

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук**

УТВЕРЖДАЮ



ВРИО директора ИК СО РАН

чл.-корр. РАН

В.И. Бухтияров

21 2015 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**

**Молекулярное моделирование каталитических систем**

Направление подготовки: 04.06.01 – Химические науки

Направленность подготовки: 02.00.04 - Физическая химия

Уровень образования: подготовка кадров высшей квалификации


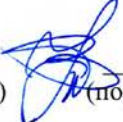
Квалификация выпускника: Исследователь. Преподаватель-исследователь.

Новосибирск 2015


Программа составлена в соответствии с требованиями следующих нормативных документов:

1. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденный Приказом Минобрнауки РФ от 30.07.2014 № 869.
2. Паспорт научной специальности 02.00.04 - Физическая химия (разработанный экспертами ВАК Минобрнауки России в соответствии с Номенклатурой специальностей работников, утверждённой приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59).
3. Программа-минимум кандидатского экзамена по 02.00.04 - Физическая химия

Составители рабочей программы

Заведующий лабораторией квантовой химии, д.х.н. (должность, ученое звание, ученая степень)	 (подпись)	<u>И.Л. Зильберберг</u> (Ф.И.О.)
Руководитель группы, с.н.с., к.х.н. (должность, ученое звание, ученая степень)	 (подпись)	<u>В.Л. Кузнецов</u> (Ф.И.О.)


Рабочая программа утверждена на заседании Ученого совета ИК СО РАН

«14» 05 2015г., протокол № 08  
Ученый секретарь, к.х.н.   
(подпись)

А.А. Ведягин  
(Ф.И.О.)

СОГЛАСОВАНО:

Зам. директора по научной работе

  
(подпись)

д.х.н. Мартьянов О.Н.  
(Ф.И.О.)

## **1. Цели освоения дисциплины**

- овладение аспирантами теоретическими основами молекулярного моделирования каталитических систем, методами молекулярной механики, молекулярной динамики и квантовой химии

- приобретение навыков практического использования стандартных пакетов молекулярного моделирования для исследования электронной и геометрической структуры молекул и комплексов переходных металлов, а также механизмов каталитических реакций.

### **Основные задачи дисциплины:**

- приобретение навыков работы со структурными базами данных;
- ознакомление с основами создания молекулярных моделей химических систем для наиболее важных типов каталитических процессов;
- ознакомление со структурой программ молекулярного моделирования на примерах доступных программных комплексов;
- формирование представления о теоретических основах методов квантовой химии и навыков практического использования стандартных квантово-химических пакетов (типа Gaussian) для исследования электронной и геометрической структуры молекул и комплексов переходных металлов, а также механизмов каталитических реакций.

## **2. Место дисциплины в структуре программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации 04.06.01 - Химические науки, направленность (специальность) - 02.00.04 - физическая химия**

Дисциплина относится к вариативной части Блока 1 «Дисциплины» образовательной программы аспирантуры. Преподается на втором курсе аспирантуры.

Требования к первоначальному уровню:

Для успешного освоения Дисциплины аспиранты должны иметь базовые знания и представления, полученные в результате изучения следующих курсов:

- Физическая химия
- Неорганическая химия
- Органическая химия
- Строение вещества
- Статистическая физика
- Координационная химия

## **3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины**

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

Универсальные компетенции:

УК-1	способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях;
УК -3	готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач;

Общепрофессиональные компетенции:

ОПК-1	способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий
ОПК-3	готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования

Профессиональные компетенции:

ПК-1	способность использовать профильно-специализированные знания в области квантово-химических исследований элементарного акта химических превращений
ПК-2	способность использовать профильно-специализированные информационные технологии для установления механизма действия катализаторов, изучения элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений
ПК-3	способность проводить исследования природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов
ПК-4	способность устанавливать связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

**Знать:**

- основные источники структурной информации, необходимые для построения молекулярных моделей, и структуру программ молекулярного моделирования
- основы теории Хартри-Фока и теории функционала плотности DFT и численных методах решения уравнений самосогласованного поля для различных многоэлектронных систем;
- основы теории метода молекулярной механики и молекулярной динамики для расчетов

многоатомных систем;

- иметь представление о круге задач в области исследования катализаторов, для которых возможно применение методов квантовой химии и молекулярной механики.

