

**Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»**

**УТВЕРЖДЕНО**

**Директор физтех-школы  
электроники, фотоники и  
молекулярной физики  
А.С. Батурин**

	<b>Рабочая программа дисциплины (модуля)</b>
<b>по дисциплине:</b>	Введение в методы расчетов электронной структуры молекулярных и твердотельных систем
<b>по направлению:</b>	Прикладные математика и физика
<b>профиль подготовки:</b>	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра физики высокотемпературных процессов
<b>курс:</b>	4
<b>квалификация:</b>	бакалавр

Семестр, формы промежуточной аттестации: 7 (осенний) - Дифференцированный зачет

Аудиторных часов: 45 всего, в том числе:

лекции: 30 час.

семинары: 0 час.

лабораторные занятия: 15 час.

Самостоятельная работа: 45 час.

Всего часов: 90, всего зач. ед.: 2

Программу составил: А.В. Олейниченко, канд. физ.-мат. наук

Программа обсуждена на заседании кафедры физики высокотемпературных процессов 12.02.2024

## Аннотация

Курс позволяет научиться самостоятельно выбирать и реализовывать наиболее современные и эффективные методы квантовохимического моделирования электронной структуры и свойств веществ в газовой и твердой фазе с учётом особенностей конкретной задачи, а также правильно интерпретировать результаты расчетов и оценивать их погрешность.

В результате освоения курса обучающиеся получают представление о наиболее часто используемых в практических приложениях методах квантовохимического моделирования молекул и идеальных кристаллов, их точности, преимуществах, недостатках и области применимости. Особое внимание в курсе уделяется методу функционала плотности, который позволяет проводить моделирование относительно больших систем при сохранении разумной вычислительной стоимости расчёта.

## 1. Цели и задачи

### Цель дисциплины

- по результатам курса обучающиеся должны уметь самостоятельно выбирать и реализовывать наиболее эффективные методы квантовохимического моделирования электронной структуры и свойств веществ в газовой и твердой фазе с учётом особенностей конкретной задачи, а также правильно интерпретировать результаты расчетов и оценивать их погрешность.

### Задачи дисциплины

- ознакомление обучающихся с наиболее часто используемых в практических приложениях методами квантовохимического моделирования молекул и идеальных кристаллов, их точности, преимуществах, недостатках и области применимости.

## 2. Перечень формируемых компетенций

Освоение дисциплины направлено на формирование следующих компетенций:

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач	УК-1.1 Анализирует задачу, выделяя этапы ее решения, действия по решению задачи
	УК-1.4 Грамотно, логично, аргументированно формирует собственные суждения и оценки
	УК-1.2 Находит, критически анализирует и выбирает информацию, необходимую для решения поставленной задачи
ПК-1 Способен планировать и проводить научные эксперименты (в избранной предметной области) и (или) теоретические (аналитические и имитационные) исследования	ПК-1.1 Владеет фундаментальными понятиями, законами и теориями современной физики

## 3. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю)

В результате освоения дисциплины обучающиеся должны

знать:

- теоретические основания различных методов численного моделирования электронных состояний молекул и твёрдого тела: метода Хартри-Фока, функционала плотности, многоконfigurационного метода самосогласованного поля, многочастичной теории возмущений второго порядка, в том числе, в вариантах для твёрдого тела, учитывающих периодические граничные условия;
- область применимости, достоинства и недостатки перечисленных методов, область применимости и ограничения основных применяющихся в практике квантовохимических расчетов функционалов электронной плотности;
- принципы устройства и область применимости наиболее часто используемых в практических приложениях базисных наборов атомных гауссовых функций.

уметь:

- реализовывать упомянутые выше методы расчета с использованием существующих пакетов для квантовохимического моделирования;
- подбирать подходящий метод моделирования электронной структуры конкретного вещества в кристаллическом состоянии или молекулы, оценивать точность проведенного расчёта;
- находить теоретически или путем тестов оптимальные параметры моделирования;
- правильно интерпретировать результаты расчетов и находить искомые физические свойства моделируемого материала или химического вещества. материала.

владеть:

- практическими навыками использования упомянутых выше методов моделирования электронной структуры вещества;
- теоретическим аппаратом, позволяющим при необходимости вносить коррективы в изученные методы под конкретную задачу.

