют рассмотрения возбужденных состояний и учета корреляционных эффектов. Однако спектры ядерного магнитного резонанса при достаточно широких базисных наборах воспроизводятся хорошо.

3. Метод Хартри — Фока

Метод Хартри — Фока и полученные на его основе более совершенные хартри- фоковские методы учета электронной корреляции обычно более предпочтительны при исследовании, когда требуется высокая точность расчета систем, состоящих из не более 10 атомов. Метод *DFT* более подходит для рассмотрения более крупных систем и когда требования к точности расчетов не слишком высоки. Это вытекает из того, что для метода Хартри — Фока с учетом электронной корреляции расчетное время прямо пропорционально размеру базисного набора в пятой — седьмой степени ($\sim N^5$ — N^7), а метод *DFT* требует гораздо меньше времени ($\sim M^I$). При этом метод *DFT* позволяет приблизиться к расчетам молекулярных систем (100—200 атомов), представляющих особый интерес для изучения макромолекул, растворов, проблем материаловедения, катализа и др. Далее решение волнового уравнения Шрёдингера в принципе может быть получено для любой молекулярной системы на заданном уровне точности. Практически ограничения определяются только мощностью компьютера. Однако метод *DFT* не имеет такой возможности, так как неизвестны пути систематического уточнения формы функционала обменно-корреляционной энергии.

Молекулярные геометрии, полученные методом *DFT*, значительно лучше, чем найденные в рамках *HF*, и близки к результатам, получаемым в приближении *MP2/HF*. Метод хорошо описывает водородную связь при использовании функционалов с градиентными поправками. Метод *DFT* успешен при расчетах молекул, являющихся традиционно трудными для метода Хартри — Фока, таких, как FOOF, FON, металлоорганические и неорганические соединения. В этой связи отмечают, что если метод *ab initio* не дает удовлетворительных результатов, то следует применить метод *DFT*. Однако переходные состояния органических реакций часто не воспроизводятся «чистым» методом *DFT*, хотя для металлоорганических реакций он является подходящим.

Метод *DFT* позволяет описывать экспериментальные энергии азотизации стандартного набора из 55 молекул (G2 набор) с точностью до 10 кДж/моль. Результаты расчета энергий диссоциации даже без градиентных поправок значительно лучше, чем методом *HF*. Правда, если метод Хартри — Фока недооценивает, то метод *DFT* переоценивает энергии связывания. По качеству результаты *DFT* в приближении *LDA* такие же, как и методом *MP2/HF*. Включение градиентных поправок приводит *DFT* метод к энергиям диссоциации таким же, как и метод Хартри — Фока с расчетом электронной корреляции по *MPA* или конфигурационному взаимодействию.

Энергии ионизации, сродство к электрону и протонное сродство воспроизводятся достаточно хорошо с градиентными поправками в *DFT*.

Частоты колебаний хорошо воспроизводятся методом *DFT*, а учет градиентных поправок еще больше улучшает согласие с экспериментом. Так, для ряда молекул корректирующий множитель частот нормальных колебаний метода *HF/6-31G*** составил 0,895, в то время как с таким же базисным набором метод *DFT* дает значения гораздо ближе к единице:

0,995 (для обменно-корреляционного функционала *BLYP*), 0,991 (BP86), 0,961 (*B3LYP*) и 0,957 (B3PW91).

Также имеются примеры более успешных, по сравнению с методом *HF*, D/T-расчетов электронных спектров поглощения (при этом рекомендуется базисный набор 6-311++G**) и спектров ядерного магнитного резонанса молекул.

Дипольные моменты молекул также описываются методом *DFT* лучше, чем методом Хартри — Фока. Например, для ряда малых молекул из атомов элементов первых трех периодов средняя абсолютная ошибка расчета дипольного момента методом *B3LYP/6-31G*** составила 0,11 Д. Для сравнения: *post-HF* метод MP2/6-31G** дает ошибку 0,34 А. Полуэмпирические методы параметризуются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные свойства молекул. Поэтому расчет всех свойств на основании одного набора параметров обычно не осуществляется. Частичное исключение из этого правила представляют наиболее популярные в настоящее время методы на основе приближения *MNDO*. О точности расчета ими свойств молекул свидетельствуют данные табл. 17.2. Очевидно, что для органических молекул все три варианта метода *MNDO* дают приблизительно одинаковые результаты. При переходе к неорганическим соединениям ошибки возрастают в несколько раз. Здесь лучшие результаты показывает метод, включающий в рассмотрение π -орбитали (*MNDO/d*). Особенно это важно при рассмотрении энтальпий образования гипервалентных соединений, для которых ошибки расчета в ряду методов: *MNDO*, AM 1, PM3, *MNDO/d* уменьшаются более чем в 26 раз.

В целом статистический анализ ошибок показывает, что в сравнении с неэмпирическими полуэмпирические методы *MNDO* могут быть применены с достаточной точностью для расчетов многих молекул при очень малых затратах компьютерного времени. Ошибки расчета ими энтальпий образования соизмеримы (и даже меньше) с ошибками

метода *DFT* с функционалами: *BLYP*; *BP86*, *LDA(SVWN)*, но превышают в два-три раза ошибки расчетов с полуэмпирическим функционалом *B3LYP*.

Энергии $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi$ переходов в ненасыщенных молекулах методами *CNDO/S* и *INDO/S* рассчитываются с ошибкой 10%.

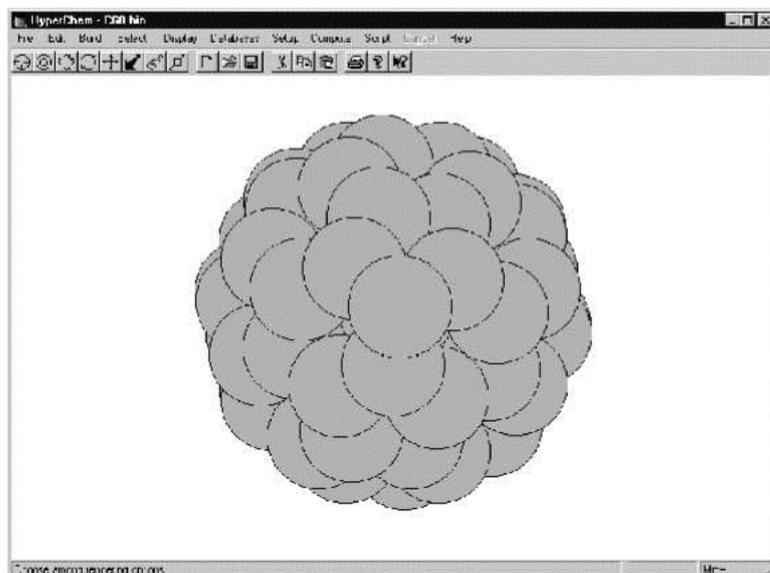
Рассчитываемые полуэмпирическими методами эффективные заряды атомов сильно зависят от выбранного метода и практически не могут быть использованы для обсуждения их абсолютных и в какой-то мере относительных значений. Однако порядки связей часто согласуются между собой и с результатами неэмпирических расчетов.

Эмпирический метод — метод молекулярной механики для многих органических молекул позволяет определять энтальпию образования с точностью -8—10 кДж/моль.

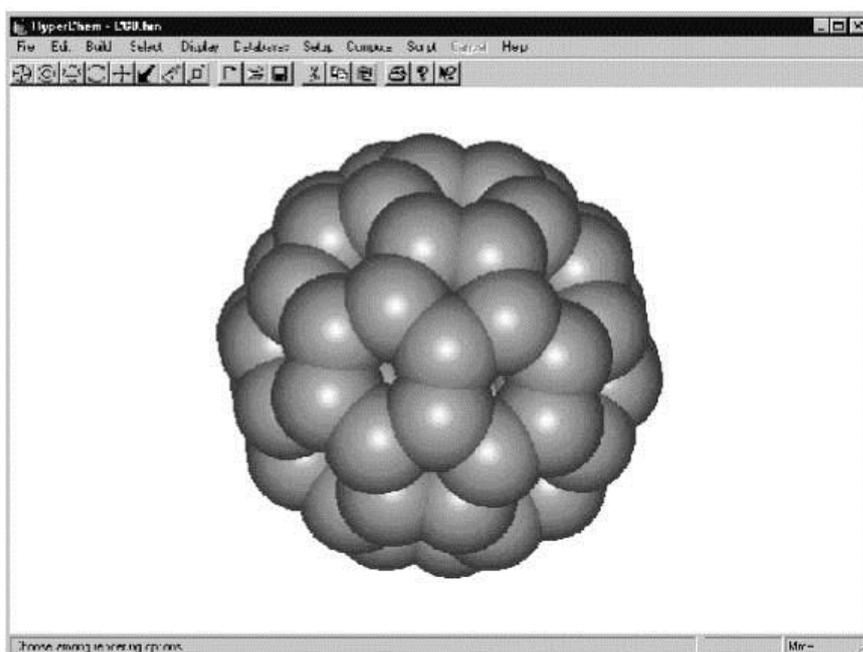
4. Визуализация результатов моделирования в HYPERCHEM

Визуализация результатов моделирования также служит мощным средством исследования. Современные квантовохимические программы, такие, как *HYPERCHEM*, обладают широко развитыми средствами построения, редактирования молекулярных структур и визуализации получаемых при моделировании данных. В частности, с их помощью наглядно изучаются сложные молекулярные структуры белковых молекул, изображаются карты характеристик электронного распределения, энергетические и молекулярные диаграммы, формы молекулярных орбиталей и др. Все это способствует ускорению, надежности обработки полученных данных и выявлению искомых закономерностей.

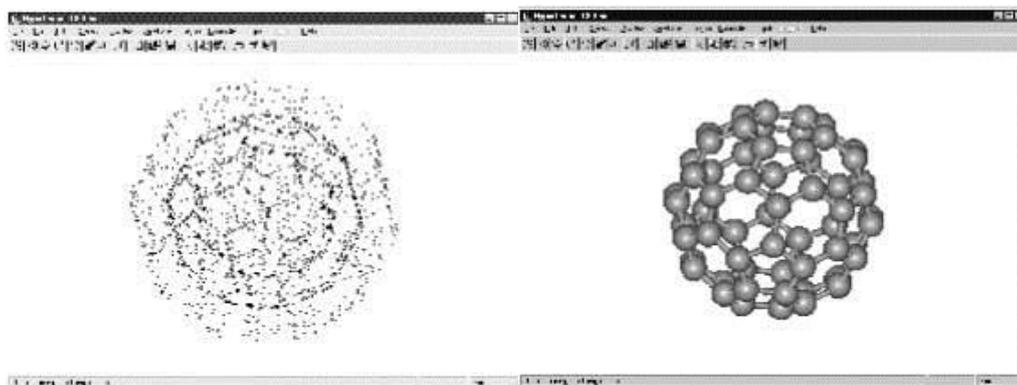
Если удалить метку () *Shading (Затенения)* и нажать ОК, будет получено приближенное, но быстро обрабатываемое объемное изображение молекулы.



Если же отметить *Shading* и затем нажать ОК, это даст пространственно заполненное изображение.



Если в диалоговом меню выбрать *Sticks & Dots* (*Стержни и точки*). Такое представление хорошо демонстрирует форму молекулы.



Нажатие клавиши [F2] позволяет восстановить параметры изображения молекулы, выбранные ранее. Это - эквивалент выбора *Last Rendering (Последний раз)* в дисплейном меню.

Контрольные вопросы:

1. В чем заключается отличие неэмпирических, полуэмпирических и эмпирических квантово-химических методов расчета электронной структуры и свойств атомно-молекулярных систем? Дайте краткую характеристику методов на примере молекулы воды.
2. Что понимают под модификацией орбиталей?
3. Расскажите о различии между атомной орбиталью и базисной функцией.
4. Чем математически различаются слэтеровские и гауссовы базисные функции?
5. Рассчитайте по правилам Слэтера и по правилам Бёрнса значения эффективного заряда ядра $3p$ -ЛЮ атома кремния.
6. Как физическая модель экранирования электронов в атоме объясняет стабильность многоэлектронных систем в соответствии с правилом Хунда?
7. Почему при увеличении (уменьшении) эффективного заряда атома эффективный заряд ядра слэтеровской орбитали иногда может уменьшаться (увеличиваться)?
8. Что такое релаксация орбиталей?
9. Релаксация орбиталей — физическое явление или математический прием?

10. Даны базисные наборы для расчета молекулы сероводорода H_2S : *STO-6G*, 3-21G, 6-31(7*), 6-31 <7*, (3s2p/1s), [3s2p/1s], [6sApld/2slp]. Дайте их классификацию по количеству независимых базисных функций.

Использованная литература:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76(Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
5. М. J. Frisch, Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с.

2-тема: Молекулярная механика (ММ)

План:

1. Классический Ньютоновский метод вычислений энергии одной точки.
2. Диалоговое окно молекулярной механики ММ+ Options.
3. Диалоговое окно опций силового поля (Force Field Options Dialog Box).

Ключевые слова: длины связей, углы связи, торсионные углы, нековалентные взаимодействия, периодический ящик, диэлектрическая постоянная свободного пространства.

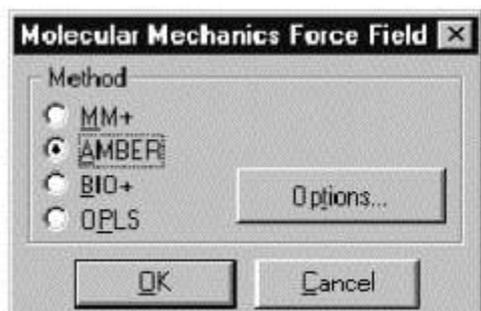
1. Классический Ньютоновский метод вычислений энергии одной точки.