**Уметь:**

- строить модели адсорбционного и/или активного центра катализатора или модели реагирующих веществ на основании экспериментальных данных, структурных баз данных с использованием программ молекулярного моделирования;

- проводить расчеты энергетических или спектральных характеристик построенных моделей;

- проводить расчеты характеристик молекул и комплексов в рамках пакета Gaussian и HyperChem.

**Владеть навыками:**

- использования баз данных структурной информации;

- построения моделей адсорбционных и/или активных центров катализатора, комплексов и моделей реагирующих веществ;

- проведения расчетов энергетических или спектральных характеристик построенных моделей.

#### 4. Объем дисциплины и виды учебной работы

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 4 зачетных единицы, 144 часа

	Объём часов / зачетных единиц
<b>Всего</b>	<b>144/4</b>
<b>Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего)</b>	<b>64</b>
в том числе:	
лекции	24
семинары	40
практические занятия*	
<b>Самостоятельная работа аспиранта (всего)</b>	<b>80</b>
<b>Вид контроля по дисциплине:</b> Текущий контроль Рубежный контроль зачет (Итоговый контроль)	

\*Практические занятия предусмотрены при выполнении научных исследований.

#### 5. Разделы дисциплины и виды занятий (часы)

	Наименование раздела дисциплины	Лекц.	Практ. зан.	Лаб. зан.	Семинар	СРА	Всего
1.	Общие принципы дизайна (разработки) катализаторов. Принципы молекулярного моделирования	2				2	4
2.	Источники структурной информации для молекулярного моделирования	2			8	14	24
3.	Математические методы моделирования и исследования строения и свойств химических объектов						
3.1	Молекулярная механика, молекулярная динамика.	2			6	14	22
3.2	Квантово-химические методы	16			20	30	66
4.	Компоненты молекулярных конструкторов.	2			6	20	28
		<b>24</b>			<b>40</b>	<b>80</b>	<b>144</b>

## 6. Содержание дисциплины:

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
<b>Лекции</b>		
1	Общие принципы дизайна (разработки) катализаторов. Принципы молекулярного моделирования	Предмет дисциплины. Принципы молекулярного моделирования. Примеры разработки катализаторов метанирования, селективного гидрирования, риформинга, селективного и полного окисления и и т.п. – классические подходы. Молекулярное моделирование каталитических центров, активные центры ферментов. Комплементарность строения ферментов и переходного активного центра. Полифункциональность активных центров, эффекты микросреды.
2.	Источники структурной информации для молекулярного моделирования, структурные базы данных.	InorganicCrystalStructureDatabase (Fachinformation-szentrum (FIZ) Karlsruhe) Банк данных кристаллических структур неорганических соединений. Кембриджский банк структурных данных (органические, биоорганические, элементарорганические и координационные соединения). ProteinDataBank, PDB — банк данных 3-D структур белков и нуклеиновых кислот. Визуализация химических объектов, построение 2D и формирование 3D моделей
3.	Математические методы моделирования и исследования строения и свойств химических объектов	
3.1	Молекулярная механика, молекулярная динамика.	Основы молекулярной механики (на примере комплекса программ молекулярного моделирования HyperChem), основные силовые поля.
3.2	Квантово-химические методы	
	Электронный гамильтониан и полная энергия.	Законы сохранения в квантовой механике. Гамильтониан N-электронной системы. Электронная энергия. Полная энергия молекулы. Полный гамильтониан. Приближение Борна-Оппенгеймера. Поверхность потенциальной энергии. Стационарные точки на поверхности.
	Волновая функция многоэлектронной системы.	Принцип неразличимости частиц в квантовой механике. Симметрия электронной волновой функции. Понятие пространственной и спин-орбитали. Принцип Паули. Слейтеровский детерминант. Матричные элементы одно- и двухэлектронной части электронного гамильтониана в базисе детерминантных функций. Кулоновский и обменный интеграл. Энергия однодетерминантного состояния.