#### 4. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

##### 4.1. Разделы дисциплины (модуля) и трудоемкости по видам учебных занятий

№	Тема (раздел) дисциплины	Трудоемкость по видам учебных занятий, включая самостоятельную работу, час.			
		Лекции	Семинары	Лаборат. работы	Самост. работа
1	Электронное уравнение Шредингера и адиабатическое приближение	4		1	5
2	Детерминанты Слейтера	2		1	7
3	Метод Хартри-Фока для молекул	10		4	8
4	Учёт электронной корреляции	4		2	9
5	Теория функционала плотности для молекул	4		4	8
6	Методы Хартри-Фока и функционала плотности для твёрдого тела	6		3	8
Итого часов		30		15	45
Подготовка к экзамену		0 час.			
Общая трудоёмкость		90 час., 2 зач.ед.			

##### 4.2. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам)

Семестр: 7 (Осенний)

###### 1. Электронное уравнение Шредингера и адиабатическое приближение

Атомные система единиц. Многоэлектронный гамильтониан и уравнение Шредингера для многоэлектронных систем. Электронный гамильтониан. Адиабатическое приближение, отделение колебательно-вращательной задачи. Поверхность потенциальной энергии.

Общий подход к решению уравнения Шредингера с полным молекулярным гамильтонианом. Коэффициенты неадиабатического связывания, их оценка по формуле Борна-Фока. Адиабатическое приближение, приближение Борна-Оппенгеймера и их границы применимости. Правило непересечения термов в двухатомных молекулах.

###### 2. Детерминанты Слейтера

Многоэлектронные волновые функции. Вариационный принцип (основная идея). Спин-орбитали. Пространственные орбитали. Детерминанты Слейтера. Правила Слейтера для вычисления матричных элементов.

### 3. Метод Хартри-Фока для молекул

Однодетерминантное приближение. Формула для энергии в однодетерминантном приближении (Хартри-Фока). Обменный и кулоновский операторы, их физический смысл. Теорема Купманса.

Ограниченный и неограниченный варианты метода Хартри-Фока. Выражение для энергии в ограниченном варианте метода (RHF). Уравнения Хартри-Фока-Рутана (RHF) и подходы к их численному решению, оценка вычислительной сложности метода.

Использование гауссовых функций в качестве базисных, достоинства и недостатки. Основные принципы устройства базисных наборов для молекулярных расчетов. Сжатые и примитивные базисные наборы. Оптимизация параметров базисных наборов. Наиболее широко используемые базисные наборы.

Хартри-фовский предел и энергия корреляции. Проблемы и ограничения метода Хартри-Фока. Модельная задача о диссоциации молекулы водорода. Неправильный диссоциационный предел при разрыве химических связей, статическая корреляция.

Особенности реализации расчета потенциальных кривых, энергий диссоциации и спектроскопических постоянных молекул методом Хартри-Фока в пакете программ Orca.

### 4. Учёт электронной корреляции

Динамическая корреляция. Асимптотическое поведение многоэлектронных волновых функций вблизи ядра и в пределе сближения электронов друг с другом. Многоэлектронные волновые функции. Понятие о методе многоконфигурационного самосогласованного поля (МК-ССП), его ограничениях и области применимости.

Многочастичная теория возмущений второго порядка MP2: выражение для энергии корреляции, область применимости метода. Преобразование молекулярных интегралов от атомного базиса к базису спин-орбиталей. Матрицы плотности. Функция электронной плотности. Спиновая плотность.

### 5. Теория функционала плотности для молекул

Выражения для средних значений операторов и полной энергии молекулы через матрицы плотности. Теория функционала плотности (DFT). Основные положения. Модель Томаса-Ферми и градиентные поправки к ней.

Метод Кона-Шэма. Обменно-корреляционный потенциал. Рабочие уравнения метода Кона-Шэма. Физический смысл кон-шэмовских орбиталей и их энергий. “Зоопарк” обменно-корреляционных функционалов и их классификация. Гибридные функционалы. Поправка на дисперсионные взаимодействия DFT-D. Системы с открытой оболочкой: функционалы спиновой плотности. Область применимости метода DFT.

### 6. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для твёрдого тела

Краткое введение в квантовую химию для твердого тела. Группа трансляций, собственные значения оператора трансляции. Теорема Блоха. Кристаллические орбитали. Обратная решетка и первая зона Бриллюэна. Приведение кристаллических орбиталей к первой зоне Бриллюэна. Энергетические зоны. Блоховские функции, построенные из локализованных атомных орбиталей, их физический смысл.

Условия Борна-фон Кармана. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для периодических систем. Базисы плоских волн.