Выбор в меню *Setup* пункта, соответствующего молекулярной механике, позволяет использовать классический Ньютоновский метод вычислений энергии одной точки, равновесной геометрии и молекулярной динамики объектов вместо квантово-механического подхода (одного из полуэмпирических методов или неэмпирического метода Хартри-Фока (*ab initio*)).

В методе молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством неких потенциальных полей, задаваемых эмпирически. Потенциальная энергия взаимодействия зависит от длины связей, углов связи, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в т.ч. сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В этих расчетах силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов.

Если в рабочей области выделена только часть системы, в расчет будут включаться взаимодействия только выделенной части. При оптимизации геометрии и расчетах методом молекулярной динамики, в этом случае, только атомы выделенной части будут менять свое положение в

пространстве, тогда как невыделенные – нет, при этом в расчетах будет учитываться потенциальные взаимодействия между частями системы.



Для начала расчетов методом молекулярной механики в диалоговом окне необходимо выбрать *Force field* (Силовое поле) - потенциальную функцию для расчетов. Можно выбрать один из четырех методов (**MM+**, **AMBER**, **BIO+**, **OPLS**), ссылки на которые можно увидеть в диалоговом окне.

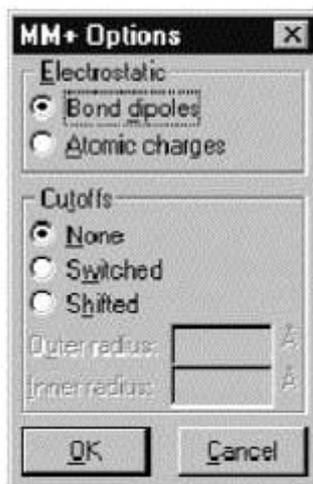
Метод **MM+** разрабатывался для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что делает его, с одной стороны, наиболее общим, а с другой – резко увеличивает необходимые ресурсы по сравнению с другими методами молекулярной механики. Ряд возможностей для изменения параметров этого метода можно получить, выбрав кнопку *Options* в пункте выбора *Силового поля*.

Метод **AMBER** разрабатывался для белков и нуклеиновых кислот. В нем существует возможность выбрать опцию либо учета всех атомов по отдельности, либо опцию объединенного атома, под которым подразумевается группа эквивалентных атомов с одинаковыми свойствами. В последнем случае несколько атомов, либо их групп, обрабатываются как один атом с одним типом.

BIO+ разрабатывался для биологических макромолекул и во многом повторяет **AMBER**.

OPLS разработан для белков и нуклеиновых кислот. Он подобен **AMBER**, но более точно обрабатывает не ковалентные взаимодействия.

Диалоговое окно молекулярной механики **MM+ Options**



Диалоговое окно **MM+** содержит набор настроек для соответствующего силового поля.

Electrostatics (Электростатика) Нековалентные электростатические взаимодействия рассчитываются с использованием взаимодействий дипольного типа или частичных атомных зарядов.

• **Bond dipoles** используется для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий. Значение этого параметра определяется в файле параметров **MM+**.

• **Atomic charges** используется для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий. Вы можете задавать неполные (частичные) атомные заряды посредством меню **Build**, пункта **Set Charge** или Вы можете проводить полуэмпирические или *ab initio* расчеты, сначала рассчитывая частичные заряды для каждого атома методом Мулликена.

Cutoffs (Отключение) этот параметр определяет минимальное расстояние для нековалентных взаимодействий.

• **Switched** вводит сглаживающую функцию при расчетах молекул в *Periodic Box (Периодический ящик)*. Этот подход позволяет плавно уменьшать слабые взаимодействия вплоть до нуля, перемещаясь из

внутренней сферы во внешнюю. В этом случае *HyperChem* устанавливает параметр Switched и значения внутренней (*Inner*) и внешней (*Outer*) сфер (*Spheres*).

Ö None. Этот параметр устанавливается для расчета систем в вакууме.

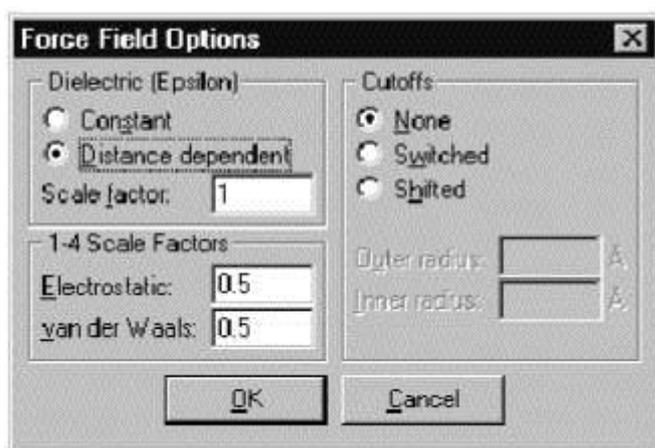
Ö Shifted вводит сглаживающую функцию, которая действует на все пространство от 0 до внешней сферы. Эта функция позволяет плавно уменьшать нековалентные взаимодействия до 0.

Ö Outer radius для параметров Switched и Shifted определяет минимальное расстояние, на котором нековалентные взаимодействия становятся равными 0. Обычно это значение выбирается не менее чем на 4 ангстрема больше, нежели чем внутренний радиус. Для периодических граничных условий это значение равно половине минимального размера периодического ящика.

Ö Inner radius выбирается только в случае установки Switched cutoffs. Это максимальное межатомное расстояние для полного учета нековалентных взаимодействий. В случае выбора периодических граничных условий это значение выбирается на 4 ангстрема меньше, нежели чем половина минимального размера *Периодического ящика*, или менее, вплоть до 0. Внимание, установки **Cutoffs** возвращаются к своим стандартным значениям в случае, когда в рабочее поле помещается новая молекула.

Диалоговое окно опций силового поля (Force Field Options Dialog Box)

Это окно используется для выбора параметров силовых полей **AMBER**, **BIO+** и **OPLS**. *HyperChem* хранит значения этих параметров, исключая параметры Cutoffs, в Registry или в файле chem.ini и использует их для последующих вычислений.



Dielectric permittivity (epsilon) (диэлектрическая постоянная). Параметры Constant (Постоянная) или Distance dependent (Зависящая от расстояния) определяют методы расчета диэлектрической постоянной эpsilon, фактора, который модифицирует взаимодействие зарядов (и электростатического потенциала).

• Constant (Постоянная). Выбор этого параметра делает диэлектрическую постоянную константой и соответствует периодическим граничным условиям *Периодического ящика*. Выбор этого пункта соответствует веществу, находящемуся в газовой фазе, либо в идеальном растворе.

• Distance dependent (Зависящая от расстояния). Выбор этого параметра делает эpsilon пропорциональной межатомному расстоянию. Подобный подход аппроксимирует эффект сольватации в отсутствие идеального растворителя и позволяет ускорять расчеты. Данный параметр рекомендуется использовать при расчетах методом **OPLS**. Так как данный параметр моделирует присутствие сольвента, его не следует применять, когда молекулы сольвента присутствуют в моделируемой системе.

В случае выбора параметра Constant эpsilon (**epsilon**)=(диэлектрическая постоянная свободного пространства) * (масштабный множитель (*Scale factor*)). В случае выбора параметра Distance dependent эpsilon (**epsilon**)=(диэлектрическая постоянная свободного пространства) * (масштабный множитель (*Scale factor*)) * (межатомное расстояние).

Масштабный множитель должен быть ≥ 1 . По умолчанию он принимается равным 1, что удовлетворяет для большинства рассчитываемых систем.

1–4 Scale factor (Масштабный множитель 1-4) нековалентные взаимодействия между атомами, разделенными в точности тремя связями, умножаются на этот множитель.

Ö Electrostatic (Электростатика) модифицирует силу взаимодействия зарядов между атомами, разделенными тремя связями. Этот параметр меняется в пределах от 0 до 1. Для силового поля **AMBER** и **OPLS** необходимо использовать 0.5, для **BIO+** рекомендуется 1.0, 0.5 или 0.4 в зависимости от набора других параметров.

Ö Van-der-Waals (Ван-дер-Ваальс) модифицирует Ван-дер-Ваальс взаимодействия между атомами, разделенными тремя связями, меняется в пределах от 0 до 1. Для силового поля **AMBER** необходимо использовать 0.5, для OPLS – 0.125, для BIO+ - 1.0.

Cutoffs (Отсечения) определяет расстояние, после которого нековалентные взаимодействия между атомами не учитываются. Его необходимо вводить для того, чтобы избежать учета взаимодействия с соседями по периоду в случае расчетов в *Periodic Box*.

Контрольные вопросы

1. Укажите неконтрактированный (несжатый) базисный набор для расчета молекулы аммиака: 6-31(7*'), [6s3p2d/4s2p], STO-3G_y (5s3pd/2sp).
2. Укажите минимальный базисный набор для атома фтора: (2slp), (lslp), (ls2p), [s2p].
3. Какая функция может быть поляризационной для фтора?
4. Какие функции выбираются в качестве диффузных для кислорода?
5. Сколько гауссовых функций содержится в базисном наборе (6s3pld/3s2p), предназначенном для расчета молекулы воды? Учтите, что

может быть два ответа, так как могут использоваться наборы, содержащие по пять или по шесть базисных функций d -типа.

6. Что такое сбалансированность базисного набора, чем она характеризуется?

Использованная литература:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76 (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
5. М. J. Frisch, Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с.

3-тема: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры (Semi-empirical)

План:

1. Решение уравнения Шредингера в полуэмпирическом методе.
2. Диалоговое окно полуэмпирического метода
3. Диалоговое окно других полуэмпирических методов

Ключевые слова: полуэмпирические методы расчета, интегралы перекрывания, оптимизации геометрии, вантово-химический расчет, полуэмпирический метод, инверсия, длина связей, дипольный момент, электростатический потенциал, активация расчета, конфигурационные взаимодействия, диалоговое окно.

1. Решение уравнения Шредингера в полуэмпирическом методе

Электронную структуру исследуемых молекул в программе *Hyper Chem* можно рассчитывать способами: используя полуэмпирические методы расчета, либо – неэмпирический метод Хартри-Фока, сделав выбор в меню *Setup*.



Полуэмпирические методы расчета можно использовать для всех типов расчетов в меню *Compute*. Полуэмпирические методы решают *уравнение Шредингера* для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем,

что: расчет ведется только для валентных электронов; пренебрегаются интегралы определенных взаимодействий; используются стандартные не оптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученных в эксперименте. Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчетов ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений. Необходимо помнить, что полуэмпирические методы в программе *HyperChem* могут обрабатывать не все элементы таблицы Менделеева, а только те, параметры которых внесены в файлы параметров. Большинство доступных в программе *HyperChem* полуэмпирических методов включают схему для устранения вычислений, которые происходят со значительными затратами процессорного времени, в основном – расчета ряда интегралов перекрывания, а метод **INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap)** (см. далее) не вычисляет и интегралы расталкивания, которые должны иметь небольшие величины.

HyperChem также позволяет Вам рассчитывать электронную структуру только части системы, используя смешанные методы вычисления. Например, можно изучить электронную структуру активного центра белка с использованием полуэмпирических методов расчета, учитывая оставшуюся часть белка и молекул растворителя в рамках метода молекулярной механики. Для этого, перед тем, как начинать расчет, выделите нужную часть системы с использованием инструментария меню *Select*, а затем, введите соответствующие параметры меню *Setup* и *Compute*. Необходимо подчеркнуть, что такие расчеты возможно проводить только в том случае, если выделенная часть системы не соединена формальными химическими связями с остальной частью молекулярной системы. (Например, построив модель белка можно удалить соответствующие химические связи активного центра, электронную структуру которого мы должны исследовать, а затем выделить активный центр с использованием различных способов меню *Select*. Например,

выбрать параметр *Molecules* и выделить активный центр одним *L-нажатием*, либо выделить в нужной части один атом, а затем выбрать пункт *Extend to sp³* в меню *Select*, при этом будет выделена вся молекулярная система, в которую входит выбранный атом. В этом случае программа *HyperChem* квантово-химически рассчитывает только выделенную часть атомов, а остальные рассматривает только как некий потенциал. В процессе оптимизации геометрии координаты не выделенной части атомов являются фиксированными и не изменяются в ходе проведения расчетов.

Расширенный метод Хюккеля (Extended Huckel) (PMX) предназначен для вычислений молекулярных орбиталей и не позволяет оптимизировать геометрию и проводить молекулярно-динамические расчеты. В нем используется приближение невзаимодействующих электронов и в нем не *используется приближение самосогласованного поля (SCF)*

Метод **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap, полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) является простейшим методом *SCF*. Он используется для расчетов основного состояния электронных характеристик систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии.

Метод **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap, частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) улучшает метод **CNDO** за счет учета расталкивания электронов на одном атомном центре. Позволяет проводить расчет основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Это *SCF* метод.

Метод **MINDO3** (Modified INDO, version 3, улучшенный метод INDO, версия 3) является дальнейшим развитием и расширением метода **INDO**. Для многих взаимодействий в нем используются эмпирические параметры вместо соответствующих вычислений. Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших органических молекул при расчетах

основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Это *SCF* метод.