	Уравнения самосогласованного поля (SCF).	Вариационный принцип. Минимизация энергии однодетерминантной волновой функции. Кулоновский и обменный оператор. Уравнения Хартри-Фока.
	Матричная форма уравнений	Разложение молекулярных орбиталей в линейную комбинацию базисных (атомных) орбиталей (приближение МО ЛКАО). Базисные орбитали слейтеровского и гауссова типа. Уравнения ССП в базе атомных орбиталей (уравнения Рутана). Анализ заселенностей. Малликеновские заряды и спиновые плотности.
	Неограниченный метод Хартри-Фока.	Спин-поляризованный детерминант. Уравнения Попла-Несбета. Среднее значение оператора $S^2$ для однодетерминантной функции. Анализ спиновой плотности.
	Теория функционала плотности.	Теорема Коэнберга-Кона. Уравнения Кона-Шэма. Обменно-корреляционные функционалы.
	Расчет возбужденных состояний.	Метод конфигурационного взаимодействия (CI). Зависящая от времени теория функционала плотности (TDDFT).
	Структура квантово-химических программ.	Итерационный метод решения уравнения самосогласованного поля. Блок-схема программ. Обзор программных продуктов квантовой химии
4	Компоненты молекулярных конструкторов.	Молекулярное распознавание, считывание информации, комплементарность активного центра и субстрата ферментов, молекулярные рецепторы, матричный синтез, супрамолекулярный катализ, эффекты сближение химических объектов, групп Явления транспорта в химических системах (рецепторы, мембраны). Примеры каталитических циклов рассчитанные с использованием квантово-химических методов
<b>Семинары</b>		
5		20 занятий по 2 часа, компьютерный класс в Институте катализа СО РАН.

#### Примеры семинарских занятий по выбору

Занятие 1. Ознакомление с комплексом программ HyperChem. Визуализация химических объектов, построение 2D и формирование 3D моделей, оптимизация геометрии с использованием метода молекулярной механики.

Занятие 2. Освоение базы данных Банк данных кристаллических структур неорганических соединений ( InorganicCrystalStructureDatabase -Fachinformation-szentrum (FIZ) Karlsruhe). Программы PCW. Построение моделей кристаллических неорганических систем.

Занятие 3. Кембриджский банк структурных данных (органические, биоорганические, элементарорганические и координационные соединения). Построение моделей



металлорганических соединений и фрагментов превращений органических соединений на гетерогенных катализаторах.

Занятие 4. ProteinDataBank, PDB - банк данных 3-D структур белков и нуклеиновых кислот. Построение моделей ферментов, визуализация активных центров наиболее известных ферментов.

Занятие 5. Ознакомление с пакетом Gaussian-09, веб-интерфейсом WebMO. Построение структур молекул в пакете WebMO.

Занятие 6. Запуск на счет простейших задач для расчета молекул с закрытой оболочкой (H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> и т.п.): расчет при фиксированной геометрии, оптимизация, расчет колебательного спектра.

Занятие 7. Расчет энтальпий простых реакций

Занятие 8. Расчет энергий активации простых реакций (например, инверсия аммиака)

Занятие 9. Расчет молекул с открытой оболочкой неограниченным (спин-поляризованным) методом

Занятие 10. Расчет простых комплексов переходных металлов спин-поляризованным методом

Занятия 11-12. Ознакомление с основами молекулярной динамики (с использованием методов молекулярной механики и квантовохимических расчетов).

## 7. Самостоятельная работа аспирантов

**Цель самостоятельной работы** – закрепление, углубление и приобретение навыков применения теоретических знаний в практической работе, умения целенаправленно творчески работать с учебной, научной специальной литературой, составлять рефераты.

В самостоятельную работу аспирантов включается также подготовка к практическим работам, текущим и рубежному контролю, сдаче зачета.

Примеры заданий для самостоятельной работы для закрепления навыков, получаемых на практических занятиях (с использованием комплекса программ Hyper Chem, Gaussian).

№	Название задания
1	Визуализация химических объектов, построение 2D и формирование 3D моделей, построение моделей органических соединений с использованием метода молекулярной механики
2	Построение моделей кластеров кристаллических веществ с выходом на поверхность различных кристаллографических граней
3	Молекулярная геометрия и оценка свойств молекул Длины связей и углы между ними в молекулярных моделях Дипольные моменты Потенциал ионизации, сродство к протону. Расчет и визуализация молекулярных орбиталей с использованием

	полуэмпирических методов. Диаграмма заселенности молекулярных орбиталей
4	Расчет энтальпии, энтропии молекул, констант равновесия
5	Оценка энергии связей в простейших молекулах, межмолекулярные взаимодействия, энергия сольватации
6	Расчет электронных спектров различных молекул.
7	Расчет колебательных спектров органических соединений, визуализация колебательных мод.
8	Расчет энергетических профилей простейших каталитических реакций
9	Расчет простейших реакций с использованием подходов молекулярной динамики

## 8. Оценочные средства для контроля успеваемости и аттестации по итогам освоения дисциплины. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### 8.1. Перечень контрольных вопросов для текущего контроля и зачета