Практикум – расчеты параметров элементарной ячейки и зонной структуры кристалла методом DFT в базисе плоских волн.

## 5. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Учебная аудитория, оснащенная доской, мультимедийным проектором и экраном.  
У всех студентов должен быть доступ к персональному компьютеру.

## **6.Перечень рекомендуемой литературы**

### **Основная литература**

Литература выдается на кафедре:

1. Барановский, В. И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. И. Барановский. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 384 с.
2. Бандура А. В., Эварестов, Р. А. Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе с использованием интернет-сайтов и параллельных вычислений / А. В. Бандура, Р. А. Эварестов. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 228 с.
3. Новаковская, Ю. В. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул / Ю. В. Новаковская. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 176 с.
4. Цирельсон, В. Г.. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496

### **Дополнительная литература**

Литература выдается на кафедре:

1. Crawford, T. D., Schaefer III, H. F. An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists. In: Reviews in Computational Chemistry. / T. D. Crawford, H. F. Schaefer III. – Wiley, 2000.
2. Helgaker, T., Jorgensen, P., Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory / T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen. – John Wiley & Sons Ltd, 2000. – 938 p.
3. Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, 3rd Edition / F. Jensen. – John Wiley & Sons Ltd, 2017. – 664 p.
4. Parr, R. G., Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, W. Yang. – New York: Oxford Academic, 1995. – 352 p.

## **7. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)**

Не используются

## **8. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень необходимого программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)**

Для занятий может потребоваться следующее программное обеспечение:

Интернет-браузер, MS Word, MS Excel, Adobe Reader, ORCA, QuantumEspresso.

## **9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)**

Студент, изучающий дисциплину, должен с одной стороны, овладеть общим понятийным аппаратом, а с другой стороны, должен научиться применять теоретические знания на практике. В результате изучения дисциплины студент должен знать основные определения и понятия, уметь применять полученные знания для решения различных задач.

Успешное освоение курса требует:

- посещения всех занятий, предусмотренных учебным планом по дисциплине;
- ведения конспекта занятий;
- напряжённой самостоятельной работы студента.

Самостоятельная работа включает в себя:

- чтение рекомендованной литературы;
- проработку учебного материала, подготовку ответов на вопросы, предназначенных для самостоятельного изучения;
- решение задач, предлагаемых студентам на занятиях;
- подготовку к выполнению заданий текущей и промежуточной аттестации.

Показателем владения материалом служит умение без конспекта отвечать на вопросы по темам дисциплины.

Важно добиться понимания изучаемого материала, а не механического его запоминания. При затруднении изучения отдельных тем, вопросов, следует обращаться за консультациями к преподавателю.

Возможен промежуточный контроль знаний студентов в виде решения задач в соответствии с тематикой занятий.

**ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ)**

<b>по направлению:</b>	Прикладные математика и физика
<b>профиль подготовки:</b>	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра физики высокотемпературных процессов
<b>курс:</b>	<u>4</u>
<b>квалификация:</b>	бакалавр
Семестр, формы промежуточной аттестации: 7 (осенний) - Дифференцированный зачет	
<b>Разработчик:</b>	А.В. Олейниченко, канд. физ.-мат. наук

## 1. Компетенции, формируемые в процессе изучения дисциплины

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач	УК-1.1 Анализирует задачу, выделяя этапы ее решения, действия по решению задачи
	УК-1.4 Грамотно, логично, аргументированно формирует собственные суждения и оценки
	УК-1.2 Находит, критически анализирует и выбирает информацию, необходимую для решения поставленной задачи
ПК-1 Способен планировать и проводить научные эксперименты (в избранной предметной области) и (или) теоретические (аналитические и имитационные) исследования	ПК-1.1 Владеет фундаментальными понятиями, законами и теориями современной физики

## 2. Показатели оценивания компетенций

В результате изучения дисциплины «Введение в методы расчетов электронной структуры молекулярных и твердотельных систем» обучающийся должен:

### знать:

- теоретические основания различных методов численного моделирования электронных состояний молекул и твёрдого тела: метода Хартри-Фока, функционала плотности, многоконфигурационного метода самосогласованного поля, многочастичной теории возмущений второго порядка, в том числе, в вариантах для твёрдого тела, учитывающих периодические граничные условия;
- область применимости, достоинства и недостатки перечисленных методов, область применимости и ограничения основных применяющихся в практике квантовохимических расчетов функционалов электронной плотности;
- принципы устройства и область применимости наиболее часто используемых в практических приложениях базисных наборов атомных гауссовых функций.