Метод **MNDO** является дальнейшим развитием метода **MINDO3**, в котором исправлен ряд ошибок последнего. Позволяет проводить качественные расчеты электронной и атомной структур органических молекул, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп (но не атомов переходных элементов). Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших органических молекул при расчетах электронных характеристик системы и теплоте образования. Это *SCF* метод.

Метод **AM1** является улучшением метода **MNDO**. Один из наиболее точных методов. Используется для органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы. Возможно, этот метод позволяет получать более качественные результаты, по сравнению с методом **MNDO**, для молекул, содержащих как азот, так и кислород. Вычисляет электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования. Это метод *SCF*.

Метод **PM3** является версией метода **AM1**. **PM3** отличается от **AM1** только величинами параметров. Параметры для **PM3** были получены сравнением большого числа и вида экспериментов с результатами расчетов. Как правило, нековалентные взаимодействия в методе **PM3** являются менее расталкивающими, нежели чем в **AM1**. **PM3** первоначально предназначался для расчета для органических молекул, но потом он был также параметризован и для ряда других групп элементов, в частности – и для переходных металлов. Это метод *SCF*.

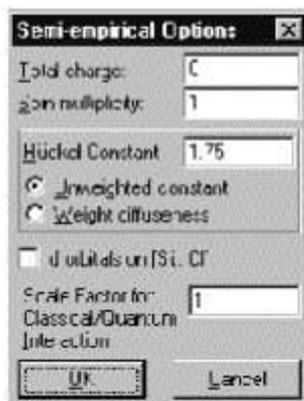
Метод **ZINDO/1** является вариантом метода **INDO**, адаптированного для проведения расчетов молекул, включающих атомы переходных элементов. Эквивалентен последней версии метода **INDO/1**, который отличается от оригинала использованием постоянных орбитальных экспонент.

В этих таблицах представлены химические элементы, которые могут рассчитываться теми или иными полуэмпирическими методами. В том случае, если символ элемента присутствует в таблице, это означает, что в программе *HyperChem* для данного полуэмпирического метода существует часть для расчета интегралов с участием валентных электронов этого элемента с соответствующими главным и орбитальным квантовыми числами. Однако, в настоящее время не для всех атомов, для которых существует программная реализация того или иного полуэмпирического метода, известен набор параметров. Если таковые становятся известными, то можно изменять соответствующие файлы параметров. Элементы, для которых параметры известны и внесены в соответствующие файлы параметров, в этих таблицах закрашены.

2. Диалоговое окно полуэмпирического метода

Диалоговое меню метода PMX

В расширенном методе Хюккеля используется отличное от всех остальных полуэмпирических методов диалоговое окно.



Total charge (Полный заряд системы) вычисляется как разность между полным количеством электронов в системе и суммарным зарядом ядер. Целочисленный и целочисленный положительный для катионов и отрицательный - для анионов.

Spin multiplicity (Мультиплетность по спину) вычисляется как $2S+1$, где S – полный спин системы. Каждый неспаренный электрон имеет спин,

равный 1/2. Системы с закрытой оболочкой (синглет) имеют мультиплетность, равную 1. Обладающие одним неспаренным электроном (дублет) и двумя (триплет) – 2 и 3 соответственно. В это диалоговое окно можно вводить величины от 1 до 6.

Huckel constant (Константа Хюккеля) пропорциональности между диагональными и недиагональными матричными элементами. Стандартное значение равно 1.75. Более высокие значения увеличивают вес перекрывания атомных орбиталей в определении полной энергии, а меньшие – одноэлектронных энергий.

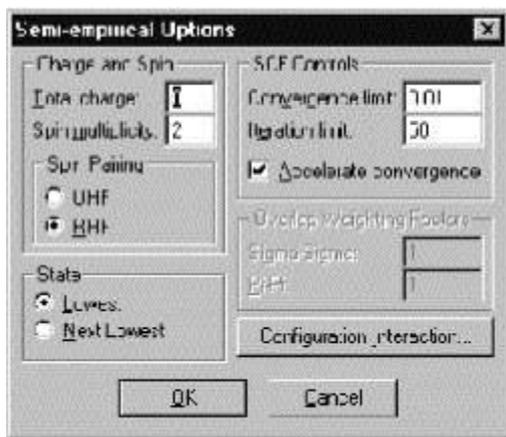
Ö Unweighted constant (Не взвешенная константа) выбор этого пункта означает, что хюккелевская константа используется в расчетах без изменений.

Ö Weight diffuseness (Вес диффузности) умножает хюккелевскую константу на множитель, который учитывает диффузность атомных орбиталей, что встречается достаточно редко для органических молекул и молекул, состоящих из атомов главных подгрупп.

Ö *d-orbitals on ... (d-орбитали)* этот пункт позволяет учитывать *d*-орбитали для атомов Si, P, S, Cl.

Scale factor (Масштабный множитель) масштабирует введение классических частичных зарядов в случае проведения смешанных (молекулярно-механических и квантово-химических) расчетов (Для более детального ознакомления см. *HyperChem Computation Chemistry, Theory and Methods*).

Диалоговое окно других полуэмпирических методов



При выборе одного из полуэмпирических методов, перечисленных выше (исключая **PMX**), возникает соответствующее диалоговое окно.

Charge and Spin

Ö Total charge (Полный заряд системы) вычисляется как разность между полным количеством электронов в системе и суммарным зарядом ядер. Целочисленный и целочисленный положительный для катионов и отрицательный - для анионов.

Ö Spin multiplicity (Мультиплетность по спину) вычисляется как $2S+1$, где S – полный спин системы. Каждый неспаренный электрон имеет спин, равный $\frac{1}{2}$. Системы с закрытой оболочкой (синглет) имеют мультиплетность, равную 1. Обладающие одним неспаренным электроном (дублет) и двумя (триплет) – 2 и 3 соответственно. В это диалоговое окно можно вводить величины от 1 до 6.

State (Состояние). Этот параметр описывает возбужденные состояния валентных электронов в системе.

Ö Lowest (На низшее) – выбор этого параметра означает, что программа будет выбирать низшее из всех возможных электронных состояний в системе с заданной мультиплетностью по спину.

Ö Next Lowest (Первое возбужденное) – выбор этого параметра означает, что программа будет рассчитывать первое возбужденное электронное состояние с заданной мультиплетностью по спину.

Ö Convergence Limit (Параметр сходимости). *SCF* расчет заканчивается тогда, когда отличия в полной энергии двух последующих итераций

становятся меньше некоего заранее заданного значения. По умолчанию этому значению присваивается значение 0.01 ккал/моль. Этот параметр может меняться от 1 до 0.001. Параметр сходимости 1 ккал/моль является очень грубым, а 0.001 ккал/моль – не всегда достижим, так как систематическая ошибка полуэмпирических методов достигает примерно такой же величины. При поиске переходного состояния рекомендуется задавать минимальный параметр сходимости.

Ö Iteration limit (Предельное количество итераций). Этот параметр определяет предельное количество итераций на шаге самосогласования. Рекомендуемое количество – 50, но можно, в случае медленной сходимости, ставить и большее число – порядка 100 или 200, например – в случае поиска переходного состояния.

Ö Accelerate convergence (Ускорение сходимости). Выбор этого параметра убыстряет сходимость *SCF* расчетов. При этом *HyperChem* включает процедуру, известную как “Прямое инвертирование подпространства итераций” (Direct Inversion of Iterative Subspace, DIIS) (Более подробно смотри *HyperChem Computational Chemistry*).

Spin pairing (Спиновое состояние). Возможно выбрать два метода расчета спиновых состояний молекул. Первый – **неограниченный метод Хартри-Фока (Unrestricted Hartree-Fock method, UHF)** и **ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock method, RHF)**.

Ö UHF рассматривает спин-орбитали с различным пространственным распределением для *a* и *b* орбиталей. Этот метод применяется при изучении систем, как с открытыми, так и с закрытыми электронными оболочками. Так, для последних он хорошо описывает реакции диссоциации. Однако, из-за удвоения количества орбиталей, время расчета этим методом увеличивается вдвое. У этого метода существуют и другие ограничения, связанные с его основами.

Ö В RHF считается, что электроны с различным спином занимают одинаковые, в смысле пространственного распределения, орбитали. При

этом неспаренные электроны тоже могут занимать отдельные орбитали. Этот метод применяется как для открытых, так и для закрытых электронных оболочек.

Overlap Weighting Factors (Коэффициент масштабирования перекрывания). Дополнительные параметры для двух **ZINDO** методов, которые способны изменять вклады σ и π связей. Более подробно этот параметр описан в *HyperChem Computational Chemistry, Theory and Methods*.

Ö Sigma-Sigma определяет s-s перекрывание атомных орбиталей. Обычно он равен 1.0 для **ZINDO/1** и 1.67 для **ZINDO/S**.

Ö Pi-Pi определяет вес s-s перекрывания атомных орбиталей. Он равен 1.0 для **ZINDO/1**. Для **ZINDO/S** этот параметр равен 0.640 при расчетах комплексов переходных металлов и 0.585 при расчетах органических молекул.

Configuration Interaction (Конфигурационное взаимодействие). Эта опция используется для активации расчета конфигурационных взаимодействий и открывает соответствующее диалоговое окно. Такой подход необходимо применять при расчетах УФ и оптических спектров в видимом диапазоне. Выбор этой опции существенно увеличивает время расчетов.

Диалоговое окно Configuration Interaction

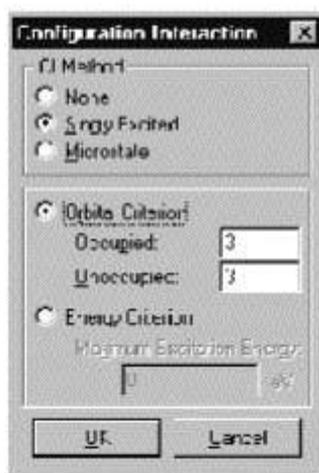
Учет конфигурационного взаимодействия может быть использован для улучшения качества волновой функции и энергии состояния. Все расчеты в приближении самосогласованного поля (**SCF**) основаны на одноэлектронной модели, суть которой заключается в том, что каждый электрон движется в усредненном поле, которое формируется всеми остальными электронами. Считается, что электроны взаимодействуют мгновенно и стремятся избегать друг друга согласно принципа Паули. Такая корреляция приводит к понижению среднего межэлектронного отталкивания и, в свою очередь, к понижению энергии состояния. Отличие

между полной энергией, рассчитанной в *SCF* подходе и энергией, полученной в точно нерелятивистском подходе, называется корреляционной энергией.

Существуют два типа электронных корреляций: статические и динамические. Статические корреляции связаны с энергетическим вырождением данного состояния, а динамические – со стремлением электронов избегать друг друга, что происходит с бесконечно большой скоростью.

КВ (CI) расчеты, возможно, являются наиболее широко распространенным методом выхода за пределы *SCF*-подхода. Результатом *SCF* расчета является конфигурация состояния, в котором одноэлектронные уровни жестко заполнены электронами. Другие конфигурации могут быть сформированы из конфигурации, полученной в самосогласованном расчете при помощи возбуждения электронов с занятых на виртуальные (вакантные) орбитали. Результатом **КВ** расчета является набор улучшенных состояний, каждое из которых представляется линейной комбинацией таких конфигураций. **КВ** расчеты невозможно проводить в режиме оптимизации геометрии. В методе **PMX** этот подход также не реализован.

Для установки параметров **КВ** расчетов используется диалоговое окно **Configuration Interaction (Конфигурационного взаимодействия)**. Для этого необходимо выбрать соответствующую кнопку в диалоговом меню полуэмпирических методов.



Затем нужно выбрать один из параметров: None (Ни одного), Singly Excited (Однократно возбужденное) или Microstate (Микросостояние).

• None - расчет конфигурационных взаимодействий производиться не будет.

• Singly Excited - в расчете будут учитываться только однократно возбужденные состояния.

• Microstate означает, что в расчете кроме однократно-возбужденных состояний будут учитываться и все возможные многократные.

Orbital Criterion (Орбитальный критерий). Выбор этого параметра определяет диапазон орбиталей, с которых и на которые происходят электронные возбуждения, формирующие взаимодействующие конфигурации.

• Occupied (Занятые) определяет область занятых орбиталей, начиная с высшей занятой молекулярной орбитали (**HOMO**), с которой происходит возбуждение орбиталей.

• Unoccupied (Вакантные) определяет область вакантных (виртуальных) орбиталей, начиная с низшей вакантной орбитали (**LUMO**), на которые происходят электронные возбуждения.

Energy Criterion (Энергетический критерий) является опцией **Орбитального критерия**, который устанавливает ограничения по энергии при генерировании набора взаимодействующих конфигураций. Эта опция доступна только для **Однократно**

возбужденных конфигураций. Δ Maximum Excitation (Максимальное возбуждение) определяет наибольшую разницу по энергии в эВ между занятыми и вакантными орбиталями, включенными в **CI** расчет. В общем виде, конфигурации с высокой энергией не могут сильно взаимодействовать с конфигурацией основного состояния. Чем выше этот параметр, тем больше конфигураций включается в **CI** расчет.

Практические применения метода конфигурационного взаимодействия.

CI расчеты возможно использовать при расчетах:

- УФ и видимых спектров,
- Энергии возбужденных состояний,
- Изучения создания или разрыва химических связей (например, диссоциация H_2), изменения спинового состояния,
- Изучения эффектов, связанных с дисперсионными силами Лондона,
- Описания вырожденных, или близких к вырождению состояний,
- Изучения расщепления синглет-триплет на более высоком уровне.