1. Принципы молекулярного моделирования.
2. Примеры разработки катализаторов метанирования
3. Примеры разработки катализаторов селективного гидрирования
4. Примеры разработки катализаторов риформинга
5. Примеры разработки катализаторов селективного и полного окисления.
6. Молекулярное моделирование каталитических центров
7. Активные центры ферментов.
8. Комплементарность строения ферментов и переходного активного центра.
9. Полифункциональность активных центров, эффекты микросреды
10. Банки данных кристаллических структур.
11. Основы молекулярной механики.
12. Законы сохранения в квантовой механике.
13. Электронная энергия
14. Полная энергия молекулы
15. Полный молекулярный гамильтониан в нерелятивистском приближении.
16. Приближение Борна-Оппенгеймера.
17. Поверхность потенциальной энергии.
18. Принцип неразличимости частиц в квантовой механике.
19. Симметрия электронной волновой функции.
20. Понятие пространственной и спин-орбитали.
21. Слейтеровский детерминант.
22. Энергия однодетерминантного состояния.
23. Вариационный принцип.
24. Минимизация энергии однодетерминантной волновой функции.
25. Кулоновский и обменный оператор.
26. Уравнения Хартри-Фока.
27. Разложение молекулярных орбиталей в линейную комбинацию базисных (атомных) орбиталей (приближение МО ЛКАО). Базисные орбитали слейтеровского и гауссова типа.
28. Уравнения самосогласованного поля в базисе атомных орбиталей (уравнения Рутана).
29. Анализ заселенностей. Малликеновские заряды и спиновые плотности.

30. Основы неограниченного метода Хартри-Фока. Уравнения Попла-Несбета.
31. Основы теории функционала плотности. Теорема Коэнберга-Кона.
32. Уравнения Кона-Шэма.
33. Расчет возбужденных состояний. Метод конфигурационного взаимодействия (CI).
34. Понятие о компонентах молекулярных конструкторов.
35. Молекулярное распознавание, считывание информации, комплементарность активного центра и субстрата ферментов
36. Молекулярные рецепторы, матричный синтез
37. Супрамолекулярный катализ, эффекты сближения химических объектов, групп.

## 8.2. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### Рекомендуемая литература

#### Основная

1. У.Буркерт, Н.Эллинджер, Молекулярная механика, Москва, "Мир", 1986.
2. Л.Н.Кулешова, М.Ю.Антипин, Кембриджская Структурная База данных как инструмент для исследований структурных свойств органических молекулярных кристаллов. Успехи химии, 68(1) 1999.
3. Инструкция HyperChem® for Windows 8.0 (электронная версия, англ.)
4. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. - М.: Мир, 1972.
5. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. - М.: Мир, 1983.
6. Szabo A., Ostlund N.S. Modern quantum chemistry. - Dover, Mineola, New York, 1996
7. Кон В. «Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности» (нобелевская лекция) Успехи Физ. Наук, 172 336 (2002)
8. Gaussian 09. User's Reference. online version [http://gaussian.com/g\\_tech/g09ur.htm](http://gaussian.com/g_tech/g09ur.htm)
9. Цирельсон В.Г. Квантовая химия – М.Бином. 2012.

#### Дополнительная

1. Molecular View of Heterogeneous Catalysis. (ed. E.G.Derouane), 1 La Bibliotheque Scientifique Franqui est publiee avec le concours de la fondation Franqui, De Boeck & Larcier s.a. , Departement DE Boeck Universite, Parix, Bruxelles, 1998. – библиотека ИК
2. S.Yoshida, S.Sakari and H.Kobayashi, Electronic Processes in Catalysis. A Quantum Chemical Approach to Catalysis, 1994, Kodansha, Tokyo; VCH, Weinheim. pp. 284
3. McWeeny R. Methods of molecular quantum mechanics. 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, 2001

#### Информационно-поисковые системы:

- [Google ScholarSFX](#) - полнотекстовый поиск в научных источниках – журналах, тезисах, книгах, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН
  - SCIRUS -бесплатная поисковая система издательства Elsevier, ориентированная на поиск только научной информации, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН
  - SciTopics - новый бесплатный интернет-ресурс для ученых и исследователей; представлены самая свежая и точная веб-информация и информация из периодики, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН
- Библиографические базы данных, к которым существует прямой доступ из внутренней сети Института: "ВИНИТИ", "Current Contents", "Chemical Abstracts", и т.д.