### уметь:

- реализовывать упомянутые выше методы расчета с использованием существующих пакетов для квантовохимического моделирования;
- подбирать подходящий метод моделирования электронной структуры конкретного вещества в кристаллическом состоянии или молекулы, оценивать точность проведенного расчёта;
- находить теоретически или путем тестов оптимальные параметры моделирования;
- правильно интерпретировать результаты расчетов и находить искомые физические свойства моделируемого материала или химического вещества. материала.

### владеть:

- практическими навыками использования упомянутых выше методов моделирования электронной структуры вещества;
- теоретическим аппаратом, позволяющим при необходимости вносить коррективы в изученные методы под конкретную задачу.

## 3. Перечень типовых (примерных) вопросов, заданий, тем для подготовки к текущему контролю

С целью контроля освоения обучающимися учебного материала проводится устный опрос в начале занятия по теме прошлой лекции или в конце занятия по пройденной теме.

## 4. Перечень типовых (примерных) вопросов и тем для проведения промежуточной аттестации обучающихся

Вопросы к дифференцированному зачету:



1. Рассчитать потенциальную кривую двухатомной молекулы методом Хартри-Фока или функционала плотности и вычислить основные спектроскопические постоянные молекулы
2. Рассчитать равновесную геометрию небольшой молекулы методом Хартри-Фока или функционала плотности
3. Рассчитать потенциальные кривые димера инертного газа методами Хартри-Фока и MP2 (теория возмущений второго порядка); по асимптотическому поведению полученной кривой определить параметры ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомов
4. Рассчитать потенциал ионизации или энтальпию сгорания/образования небольшой молекулы, провести сравнение с доступными экспериментальными данными, взятыми из баз данных NIST или ИВТАН
5. Рассчитать зонную структуру и ширину запрещенной зоны кристалла методом функционала плотности
6. Рассчитать параметры элементарной ячейки кристалла методом функционала плотности
7. Подобрать оптимальное разбиение первой зоны Бриллюэна и параметры базиса плоских волн для расчета структуры заданного кристалла методом функционала плотности
8. Рассчитать частоты гармонических колебаний двухатомной или небольшой многоатомной молекулы методом функционала плотности, визуализировать теоретически предсказанный колебательный спектр молекулы с помощью программы ChemCraft
9. Рассчитать функцию электронной плотности небольшой молекулы, визуализировать её с помощью программы ChemCraft
10. Оценить энтальпию образования ионного кристаллического вещества на основании расчетов кристалла и составляющих его ионов методом функционала плотности

#### Критерии оценивания

Оценка отлично 10 баллов - выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины, проявляющему интерес к данной предметной области, продемонстрировавшему умение уверенно и творчески применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений.

Оценка отлично 9 баллов - выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений.

Оценка отлично 8 баллов - выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, правильное обоснование принятых решений, с некоторыми недочетами.

Оценка хорошо 7 баллов - выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но недостаточно грамотно обосновывает полученные результаты.

Оценка хорошо 6 баллов - выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач некоторые неточности.

Оценка хорошо 5 баллов - выставляется студенту, если он в основном знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач достаточно большое количество неточностей.

Оценка удовлетворительно 4 балла - выставляется студенту, показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний, недостаточно правильные формулировки базовых понятий, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, но при этом он освоил основные разделы учебной программы, необходимые для дальнейшего обучения, и может применять полученные знания по образцу в стандартной ситуации.

Оценка удовлетворительно 3 балла - выставляется студенту, показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний, допускающему ошибки в формулировках базовых понятий, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, слабо владеет основными разделами учебной программы, необходимыми для дальнейшего обучения и с трудом применяет полученные знания даже в стандартной ситуации.

Оценка неудовлетворительно 2 балла - выставляется студенту, который не знает большей части основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубые ошибки в формулировках основных принципов и не умеет использовать полученные знания при решении типовых задач.

Оценка неудовлетворительно 1 балл - выставляется студенту, который не знает основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубейшие ошибки в формулировках базовых понятий дисциплины и вообще не имеет навыков решения типовых практических задач.

## **5. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности**

Прием дифференцированного зачета проводится в конце семестра по вопросам. При подготовке к ответу предоставляется 90 минут на подготовку. По результатам подготовки студент демонстрирует преподавателю на персональном компьютере решенную задачу (вопрос) билета и разъясняет ход ее решения.