Метод микросостояний понижает энергию некоррелированного состояния так же, как и возбужденных состояний. Метод однократно возбужденного **CI** предназначен только для расчетов УФ и видимых спектров и не улучшает энергию. Основного состояния (теорема Бриллюэна).

При использовании орбитального критерия для симметричных систем, для того, чтобы получить корректные результаты, необходимо включить либо все, либо ни одного из наборов вырожденных обителей. Необходимо также внимательно использовать Энергетический критерий. Этот критерий должен быть больше, нежели чем энергетическая щель между занятыми и вакантными обителями.

В больших системах, как правило, в небольших энергетических интервалах находится большое количество орбиталей. Следовательно, размер **CI** матрицы может быть очень чувствительным к величине

энергетического критерия. Так как время вычислений сильно зависит от размера **CI** матрицы, необходимый вычислительный ресурс, особенно если использовать методы **MNDO**, **AM1** или **PM3**, может стать не приемлемо большим. Для того чтобы избежать такой ситуации, необходимо тщательно проанализировать результаты RHF расчета.

Для того чтобы более детально ознакомиться со спецификой расчета УФ и оптических спектров, необходимо ознакомиться с “Electronic Spectrum” на стр. 285 файла.

Контрольные вопросы:

1. Что такое сбалансированность базисного набора, чем она характеризуется?
2. Какой метод расчета следует применить для нахождения энергии адсорбции монооксида азота на поверхности катализатора: MP4/3-21+G*, MP2/6-31G**, UHF/STO-6G, UB3LYP/6-3G**?
3. Какие типы корреляции выделяют?
4. Что такое кулоновская дырка и что вызывает ее «появление»?
5. Какие квантово-химические методы относятся к корреляционным методам (методам *post HF*): MP4/3-21+G*, MP2/6-31G*, UHF/STO-6G, UB3LYP/6-3G(2d2p), CISHF/6-31++G"?
6. Какое максимальное число конфигураций придется учесть при расчете методом Хартри — Фока с конфигурационным взаимодействием молекулы воды в DZ-базисном наборе?
7. Запишите низшие по энергии шесть электронных конфигураций, которые следует учесть при осуществлении конфигурационного взаимодействия 'S-состояния атома бериллия.

8. Поясните смысл, заключающийся в методах учета электронной корреляции, обозначаемых аббревиатурами: *CI*, *CIS*, *CISD*, *CISD(O)*, *QCISD*, *QCISD(T)*, *CISDT*, *MP2*, *MP4*, *CCSD*, *CCSD(T)*, *MC SCF*, *MRCI*, *OFT*.

Использованная литература:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76(Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
M. J. Frisch,. Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с.

4-тема: Расчеты в смешанном режиме

План:

1. Расчеты в смешанном режиме
2. Неэмпирический (*ab initio*) метод Хартри-Фока
3. Диалоговое окно параметров высокого уровня метода *ab initio* (*Ab Initio Advanced options*)

Ключевые слова: оптимизация геометрии, интегралы перекрывания, метод Хартри-Фока, *Ab initio* метод, базис 6-31G*, набор одноэлектронных волновых функций.

1. Расчеты в смешанном режиме (Квантовая механика/квантовая химия)

При расчетах в смешанном режиме, программа *Hyper Chem* выбранную часть системы часть рассчитывает квантово-механически, а остальную – молекулярно-механически. Программа позволяет проводить подобные расчеты с использованием всех полуэмпирических квантово-химических методов. Необходимо напомнить, что при оптимизации геометрии системы только выделенная часть атомов будет менять свои координаты в ходе оптимизации. Остальные атомы будут вносить свой вклад лишь как некое статичное поле, генерируемое зарядами на них, вычисленными или присвоенными им ранее.

Для того чтобы производить расчеты в этом режиме, необходимо выделить ту часть атомов молекулы, которая будет рассчитываться квантово-механически. В случае, если некоторые из молекул лишь частично выделены, необходимо убедиться, что граничные атомы связаны с остальной частью *sp3*-связями. Для того, чтобы убедиться в этом, можно использовать параметр *Extend to sp3* меню *Select*, до того, как запускать полуэмпирический расчет. Эта опция распространит выделение рассчитываемой области по всем направлениям до тех пор, пока выделенная часть не достигнет конца молекулы, либо не найдет *sp3-sp3* связь.

2. Неэмпирический (*ab initio*) метод Хартри-Фока

Выбор параметра *ab initio* в меню *Setup* позволяет проводить неэмпирические расчеты электронной и атомной структур объектов. В отличие от молекулярно-механических и полуэмпирических методов, неэмпирический *метод Хартри-Фока* не требует для проведения расчетов знания каких-либо эмпирических параметров, например – силы и длины отдельных связей, значений интегралов перекрывания и пр. В меню *Setup* этот пункт стоит третьим.

Ab initio метод требует для своих расчетов гораздо больше вычислительных ресурсов, нежели чем молекулярно-механические и полуэмпирические методы. Особенно это касается оптимизации геометрии или проведения молекулярно-динамических расчетов. Для оптимизации геометрии рекомендуется, на начальном этапе использовать молекулярную механику, затем – один из полуэмпирических методов, для того, чтобы получить более или менее обоснованную начальную геометрию. Однако для ряда неорганических систем молекулярно-механические и полуэмпирические расчеты дают некорректные результаты, поэтому рекомендуется использовать параметр *Model Bilder*, для того, чтобы получить более или менее подходящую стартовую геометрию.

Выбор базисного набора

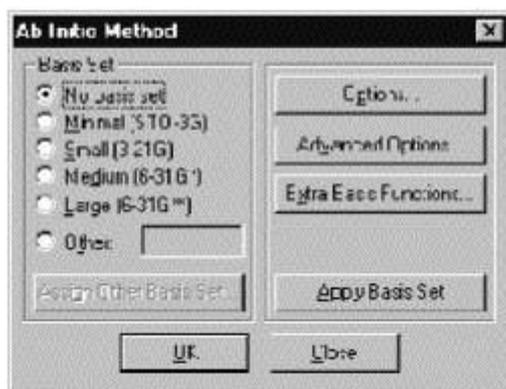
Любой набор одноэлектронных волновых функций может служить базисным набором (или просто – базисом) для ЛКАО (линейная комбинация атомных орбитали, английская аббревиатура –**LCAO**) приближения. Однако, хорошо определенный базис будет предсказывать электронные свойства системы с использованием гораздо большего числа членов, нежели, чем плохо определенный. Следовательно, выбор наиболее подходящего базисного набора в *ab initio* расчете является критичным для точности и обоснованности результатов. В программе *HyperChem* определен формат файла базисных наборов (расширение *.BAS), в который включены целый ряд стандартных базисных наборов. Тем не

менее, пользователь может сам определить необходимые для расчетов базисные наборы.

Много обычных и широко используемых базисных наборов автоматически поддерживаются в *HyperChem*. Эти наборы включают в себя:

- STO-1G and STO-1G* (H до He) [1] ;
- STO-2G and STO-2G* (H до Xe) [1] ;
- STO-3G and STO-3G* (H до Xe) [1] ;
- STO-4G and STO-4G* (H до Xe) [1] ;
- STO-5G and STO-5G* (H до Xe) [1] ;
- STO-6G and STO-6G* (H до Xe) [1] ;
- 3-21G, 3-21G*, and 3-21G** (H до Ar) [2] ;
- 4-21G, 4-21G*, and 4-21G** (H до Ne) [3] ;
- 6-21G, 6-21G*, and 6-21G** (H до Ar) [2] ;
- 4-31G, 4-31G*, and 4-31G** (H до Ne) [3] ;
- 5-31G, 5-31G*, and 5-31G** (H до F) [3] ;
- 6-31G, 6-31G*, and 6-31G** (H до Ar) [3] ;
- 6-311G, 6-311G*, and 6-311G** (H до Ar) [4] ;
- D95, D95* and D95** (H до Cl) [5] .

Диалоговое окно метода *ab initio*



В программе *HyperChem* возможно использовать много базисных наборов. В этом диалоговом окне кнопка **Apply Basis Set** служит для того, чтобы установить выбранный базис или для всего объекта, или для

выделенной части, если такое выделение было сделано. Например, некоторые тяжелые атомы должны описываться базисом 6-31G (без *d*-функций), тогда как другие – базисом 6-31G* (с учетом *d*-функций). Параметр **Basis Set** диалогового меню приписывает соответствующий базис или всей молекуле, либо выделенной части.

Ö Выбор параметра NoBasis Set означает, что данному атому не будет приписываться ни одной базисной функции. Эта опция может быть использована только в том случае, если необходимо описать систему или выделенную часть с использованием дополнительных базисных функций.

Ö Minimal (STO-3G) приписывает минимальный STO-3G базис. Другие кнопки этого меню выбирают те базисные наборы, которые там указаны.

Ö Other позволяет активизировать кнопку **Assign Other Basis Set**, для того, чтобы использовать другие (не обозначенные в этом меню) базисные наборы.

Assign Other Basis Set. Нажатие этой кнопки приводит к вызову соответствующего меню, которое содержит полный список базисных наборов (исключая те, которые были приведены в предыдущем меню).

Extra Basis Function (Дополнительные базисные функции). Нажатие этой кнопки приводит к появлению соответствующего меню, которое позволяет вводить дополнительные базисные функции для выбранных атомов.

Options (Параметры расчета). Нажатие этой кнопки приводит к вызову соответствующего диалогового окна, при помощи которого задаются основные параметры *ab initio* расчета.

Advanced options служит для вызова соответствующего меню, в котором содержатся параметры, влияющие на процесс расчетов.

Кнопка **Aply Basis Set** присваивает всей молекуле или выделенной части атомов выбранный ранее базис. Кнопка ОК служит для сохранения выбранных параметров и закрытия диалогового окна.

Кнопка Cancel приводит к закрытию диалогового окна без сохранения выбранных параметров. Как уже говорилось ранее, в программе *HyperChem* существует возможность определять различные базисные наборы для разных частей рассчитываемой системы.

Диалоговое окно выбора других базисных наборов (Assign Other Basis Set Dialog Box)

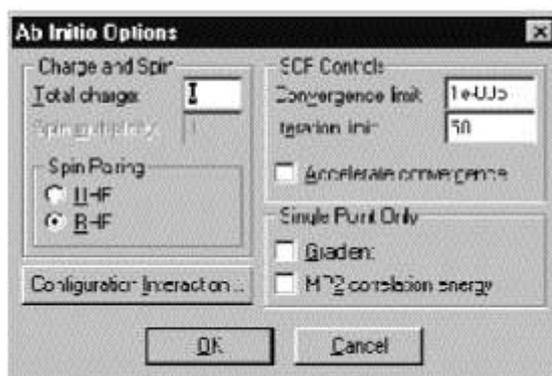


Использование этого диалогового окна позволяет вызывать полный список базисных наборов, исключая те, которые уже были обозначены в диалоговом окне *Ab Initio Method*.

Выбор любого из этих базисов и последующее нажатие на кнопку ОК приведет к тому, что в соответствующем окне *Ab Initio Method* появится текстовая идентификация сделанного выбора. Все стандартные базисные наборы, как это уже говорилось ранее, хранятся в соответствующих файлах с расширением .BAS. Для того чтобы создать соответствующую ссылку на свой базисный набор в этом диалоговом окне, необходимо создать для него точку входа в секции **[basisset] Registry** или в соответствующем файле CHEM.INI.

Диалоговое окно параметров ab initio (Options)

Это диалоговое окно используется для выбора основных параметров неэмпирических вычислений. Эти параметры аналогичны параметрам полуэмпирических методов, описание которых было дано выше.



Ö **Gradient** задает расчет градиентов (первых производных полной энергии по атомным координатам). RMS градиент дает представление об отклонениях от оптимальной геометрии рассчитываемого объекта. Эта опция доступна только в режиме расчета одной точки. Это связано с тем, что для расчета этих параметров необходимо рассчитывать много двухэлектронных интегралов и их производных, что требует много процессорного времени, а в этом режиме необходимость таких расчетов может отсутствовать. Процедура **HyperGauss**, которая осуществляет неэмпирические расчеты, всегда рассчитывает градиенты при оптимизации геометрии, при молекулярно-динамических расчетах и расчетах молекулярных колебаний.

Ö **MP2 Correlation Energy** задает расчет корреляционной энергии в рамках теории возмущения Меллера-Плессета второго порядка. Эта опция тоже активна только для расчетов одной точки. Такие расчеты тоже увеличивают процессорное время, необходимую оперативную память и используемое дисковое пространство, так как для этого требуется переход от двухэлектронных интегралов на атомных орбиталях к таковым, рассчитанным уже на молекулярных орбиталях.

Это диалоговое окно имеет также параметры **Charge** и **Spin multiplicity**. Они служат для того, чтобы задавать полный электронный заряд системы, который определяется как разность между количеством электронов и суммарным ядерным зарядом и мультиплетность системы, которая определяется как $2S+1$ и может быть синглетом (1), дублетом (2), триплетом (3) и кваттетом (4).

SCF Controls (Секция параметров SCF расчета)

Эта часть диалогового меню служит для задания требуемой точности расчета **SCF** волновой функции и максимального количества итераций для достижения этой точности.

Ö **Convergence (Limit Предел сходимости)** служит для того, чтобы остановить **SCF** процедуру, когда разница в энергиях между двумя последующими итерациями становится меньше заданной величины. Для *ab initio* расчетов это значение, как правило, выбирается равным 0.00001 ккал/моль, а используемый параметр может лежать в интервале от 1 до 0.00000001 ккал/моль. Тем не менее, если этот параметр задать меньше 10^{*-10} , то сходимости можно не достигнуть, так как сам метод Хартри-Фока дает соразмерную ошибку. При поиске переходных состояний рекомендуется использовать более жесткие критерии сходимости.

Ö **Iteration Limit (Предельное количество итераций)** определяет максимальное количество итераций в **SCF** расчете. Расчет останавливается, в случае если программа выполнила заданное количество итераций и при этом не достигла сходимости. В этом случае результат расчета может быть не верен, так как энергия может быть далека от истинной, либо она осциллировала в ходе расчета. 50 итераций представляется разумным для большинства случаев, тогда как задание большего количества (скажем, до 200) может быть оправданным при расчетах переходных состояний. В случае, когда расчет не может сойтись и при большем количестве итераций, то это, как правило, означает, что дальнейшее увеличение количества итераций не может изменить, так как система не сходится. Лишь в некоторых случаях Ö **Accelerate Convergence (Алгоритм ускорения сходимости)** может исправить ситуацию.

Выбор этого параметра убыстряет сходимость **SCF** расчетов. При этом *HyperChem* включает процедуру, известную как “Прямое

инвертирование подпространства итераций” (**Direct Inversion of Iterative Subspace, DIIS**) (Более подробно смотри *HyperChem Computational Chemistry*), которая может потребовать большего объема памяти. Включение этой опции может увеличить время, затрачиваемое на одну итерацию из-за того, что в этом подходе матрица Фока вычисляется как линейная комбинация текущей матрицы Фока и матриц Фока от предыдущих итераций. Как правило, такой подход уменьшает общее количество требуемых итераций.

Spin pairing (Спиновое состояние). Возможно выбрать два метода расчета спиновых состояний молекул. Первый – **неограниченный метод Хартри-Фока (Unrestricted Hartree-Fock method, UHF)** и **ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock method, RHF)**.

В UHF рассматриваются спин-орбитали с различным пространственным распределением для α - и β - орбиталей. Этот метод применяется при изучении систем, как с открытыми, так и с закрытыми электронными оболочками. Так, для последних он хорошо описывает реакции диссоциации. Однако, из-за удвоения количества орбиталей, время расчета этим методом увеличивается вдвое. У этого метода существуют и другие ограничения, связанные с его основами.

В RHF считается, что электроны с различным спином занимают одинаковые, в смысле пространственного распределения, орбитали. При этом неспаренные электроны тоже могут занимать отдельные орбитали. Этот метод применяется как для открытых, так и для закрытых электронных оболочек.

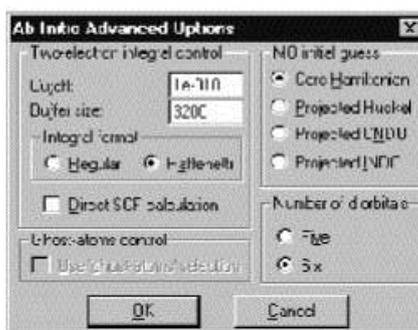
Configuration Interaction (Конфигурационное взаимодействие). Эта опция используется для активации расчета конфигурационных взаимодействий и открывает соответствующее диалоговое окно. Такой подход необходимо применять при расчетах УФ и оптических спектров в видимом диапазоне. Выбор этой опции существенно увеличивает время расчетов.

Кнопка ОК служит для сохранения выбранных параметров и закрытия диалогового окна. Кнопка Cancel приводит к закрытию диалогового окна без сохранения выбранных параметров. Как уже говорилось ранее, в программе *HyperChem* существует возможность определять различные базисные наборы для разных частей рассчитываемой системы.

Необходимо отметить, что *HyperChem* не поддерживает ограниченный метод Хартри-Фока для систем с открытыми оболочками (ROHF) на *ab initio* уровне.

Диалоговое окно параметров высокого уровня метода *ab initio* (Ab Initio Advanced options)

Это диалоговое окно служит для более точной настройки параметров *ab initio* расчетов.



Integral Format

Опция **Regular** определяет использование обычного формата для записи двухэлектронных интегралов. *HyperChem* использует 16 байт для записи каждого из интегралов. Первые 8 байт хранят 4 индекса интеграла, а последние 4 – его значение. Программа сохраняет эти величины только в том случае, если абсолютное значение интеграла больше или равно параметру **Cutoff**. В противном случае значение этого интеграла приравнивается к 0. Двухэлектронные интегралы и их индексы сохраняются на диске без модификации при выборе опции Regular и могут

быть записаны в .log-файл при соответствующем выборе параметра QuantumPrintLevel меню *StartLog*.

Ö**Raffenetti** определяет использование формата Раффенети (R.C. Raffenetti, Chem.Phys.Lett., 20, 335 (1973)), который позволяет более просто формировать матрицу Фока в ходе **SCF** расчета. Этот формат, как правило, требует больше памяти и больше дискового пространства, однако позволяет повышать скорость расчета. Этот формат нельзя использовать при проведении MP2-расчетов.

Параметр **Cutoff** позволяет сохранять на диске только те интегралы, абсолютное значение которых равно или превышает задаваемый параметр. По умолчанию он равен 10^{-10} Хартри. Этот параметр контролирует осуществление **SCF**-итераций, точность волновых функций и энергии, так как он уменьшает количество рассчитываемых двухэлектронных интегралов.

Параметр **Buffer size (Размер буфера)** определяет размер операционной памяти (в словах двойной точности, 8 байт для одного слова), которая требуется для хранения двухэлектронных интегралов до того, как записать их во временный на жестком диске (выбор этого диска может быть сделан в меню *File/Preferences/Path*). Более большой размер буфера способен уменьшить расчетное время из-за того, что программа будет обращаться к диску более редко. Если этот буфер будет достаточно велик, то *HyperChem* не будет обращаться к диску вовсе. Необходимо отметить, что в случае, когда программа останавливается из-за сбоя компьютера, либо по другой некорректной причине, этот временный файл остается на диске. Для того чтобы освободить это место, его необходимо удалять вручную.

Direct SCF calculation вычисляет двух электронные интегралы на каждой итерации, а не один раз перед **SCF** шагом, как если бы это было без нее. Такой расчет, безусловно, гораздо медленнее, но он позволяет не использовать дисковое пространство и операционную память под большое

количество интегралов. Включение этой опции требуется при расчетах больших систем на компьютерах с маленьким диском и памятью.

Ghost-atoms Control (Использование атомов-призраков). Эта опция позволяет вводить центры, которым приписываются базисные функции тех или иных атомов, при этом в систему не вводятся ни дополнительные ядра, ни дополнительные электроны. Эта опция позволяет вводить только дополнительные базисные функции, центрированные в любой точке пространства. Необходимо помнить, что использование таких “виртуальных” атомов может приводить к неким артефактам. Например, так как существуют базисные волновые функции, будут существовать и мулликеновские заряды, которые будут центрированы на соответствующих центрах. Для того чтобы использовать эту возможность, необходимо в меню *Select*, предварительно сделав соответствующее выделение, выбрать пункт *Name selection* и, выбрав пункт *Other*, приписать ему имя **ghost-atoms**. После этого в диалоговом меню **Ab Initio Method / Advanced Options** становится активным пункт **Ghost-atoms Control**. Такой подход бывает эффективным при описании ряда неординарных химических связей. Эта опция активна только для расчетов одной точки.

MO initial guess (Параметр стартового заселения MO) определяет стартовое заполнение коэффициентов молекулярных орбиталей при помощи диагонализации остового гамильтониана. При выборе параметра Projected Huckel, эти параметры определяются по методу Хюккеля. Аналогично определяются и первоначальные коэффициенты при выборе параметров Projected CNDO(методом **CNDO**) и Projected INDO (методом **INDO**).

Number of *d* Orbitals (Количество *d*-орбиталей). Этот параметр определяет вид *d*-орбиталей, используемых в расчете. Выбор пяти (five) орбиталей соответствует расчету с использованием эрмитовых орбиталей ($d_0, d_1, d_{-1}, d_2, d_{-2}$), а выбор шести (six) –

соответствует расчету с использованием *d*-орбиталей в декартовом представлении (d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

Контрольные вопросы:

1. В чем различие и сходство гетерополярной и гомеополярной связей?
2. Опишите квантовую суть обменного взаимодействия.
3. Опишите квантовые принципы образования простейших молекул.
4. Какие функции выбираются в качестве диффузных для кислорода?
5. Сколько гауссовых функций содержится в базисном наборе (6s3p1d/3s2p), предназначенном для расчета молекулы воды? Учтите, что может быть два ответа, так как могут использоваться наборы, содержащие по пять или по шесть базисных функций *d*-типа.
6. Что такое сбалансированность базисного набора, чем она характеризуется?

Использованная литература:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76 (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).

4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).

5. М. J. Frisch, Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с.

III. МАТЕРИАЛЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

На практических занятиях у слушателей закрепляются изученные теоретические основы квантово-механического численного расчета структур, решаются практические задачи. Полученные знания и навыки подкрепляются по учебникам и учебным пособиям, лекционным материалам, научным статьям и тезисам. Следует пользоваться раздаточным материалом.

1-практическое занятие: Установка и запуск прикладного пакета для квантово-химического и молекулярно-динамического численного расчета кластерной структуры

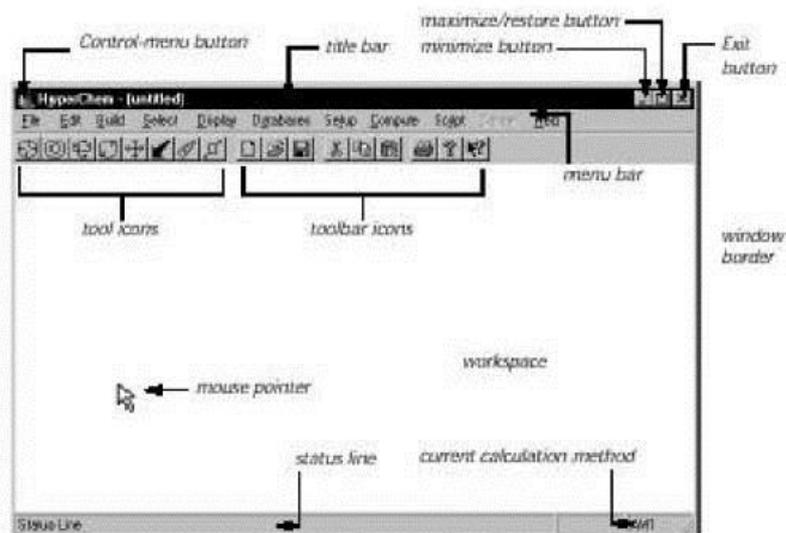
Цель работы: Установка и запуск прикладного пакета для квантово-химического и молекулярно-динамического численного расчета кластерной структуры.

Сведения, необходимые для выполнения работы

Сейчас в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики, однако, для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов обеспечивается известной квантово-химической и молекулярно-динамической программой *Hyper Chem*. Все результаты молекулярно-динамического моделирования, представленные в данной мультимедийной книге получены с использованием различных версий этой программы. Бесплатную демонстрационную версию этой программы читатель может получить на сайте корпорации *Hypercube* (www.hyper.com).

Документация к программе *HyperChem* на английском языке находится в файлах [CDK.pdf](#), [GetStart.pdf](#), [Referenc.pdf](#). Для читателей, абсолютно незнакомых с методами и программами квантовой химии и молекулярной динамики в данной Главе приводится некий “курс молодого бойца”, который позволяет легко начать работу с программой *HyperChem*.

После установки и запуска программы на мониторе появляется окно (вне зависимости от версии программы):



Строка названия показывает имя файла, с которым Вы работаете. Если Вы работаете во вновь созданном файле, имя появляется как *untitled*.

Строка меню содержит имена других *HyperChem* меню:

File Файл,

Edit Редактирование,

Build Построение объектов,

Select Выделение,

Display Отображение,

Databases Базы данных,

Setup Установки,

Compute Расчет,

Cancel Отмену,

Script Сценарий,

Help Подсказку.

Панель инструментов Левая сторона строки инструментов содержит восемь клавиш инструментальных средств, которые Вы используете, чтобы построить, выбрать, отобразить, и переместить атом или молекулу (см. ниже "Использование мыши").

Строка состояния показывает текущую информацию, такую как количество атомов в молекуле, которое к настоящему времени отображается, состояние вычисления, энергию или величину градиента. Когда Вы выбираете пункт меню, краткое описание пункта появляется в строке состояния.

Кнопки управления меню содержат команды, позволяющие менять размеры, перемещать, расширять и закрывать окно *HyperChem*. Они также содержат команду Ключа, которая позволяет Вам активизировать другие окна.

Контрольные вопросы:

1. В чем заключается отличие неэмпирических, полуэмпирических и эмпирических квантово-химических методов расчета электронной структуры и свойств атомно-молекулярных систем? Дайте краткую характеристику методов на примере молекулы воды.

2. Что понимают под модификацией орбиталей?

3. Расскажите о различии между атомной орбиталью и базисной функцией.

4. Чем математически различаются слэтеровские и гауссовы базисные функции?

5. Рассчитайте по правилам Слэтера и по правилам Бёрнса значения эффективного заряда ядра $3p$ -ЛО атома кремния.

6. Как физическая модель экранирования электронов в атоме объясняет стабильность многоэлектронных систем в соответствии с правилом Хунда?

7. Почему при увеличении (уменьшении) эффективного заряда атома эффективный заряд ядра слэтеровской орбитали иногда может уменьшаться (увеличиваться)?

8. Что такое релаксация орбиталей?

9. Релаксация орбиталей — физическое явление или математический прием?

10. Даны базисные наборы для расчета молекулы сероводорода H_2S : *STO-6G*, 3-21G, 6-31(7*'), 6-31 <7*, (3s2p/1s), [3s2p/1s], [6sApld/2slp]. Дайте их классификацию по количеству независимых базисных функций.

Использованная литература:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76 (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
5. M. J. Frisch, Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с.

2-практическое занятие: Построение и редактирование узла кристаллической решетки с окружающими его атомами квантово-химическим методом

Цель работы: Получение навыков построения и редактирования узла кристаллической решетки с окружающими его атомами квантово-химическим методом.

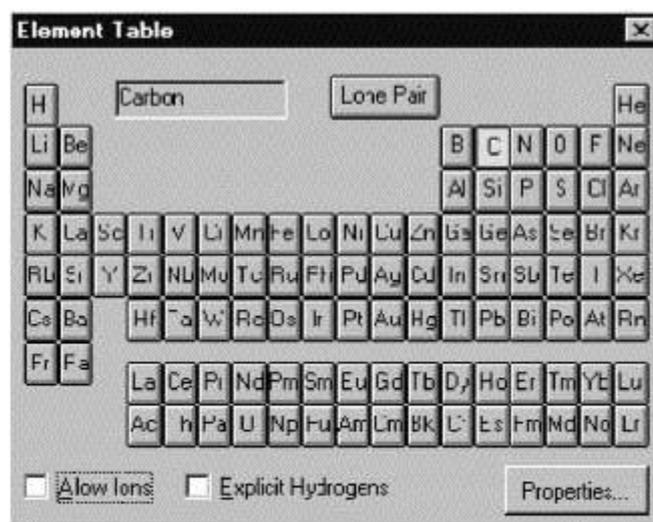
Сведения, необходимые для выполнения работы

Основная техника построения и редактирования объектов

После открытия *HyperChem* желательно расширить окно на полный экран. В большой рабочей области гораздо удобнее строить молекулы.

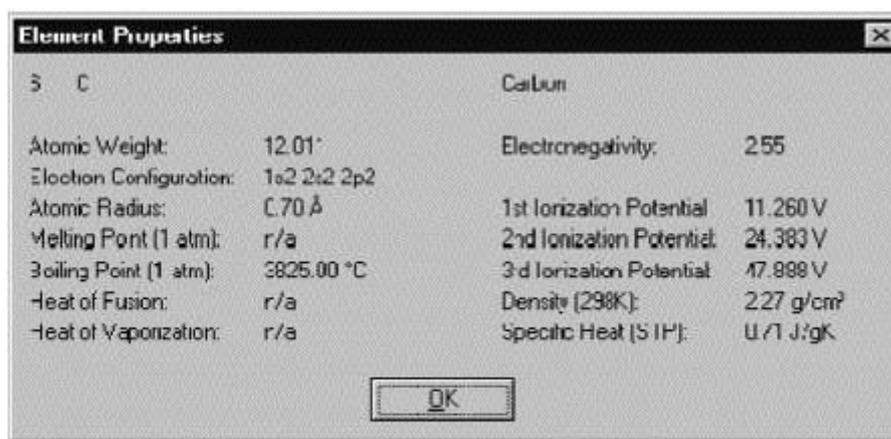
Рисование отдельных атомов:

1. Откройте в меню *Build* пункт *Default element*. В нем содержится диалоговое меню *Element Table* - периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева.



2. Для выбора элемента курсор мыши наведите на желаемый элемент и щелкните левой клавишей.

3. Если нажать на кнопку *Properties...*, откроется окно, содержащее информацию о физических свойствах выбранного элемента.



После нажатия ОК окно исчезает.

4. Можно также отметить *Allow ions* (Допустимы ионы) или *Explicit hydrogens* (Добавить водороды).

5. После выбора элемента закройте *Element Table*.

6. Переместите курсор в рабочую область. При этом он приобретает форму прицела

7. Разместите в поле построения выбранный атом, нажав однократно на левую кнопку мыши. Так можно разместить на любом расстоянии друг от друга неограниченное число атомов одного элемента.

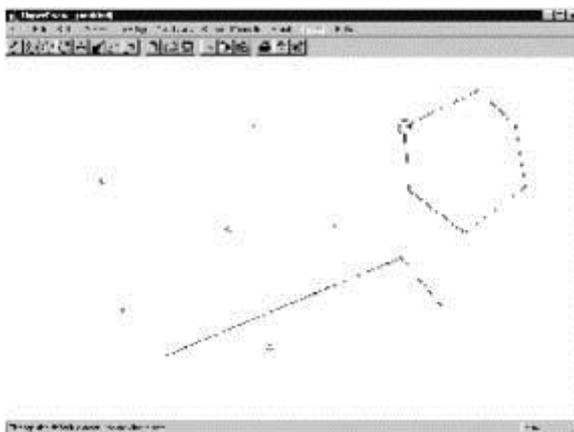
8. Для смены элемента вновь необходимо открыть *Default Element* и щелкнуть по нему левой кнопкой мыши.



9. Для соединения двух атомов между собой "прицел" мыши (Draw) наведите на атом и, не отпуская левой клавиши (L-протяжка), проведите линию до другого атома. Таким образом, все

размещенные в пространстве атомы можно соединить в одну молекулу посредством химических связей.

10. Существует другой способ построения молекулы. После того, как Вы разместили один атом в поле построения, не отпуская левой клавиши (L-протяжка) проведите от него линию до места, где должен находиться второй атом и, не отпуская кнопки мыши, однократно щелкните. Это позиция второго атома.



11. При построении молекул необходимо учитывать, что не все из них имеют плоскую структуру, поэтому для размещения отдельных атомов в пространстве под определенным углом относительно друг друга молекулу можно разворачивать, выбрав указатель мыши  *Rotate out of plane*.

12. Чтобы химическую связь сделать кратной (двойной, тройной, полуторной), прицел  необходимо разместить рядом с линией, изображающей одинарную связь и однократно (двукратно) нажать на левую клавишу мыши.

13. Для удаления связей или атомов пользуются правой клавишей мыши (R-щелчок).

Работа с выделенными атомами (молекулами)

Удалить или копировать сразу несколько атомов или всю молекулу можно после их выделения. Для этой цели служит кнопка (вложенные друг в друга пара кружочков).

1. Вначале необходимо выбрать параметры выделения в меню *Select*. Можно выделять как отдельные *атомы*, *остатки (residues)*, так и целые *молекулы*, по отдельности или вместе.

2. После того, как Вы настроили параметры выделения (например, атом), нужно привести курсор на выделяемый объект в рабочем поле и сделать L-щелчок кнопкой мыши.

3. Таким же образом можно выделить связь между двумя атомами. В этом случае в параметрах выделения должен быть обязательно отмечен *Atoms*.

Выделенные фрагменты можно удалить или запомнить в буфер с последующим извлечением из него (соответствующие кнопки на меню или разделы в меню *Edit*).

Выделенные фрагменты можно также отдельно перемещать или вращать на рабочем поле, выбрав соответствующие инструменты и “схватив” их правой кнопкой мыши (только для этого необходимо в меню *File/Preferences/Tool* отменить () *whole molecular translation*).

Для отмены выделения поместите курсор в пустой области экрана и щелкните левой кнопкой мыши. Чтобы отменить выделение отдельного атома, фрагмента или связи курсор наводят на выделенный объект и однократно щелкают правой клавишей мыши.

Выбор группы атомов

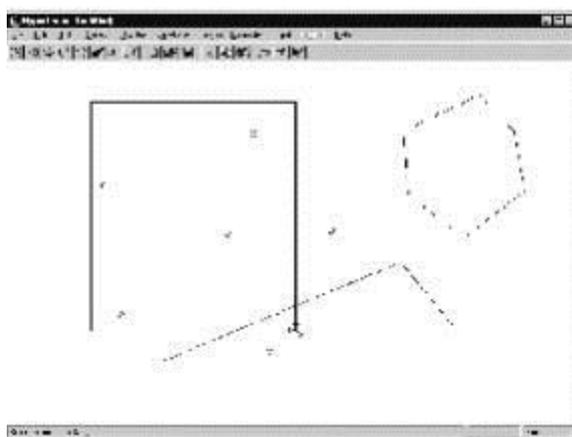
При выборе группы атомов они заключаются в прямоугольник

1. В меню *Select* не должно быть помечено *Select Sphere*.
2. Выберите точку в пустой части рабочей области, проведите от нее линию, одновременно удерживая левую и правую клавиши мыши (LR -

протяжка) к выделяемым атомам. При этом будет рисоваться прямоугольник, отображающий границу области выбора.

3. Отпустите кнопки мыши, и все атомы области выбора окажутся выделенными.

В этом же окне можно выделить вторую группу атомов. Для этого в меню *Select* необходимо отметить () *Multiple Selections*. После чего таким же образом в прямоугольник заключить другую группу атомов. При этом новые выделенные атомы добавятся к предыдущим.



Чтобы выделить все атомы нужно в пустом пространстве рабочей области поместить курсор и однократно щелкнуть левой кнопкой мыши. Для отмены всех выделений нужно однократно нажать на правую кнопку мыши, когда курсор находится в пустом пространстве рабочей области.

Удаление атомов

Для удаления одного атома или связи:

1. Произведите однократный щелчок на инструментальное изображение (Draw) панели инструментов.

2. Наведите курсор на удаляемый объект и произведите R-щелчок. Атом или связь исчезнут.

Для удаления нескольких атомов или связей:

Посредством LR-протяжки заключите в пространство внутри прямоугольника атомы и связи, которые подлежат удалению

В меню *Edit (Редактирования)* выберите *Clear (Очистить)*. Появится диалоговый блок, где будет задан вопрос: "Хотите ли вы удалить выбор?".

Нужно нажать "Да".

Копирование атома в буфер:

1. В меню *Select* отметьте *Atoms*.
2. Щелчком левой клавиши в рабочем поле выделить атом или связь.
3. В меню *Edit (Редактирования)* выбрать *Copy (Копирование)*. Копия атома или связи сохраняется в буфере.
4. Для вставки объектов из буфера в рабочую область можно выбрать в меню редактирования команду *Past (Вставить)*.

Очистка рабочей области *HyperChem*:

Выберите в меню *File (Файл)* пункт *New (Новый)*. Появляется диалоговое окно, в котором содержится вопрос: "Хотите ли вы сохранить текущие изменения в данном файле?".

Нужно выбрать "No". *HyperChem* очищает рабочую область.

3-практическое занятие: Численный расчет зарядового состояния и электростатического потенциала кластера

Цель работы: Получение навыков численного расчета зарядового состояния и электростатического потенциала кластера.

Сведения, необходимые для выполнения работы

Меню *Setup* задает метод расчета. Это может быть: молекулярная механика, полуэмпирические квантово-химические методы (10 вариантов, от расширенного метода Хюккеля до метода PM3) и неэмпирический метод Хартри-Фока (*ab initio*) в различных базисах.

Меню *Setup* содержит опции для проведения молекулярно-механических и квантово-химических расчетов энергетических, геометрических и электронных параметров молекулярных систем. После

того, как Вы выбрали нужную опцию в меню *Setup*, используйте меню *Compute*, для проведения расчетов необходимых характеристик.

Программа *HyperChem* может выполнять расчеты энергии систем и их равновесной геометрии методом молекулярной механики с использованием четырех модельных потенциалов (MM+, AMBER, BIO+ и OPLS), девятью полуэмпирическими квантово-химическими методами (Расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1 и ZINDO/, или неэмпирическим (*ab initio*) методом квантовой химии в различных базисах.

Electrostatics (Электростатика) не ковалентные электростатические взаимодействия рассчитываются с использованием взаимодействий дипольного типа или частичных атомных зарядов.

Ö Bond dipoles используется для расчетов не ковалентных электростатических взаимодействий. Значение этого параметра определяется в файле параметров MM+.

Ö Atomic charges используется для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий. Вы можете задавать неполные (частичные) атомные заряды посредством меню *Build*, пункта *Set Charge* или Вы можете проводить полуэмпирические или *ab initio* расчеты, сначала рассчитывая частичные заряды для каждого атома методом Мулликена.

Cutoffs (Отключение) этот параметр определяет минимальное расстояние для не ковалентных взаимодействий.

Ö Switched вводит сглаживающую функцию при расчетах молекул в *Periodic Box* (*Периодический ящик*). Этот подход позволяет плавно уменьшать слабые взаимодействия вплоть до нуля, перемещаясь из внутренней сферы во внешнюю. В этом случае *HyperChem* устанавливает параметр Switched и значения внутренней (*Inner*) и внешней (*Outer*) сфер (*Spheres*).

• None. Этот параметр устанавливается для расчета систем в вакууме.

• Shifted вводит сглаживающую функцию, которая действует на все пространство от 0 до внешней сферы. Эта функция позволяет плавно уменьшать нековалентные взаимодействия до 0.

• Outer radius для параметров Switched и Shifted определяет минимальное расстояние, на котором нековалентные взаимодействия становятся равными 0. Обычно это значение выбирается не менее чем на 4 ангстрема больше, нежели чем внутренний радиус. Для периодических граничных условий это значение равно половине минимального размера периодического ящика.

• Inner radius выбирается только в случае установки Switched cutoffs. Это максимальное межатомное расстояние для полного учета нековалентных взаимодействий. В случае выбора периодических граничных условий это значение выбирается на 4 ангстрема меньше, нежели чем половина минимального размера *Периодического ящика*, или менее, вплоть до 0. Внимание, установки Cutoffs возвращаются к своим стандартным значениям в случае, когда в рабочее поле помещается новая молекула.

Методом молекулярной механики и полуэмпирическим квантово-химическим методом проводятся расчеты необходимых характеристик узла (зарядовое состояние) для базовой решетки с кластерной структурой.

Следует отметить, что эти заряды представляют разницу между положительным зарядом ядра и зарядом электронов. Заряд является «ноль» для нейтральной системы, положительным вещественным числом для катиона и отрицательным вещественным числом для аниона.

Нековалентные электростатические взаимодействия рассчитываются с использованием взаимодействия дипольного типа или частичных атомных зарядов. При расчете учитывается фактор диэлектрической

постоянной ϵ , которая подгоняет величину взаимодействия зарядов (и электростатического потенциала).

При модельном расчете изображается электростатическое потенциальное поле в зависимости от распределения электронного заряда вокруг ядра и заряда ядра. Следует отметить особо, что расчет зарядовых состояний молекулы производится без учета изменения геометрии ее структуры (межатомных расстояний в молекуле). Проведение процедуры оптимизации геометрии, приводит к значительным временным потерям и приводит к значительному и неэффективному использованию ресурсов компьютера. Во многих случаях после оптимизации, полная энергия системы повышается. В таких случаях приходится расчет зарядового состояния и других параметров молекулярных структур выполнять для изначально построенной правильной геометрической структуры.

При этом программа также позволяет получать карту потенциальной энергии, для этого имеются варианты для выбора изображения электростатического потенциала, зарядового состояния, поверхности потенциальной энергии как на плоскости так в пространственном изображении.

Для систем с большим числом рассчитываемых молекул или атомов зачастую требуется привлечение средств параллельных вычислений или больше времени. Необходимо также отметить, что при выборе различных методов расчета карты электростатического потенциала и значения зарядового состояния получаются разные и сходимость между ними недостаточно хорошая. Следует отметить, что электростатический потенциал рассчитывается как потенциальная энергия взаимодействия единицы положительного заряда с молекулярной энергией.

Контрольные вопросы:

1. Укажите неконтрактированный (несжатый) базисный набор для расчета молекулы аммиака: 6-31(7*^{*}, [6s3p2d/4s2p], STO-3G_y (5s3pd/2sp).
2. Укажите минимальный базисный набор для атома фтора: (2slp), (lslp), (ls2p), [s2p].
3. Какая функция может быть поляризационной для фтора?
4. Какие функции выбираются в качестве диффузных для кислорода?
5. Сколько гауссовых функций содержится в базисном наборе (6s3p1d/3s2p), предназначенном для расчета молекулы воды? Учтите, что может быть два ответа, так как могут использоваться наборы, содержащие по пять или по шесть базисных функций *d*-типа.
6. Что такое сбалансированность базисного набора, чем она характеризуется?
7. Какой метод расчета следует применить для нахождения энергии адсорбции монооксида азота на поверхности катализатора: MP4/3-21+G*, MP2/6-31G**, UHF/STO-6G, UB3LYP/6-3G**?
8. Какие типы корреляции выделяют?
9. Что такое кулоновская дырка и что вызывает ее «появление»?
10. Какие квантово-химические методы относятся к корреляционным методам (методам *post HF*): MP4/3-21+G*, MP2/6-31G*, UHF/STO-6G, UB3LYP/6-3G(2d2p), CISHF/6-31++G"?
11. Какое максимальное число конфигураций придется учесть при расчете методом Хартри — Фока с конфигурационным взаимодействием молекулы воды в DZ-базисном наборе?
12. Запишите низшие по энергии шесть электронных конфигураций, которые следует учесть при осуществлении конфигурационного взаимодействия 'S-состояния атома бериллия.

Использованная литература:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, (1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76(Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
5. М. J. Frisch, Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с.

4-практическое занятие: Расчет вибрационного спектра и орбиталей кластерной структуры. Сравнение экспериментальных пиков в базе данных с численными.

Цель работы: Получение навыков расчета вибрационного спектра и орбиталей кластерной структуры.

Сведения, необходимые для выполнения работы

Практические применения метода конфигурационного взаимодействия.

CI расчеты возможно использовать при расчетах:

- УФ и видимых спектров,
- Энергии возбужденных состояний,
- Изучения создания или разрыва химических связей (например, диссоциация H_2), изменения спинового состояния,
- Изучения эффектов, связанных с дисперсионными силами Лондона,

- Описания вырожденных, или близких к вырождению состояний,
- Изучения расщепления синглет-триплет на более высоком уровне.

Метод микросостояний понижает энергию некоррелированного состояния так же, как и возбужденных состояний. Метод однократно возбужденного CI предназначен только для расчетов УФ и видимых спектров и не улучшает энергию. Основного состояния (теорема Бриллюэна).

При использовании орбитального критерия для симметричных систем, для того, чтобы получить корректные результаты, необходимо включить либо все, либо ни одного из наборов вырожденных орбиталей. Необходимо также внимательно использовать Энергетический критерий. Этот критерий должен быть больше, нежели чем энергетическая щель между занятыми и вакантными обителями.

В больших системах, как правило, в небольших энергетических интервалах находится большое количество обителей. Следовательно, размер CI матрицы может быть очень чувствительным к величине энергетического критерия. Так как время вычислений сильно зависит от размера CI матрицы, необходимый вычислительный ресурс, особенно если использовать методы MNDO, AM1 или PM3, может стать не приемлемо большим. Для того чтобы избежать такой ситуации, необходимо тщательно проанализировать результаты RHF расчета.

Configuration Interaction (Конфигурационное взаимодействие). Эта опция используется для активации расчета конфигурационных взаимодействий и открывает соответствующее диалоговое окно. Такой подход необходимо применять при расчетах УФ и оптических спектров в видимом диапазоне. Выбор этой опции существенно увеличивает время расчетов.

Для расчета колебательного спектра и молекулярных орбиталей (MO) используется полуэмпирический метод расчета ZINDO-S. Важно понимать, что при расчете ИК-спектров поглощения рассчитываются ИК-

колебательные спектры молекулы, не связанные с возбужденными электронными переходами, имеющими обычно место при поглощении видимого или ультрафиолетового диапазонов излучения. Зачастую энергии мод колебаний ИК-спектров поглощения на порядок или два меньше энергии возбужденных переходов. При этом полученные методом численного расчета данные по ИК-колебательным спектрам поглощения учитывают также спектры вращения молекул или исследуемых структур.

Расчет электронного спектра проводится как полуэмпирическим методом, так и методом неограниченного по спину Хартри–Фока (UHF - для систем с закрытыми оболочками) с набором *6-31G* базисных функций. В ходе предварительных расчетов исследуемой структуры выясняется, что этот метод является в несколько раз более точным, чем полуэмпирический метод, в частности MNDO [58; С.133-204], а с другой стороны - нам потребовалось в несколько раз меньших временных затрат и вычислительных ресурсов, необходимых по методу DFT. Однако следует учесть тот факт, что точность DFT по утверждению ряда исследователей на несколько процентов выше.

Контрольные вопросы:

1. В чем различие и сходство гетерополярной и гомеополярной связей?
2. Опишите квантовую суть обменного взаимодействия.
3. Опишите квантовые принципы образования простейших молекул.
4. Какие функции выбираются в качестве диффузных для кислорода?
5. Сколько гауссовых функций содержится в базисном наборе (*6s3p1d/3s2p*), предназначенном для расчета молекулы воды? Учтите, что может быть два ответа, так как могут использоваться наборы, содержащие по пять или по шесть базисных функций *d*-типа.
6. Что такое сбалансированность базисного набора, чем она характеризуется?

V. БАНК КЕЙСОВ

«Кейс-стади»

в модуле «Методы квантово-механического моделирования и расчета»



«Кейс-стади» (Case-study)– система обучения, базирующаяся на анализе, решении и обсуждении ситуаций, как смоделированных, так и реальных. Метод «кейс-стади» интегрирует в себе технологии развивающего обучения, включая процедуры индивидуального, группового и коллективного развития, формирования многообразных личностных качеств обучаемых.

Под методом «кейс-стади» понимается активный метод обучения, основанный на организации преподавателем в группе обучающихся обсуждения задания, представляющего собой описание конкретной ситуации с явной или скрытой проблемой.

Особое место в организации дискуссии при обсуждении и анализе кейса принадлежит использованию метода генерации идей, получившего название «мозговой атаки» или «мозгового штурма». В процессе обучения «мозговая атака» выступает в качестве важнейшего средства развития творческой активности участников. «Мозговая атака» включает в себя три фазы.

Первая фаза представляет собой вхождение в психологическую раскованность, отказ от стереотипности, страха показаться смешным и неудачником; достигается созданием благоприятной психологической обстановки и взаимного доверия, когда идеи теряют авторство, становятся общими. Основная задача этой фазы – успокоиться и расковаться.

Вторая фаза – это собственно атака; задача этой фазы – породить поток, лавину идей; «мозговая атака» в этой фазе осуществляется по следующим принципам:

- есть идея– говорю, нет идеи – не молчу;
- поощряется любое ассоциирование, чем более неожиданной покажется идея, тем лучше;
- количество предложенных идей должно быть как можно большим;
- высказанные идеи разрешается заимствовать и как угодно комбинировать, видоизменять и улучшать;
- исключается критика, можно высказывать любые мысли без боязни, что их признают плохими, критикующих лишают слова;
- не имеют никакого значения социальные статусы участников, это абсолютная демократия и одновременно авторитаризм идеи;
- все идеи записываются в протокольный список идей;
- время высказываний – не более 1-2 минут.

Третья фаза представляет собой творческий анализ идей с целью поиска конструктивного решения проблемы по следующим правилам:

- анализировать все идеи без дискриминации какой-либо из них;
- найти место идее в системе и найти систему под идею;
- не умножать сущностей без надобности;
- не должна нарушаться красота и изящество полученного результата;
- должно быть принципиально новое видение («жемчужина в навозе»).

Пример занятия по методу «Кейс-стади»

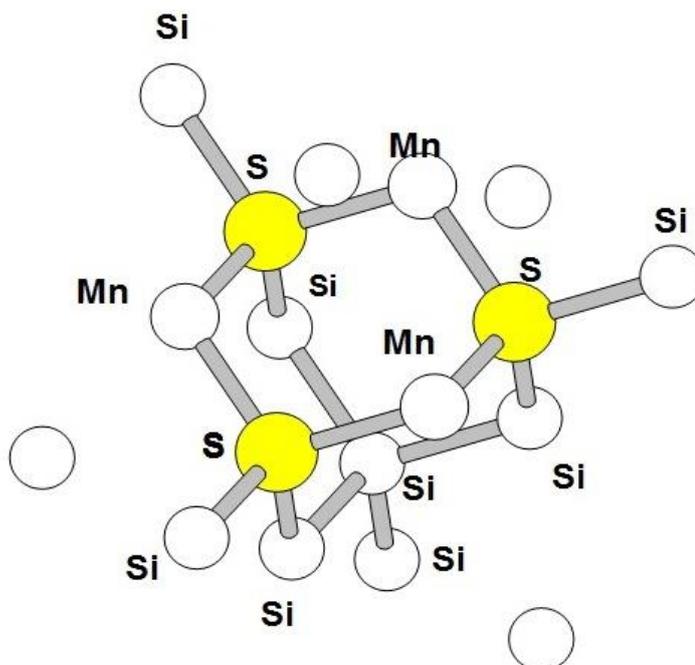
1-Тема: «Построение узла кристаллической решетки типа алмаза»

Цель: Построение узла кристаллической решетки типа алмаза пользуясь доступным квантово-химическим способом.

Задача: Пользуясь доступными квантово-химическими и молекулярно-динамическими методами постройте узел алмазной решетки Si с четырьмя окружающими его атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра, вписанного в куб, а также кристаллическая структура решетки типа алмаза. Для Si выставите соответствующие параметры решетки $a = 5,43095 \text{ \AA}$, $d(A-B) = 2,35167 \text{ \AA}$ и $d(A-A) = 33,84026 \text{ \AA}$.

Пользуясь доступными квантово-химическими и молекулярно-динамическими методами был построен узел алмазной решетки Si с четырьмя окружающими его атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра, вписанного в куб, а также кристаллическая структура решетки типа алмаза. Для Si были выставлены соответствующие параметры решетки $a = 5,43095 \text{ \AA}$, $d(A-B) = 2,35167 \text{ \AA}$ и $d(A-A) = 33,84026 \text{ \AA}$.

В качестве объектов исследования были выбраны решетка Si со структурой алмаза с гипотетическим расположением атомов в узлах решетки кремния с образованием соответствующих тетраэдрических ячеек.



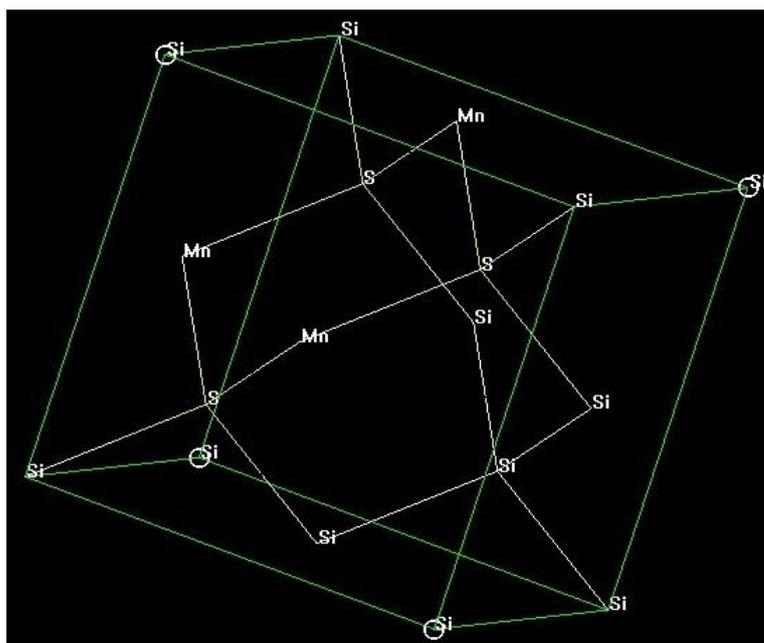


Рис. Кристаллическая решетка Si с атомами кремния в узлах

Результативность обучения:

- участники имеют представление о кейсовом методе интерактивного взаимодействия для совершенствования собственной деятельности;

критически подходят к осмыслению, оценке, анализу и синтезу информации, полученной в результате наблюдения, опыта, размышления или рассуждения, что может в дальнейшем послужить основанием к действиям.

VI. ГЛОССАРИЙ

по модулю «Информационно-измерительные техники и системы»

Термин	Обзор на русском языке	Definition in English
Квантовая механика	<p>Квантовая механика - основной раздел физики изучающий способы описания и законы движения элементарных частиц, атомов, молекул, атомных ядер, а также макроявлений. Законы квантовой механики имеют вероятностный характер.</p> <p>Квантовая механика определяет связь величин, характеризующих частицы и системы, с физическими величинами, непосредственно измеряемыми на опыте.</p>	<p>Quantum mechanics is the main branch of physics that studies the methods of describing and the laws of motion of elementary particles, atoms, molecules, atomic nuclei, and also macro phenomena. The laws of quantum mechanics are probabilistic in nature.</p> <p>Quantum mechanics determines the relationship of the quantities characterizing particles and systems with physical quantities directly measured by experience.</p>
Главное квантовое число	<p>Главное квантовое число - квантовое число, определяющее возможные значения энергии атома водорода в стационарных состояниях.</p> <p>Главное квантовое число принимает целые положительные значения 1, 2, 3 и т.д.</p>	<p>The main quantum number is a quantum number that determines the possible values of the energy of a hydrogen atom in stationary states.</p> <p>The principal quantum number takes positive integer values of 1, 2, 3, etc.</p>

Квант энергии	Квант энергии - конечное количество энергии, которое может излучить или поглотить атом, молекула, атомное ядро и другая микросистема в одном акте изменения ее состояния (при квантовом переходе).	A quantum of energy is a finite amount of energy that can emit or absorb an atom, molecule, atomic nucleus, and other microsystem in one act of changing its state (during a quantum transition).
Квантовые числа	Квантовые числа - целые или полуцелые числа, определяющие возможные дискретные числовые значения энергии, импульса и момента импульса системы, которая подчиняется законам квантовой механики.	Quantum numbers are integer or half-integer numbers that define the possible discrete numerical values of the energy, momentum, and angular momentum of a system that obeys the laws of quantum mechanics.
Квантовый переход	Квантовый переход - скачкообразный переход квантовой системы атома, молекулы и другой квантовой системы с одного уровня энергии на другой. При переходе с более высокого уровня на более низкий квантовая система излучает энергию. При переходе с более низкого уровня на более высокий квантовая система поглощает энергию. Излучение и поглощение энергии происходит квантами энергии.	A quantum transition is a jump-like transition of a quantum system of an atom, a molecule, and another quantum system from one energy level to another. When moving from a higher level to a lower quantum system, it radiates energy. The transition from a lower level to a higher quantum system absorbs energy. Radiation and absorption of energy occurs by energy quanta.
Постоянная Планка	Постоянная Планка - фундаментальная физическая постоянная (h): -определяющая дискретность действия; и -играющая фундаментальную роль в квантовой механике. $h = 6.626176E-34 \text{ Дж}\cdot\text{с} = 4.136E-15 \text{ эВ}\cdot\text{с}$.	Planck's constant is the fundamental physical constant (h): - determining the discreteness of the action; and - playing a fundamental role in quantum mechanics. $h = 6,626176E-34 \text{ J} \cdot \text{s} = 4.136E-15 \text{ eV} \cdot \text{s}$.

	Часто используется величина $h/(2\pi) = 1.05E-34$ Дж*с.	The value $h / (2 * \pi) = 1.05E-34$ J * s is often used.
Принцип Паули	Принцип Паули - фундаментальный закон природы, согласно которому в квантовой системе две или более тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии.	The Pauli principle is a fundamental law of nature according to which in a quantum system two or more identical particles with half-integer spin cannot simultaneously be in the same state.
Радиус Бора	Радиус Бора - минимальный радиус орбиты электрона в атоме водорода. В квантовой механике радиус Бора определяется как расстояние от ядра атома, на котором с наибольшей вероятностью можно обнаружить электрон в невозбужденном атоме водорода.	The Bohr radius is the minimum radius of the electron orbit in a hydrogen atom. In quantum mechanics, the Bohr radius is defined as the distance from the nucleus of an atom at which an electron is most likely to be found in an unexcited hydrogen atom.
Соотношения неопределенностей	Соотношения неопределенностей - неравенства, определяющие границы применимости классической физики: -1- неравенства, задающие неопределенность в значениях координат микрочастицы и соответствующих компонентов ее импульса; -2- неравенства, задающие неопределенность в измерении энергии микрочастицы и момента времени. Соотношения неопределенностей справедливы для любых	Uncertainty relations are inequalities that determine the limits of applicability of classical physics: -1- inequalities that specify the uncertainty in the coordinates of the microparticle and the corresponding components of its momentum; -2- inequalities that give uncertainty in measuring the energy of a microparticle and a point in time. The uncertainty relations are valid for any material objects.

	материальных объектов.	
Спин	Спин - собственный момент импульса микрочастицы, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого.	Spin is the intrinsic angular momentum of a microparticle, which has a quantum nature and is not associated with the movement of a particle as a whole.
<u>Теория Бора</u>	Теория Бора - первая квантовая теория атома: - созданная в 1913г. Н.Бором; - предшествовавшая квантовой механике; - основанная на ядерной модели атома, на постулатах Бора и на предположении, что для описания электронов в стационарных состояниях применимы законы классической механики.	Bohr's theory is the first quantum theory of the atom: - created in 1913 N. Borom; - preceded by quantum mechanics; - based on the nuclear model of the atom, on the postulates of Bohr and on the assumption that the laws of classical mechanics are applicable to the description of electrons in stationary states.

<p>Туннельный эффект</p>	<p>Туннельный эффект - прохождение (просачивание) частиц сквозь потенциальные барьеры. Туннельный эффект является квантово-механическим эффектом, связанным с тем, что частицы обладают волновыми свойствами.</p>	<p>The tunnel effect is the passage (percolation) of particles through potential barriers. The tunnel effect is a quantum-mechanical effect due to the fact that particles have wave properties.</p>
<p>Энергетические уровни</p>	<p>Энергетические уровни - значения, которые может принимать энергия атома, молекулы и другой квантовой системы. Энергетические уровни образуют непрерывный, дискретный или смешанный энергетический спектр системы.</p>	<p>Energy levels are the values that can be taken by the energy of an atom, molecule, and another quantum system. Energy levels form a continuous, discrete or mixed energy spectrum of the system.</p>

VIII. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

АДАБИЁТЛАР РУЙХАТИ

I. Ўзбекистон Республикаси Президентининг асарлари

1. Каримов И.А. Ўзбекистон мустақилликка эришиш оstonасида. -Т.: “Ўзбекистон”, 2011.

2. МирзиёевШ.М. Буюк келажакимизни мард ва олижаноб халқимиз билан бирга қураимиз. – Т.: “Ўзбекистон”. 2017. – 488 б.

3. МирзиёевШ.М. Миллий тараққиёт йўлимизни қатъият билан давом эттириб, янги босқичга кўтарамиз – Т.: “Ўзбекистон”. 2017. – 592 б.

II. Норматив-ҳуқуқий ҳужжатлар

4. Ўзбекистон Республикасининг Конституцияси. – Т.: Ўзбекистон, 2019.

5. Ўзбекистон Республикасининг “Таълим тўғрисида”ги Қонуни.

6. Ўзбекистон Республикасининг “Коррупцияга қарши курашиш тўғрисида”ги Қонуни.

7. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 12 июндаги “Олий таълим муассасаларининг раҳбар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПФ-4732-сонли Фармони.

8. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги 4947-сонли Фармони.

9. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 3 февралдаги “Хотин-қизларни қўллаб-қувватлаш ва оила институтини мустаҳкамлаш соҳасидаги фаолиятни тубдан такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПФ-5325-сонли Фармони.

10. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 17 июндаги “2019-2023 йилларда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетида талаб юқори бўлган малакали кадрлар тайёрлаш тизимини тубдан такомиллаштириш ва илмий салоҳиятини ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4358-сонли Қарори.

11. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 11 июлдаги «Олий ва ўрта махсус таълим тизимида бошқарувнинг янги тамойилларини жорий этиш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-4391-сонли Қарори.

12. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 11 июлдаги «Олий ва ўрта махсус таълим соҳасида бошқарувни ислоҳ қилиш чора-

тадбирлари тўғрисида»ги ПФ-5763-сон фармони.

13. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 27 августдаги “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг узлуксиз малакасини ошириш тизимини жорий этиш тўғрисида”ги ПФ-5789-сонли фармони.

14. Ўзбекистон Республикаси Президентининг “2019-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини инновацион ривожлантириш стратегиясини тасдиqlаш тўғрисида”ги 2018 йил 21 сентябрдаги ПФ-5544-сонли Фармони.

15. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 27 майдаги “Ўзбекистон Республикасида коррупцияга қарши курашиш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПФ-5729-сон Фармони.

16. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 2 февралдаги “Коррупцияга қарши курашиш тўғрисида”ги Ўзбекистон Республикаси Қонунининг қоидаларини амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-2752-сонли қарори.

17. Ўзбекистон Республикаси Президентининг “Олий таълим тизимини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги 2017 йил 20 апрелдаги ПҚ-2909-сонли қарори.

18. Ўзбекистон Республикаси Президентининг “Олий маълумотли мутахассислар тайёрлаш сифатини оширишда иқтисодиёт соҳалари ва тармоқларининг иштирокини янада кенгайтириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги 2017 йил 27 июлдаги ПҚ-3151-сонли қарори.

19. Ўзбекистон Республикаси Президентининг “Нодавлат таълим хизматлари кўрсатиш фаолиятини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги 2017 йил 15 сентябрдаги ПҚ-3276-сонли қарори.

20. Ўзбекистон Республикаси Президентининг “Олий таълим муассасаларида таълим сифатини ошириш ва уларнинг мамлакатда амалга оширилаётган кенг қамровли ислохотларда фаол иштирокини таъминлаш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида”ги 2018 йил 5 июндаги ПҚ-3775-сонли қарори.

21. Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2012 йил 26 сентябрдаги “Олий таълим муассасалари педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва уларнинг малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги 278-сонли Қарори.

Основные литературы:

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76(Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
5. М. J. Frisch, Т. Кларк. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.-382с. .
6. Минкин В.И. Теория строения молекул 1997, 1997, 560 с. .
Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф., Апостолова Е.С., Михайлюк А.И.
Лекции по квантовой химии. РХТУ, 1998. 350 с.
7. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону "Феникс", 1998, 407 с.
8. Абаренков И.В. Начала квантовой химии, 1989, 304 с. 17.
9. В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова А.В. Электронная структура, ИК- и рамановские спектры полупроводниковых кластеров C_{24} , $V_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$. ФТТ. Санкт-Петербург, 2007. Т. 49, Вып. 3.С.535-542.
10. Yu, M. Local-basis quasiparticle calculations and the dielectric response function of Si clusters / M.Yu, S.E.Ulloa, D.A. Drabold // Phys.Rev.B.- 2000.- V.61. – P. 2626-2631.
- 11.Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский. Теоретическое исследование атомной структуры и электронно-энергетического

спектра кремниевых нанокластеров. Тезисы докладов VII Международной конференции «КРЕМНИЙ–2010». Нижний Новгород, 2010. С.131-132.

12. Gerasimenko N.N., Parhomenko Yu.N., Troitskiy V.Yu., Irzhak A.V., Pavluchenko M.N., Djamanbalin K.K. Quantum-dimensional structures produced by ion implantation//NIMB, 2003.-206.- P.644-647.

13. Герасименко Н.Н., Медетов Н.А., Чамов А.А., Ханин В.А. Особенности формирования рельефа при травлении кремния фокусированным ионным пучком // Материалы 7-й межд. науч. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». – Караганда, Казахстан. – 2010. – С.103-107.

ИНТЕРНЕТ РЕСУРСЫ:

1. Ўзбекистон Республикаси Президентининг Матбуот маркази сайти: www.press-service.uz
2. Ўзбекистон Республикаси Давлат Ҳокимияти портали: www.gov.uz
3. Axborot-kommunikatsiya texnologiyalari izohli lug'ati, 2004, UNDP DDI: www.lugat.uz, www.glossary.uz
4. Infocom.uz электрон журнали: www.infocom.uz
5. www.press-uz.info
6. www.ziyonet.uz
7. www.edu.uz
8. <http://www.gaussian.com>.