Электронный доступ к периодическим и продолжающимся изданиям (более 100 наименований, включая Catalysis for Sustainable Development, Applied Catalysis, Catalysis Letters, Catalysis Today, Surface Science, etc.).

## • **9. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

- Аудиторный фонд ИК СО РАН, ноутбук, мультимедиа проектор, экран.
- Компьютерный класс ИК СО РАН, электронно-вычислительные машины, оснащенные необходимым прикладным и специализированным программным обеспечением.
- Рабочие места с выходом в интернет и внутреннюю сеть ИК СО РАН.
- Библиотечный фонд, информационно-аналитический центр ИК СО РАН.
- Учебные материалы на сайте ИК СО РАН [www.catalysis.ru](http://www.catalysis.ru) (Раздел Образование).

### **Электронные базы данных:**

База Данных Кристаллических структур неорганических веществ - Inorganic Crystal Structure Database,

Кембриджская Структурная База данных – Cambridge Structural Database.

PowderDiffractionFile (PDF)

Комплекс лицензионных программ для молекулярного моделирования: HyperChem 8.01.

Программа POWDER CELL 1.8b,

Для квантовохимических расчетов (вычислительный кластер: 120 процессорных ядер, 3 ГГц) могут использоваться следующие программные пакеты:

**GAUSSIAN-09** (<http://www.gaussian.com>). Применяется для неэмпирических расчетов основного и возбужденных состояний газофазных систем, переходных состояний. Включает методы HF, MPn (n=2-5), DFT, TDDFT и др.

**GAMESS-US, FireFly** (PC-GAMESS) – программы, близкие по функционалу к GAUSSIAN-09, однако в ряде случаев имеют превосходство в быстродействии, настройке алгоритма расчета или же в его лучшей реализации.

**ADF** (<http://www.scm.com>) – Amsterdam Density Functional. Программа использует метод теории функционала плотности (ТФП, DFT), позволяет учитывать релятивистские эффекты в различных приближениях. Применяется для исследования механизмов гетерогенного катализа, химических реакций с участием переходных элементов, расчета энергий связей, активационных барьеров и пр.

**NWChem** (<http://www.emsl.pnl.gov>). Универсальный динамично развивающийся комплекс бесплатных программ для массово-параллельных расчетов основного и возбужденного состояний биомолекул и наночастиц. Имеются методы молекулярной механики и MM/QM. Реализованы методы HF, ROHF, MP2, MCSCF, RI, CCSD DFT и другие.

**ORCA** (<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>). Особо применим для расчета спектральных свойств молекул с открытыми оболочками методами, максимально учитывающими электронную корреляцию и релятивистские эффекты.

**QUANTUM ESPRESSO** (PWSCF) (<http://www.quantum-espresso.org>). Комплекс программ для расчетов периодических систем в базе плоских волн с использованием псевдопотенциалов. Возможен расчет структурных спектральных и термодинамических свойств наночастиц.

**VASP** – Vienna Ab initio Simulation Package (<http://cms.mpi.univie.ac.it/vasp>). Расчет периодическим методом DFT и методами квантовой динамики многоэлектронных систем с использованием псевдопотенциалов и базисных наборов из плоских волн.

## **10. Методические рекомендации по организации изучения дисциплины:**

В процессе изучения дисциплины выполняются входной, текущий, рубежный и итоговый контроль знаний.

Входной контроль проводится для определения первоначального уровня подготовки обучающихся.

Текущий и рубежный контроль изучения дисциплины выполняется в форме вопросов к аспирантам в ходе лекций, консультаций и аннотационных отчетов аспирантов по научным исследованиям в области катализа. Цель текущего и рубежного контроля заключается в выработке у аспиранта необходимости самостоятельной работы по освоению материала дисциплины.

Итоговый контроль выполняется в форме зачета. Цель итогового контроля – проверка знаний и умений, предусмотренных целями и задачами изучения дисциплины, понимания взаимосвязей различных ее разделов и связей со знаниями некоторых разделов естественнонаучных, общепрофессиональных и специальных дисциплин. Итоговый контроль проводится после освоения дисциплины в форме письменных и устных ответов на вопросы по лекционной и практической части курса.

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ В РАБОЧЕЙ ПРОГРАММЕ ЗА  
\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ УЧЕБНЫЙ ГОД

В рабочую программу курса «Молекулярное моделирование каталитических систем» образовательной программы вносятся следующие дополнения и изменения: