

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

УТВЕРЖДЕНО
Проректор по учебной работе

А.А. Воронов

	Рабочая программа дисциплины (модуля)
по дисциплине:	Квантовая химия
по направлению:	Прикладные математика и физика
профиль подготовки:	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра физической химии
курс:	4
квалификация:	бакалавр

Семестры, формы промежуточной аттестации:

7 (осенний) - Дифференцированный зачет

8 (весенний) - Дифференцированный зачет

Аудиторных часов: 60 всего, в том числе:

лекции: 60 час.

семинары: 0 час.

лабораторные занятия: 0 час.

Самостоятельная работа: 120 час.

Всего часов: 180, всего зач. ед.: 4

Программу составил: А.В. Митин, д-р физ.-мат. наук

Программа обсуждена на заседании кафедры физической химии 29.08.2024

Аннотация

Курс нацелен на ознакомление студентов с основами современного метода описания молекулярных систем, состоящих из многих частиц квантово-механическими методами. К молекулярным системам многих частиц относятся атомы, молекулы, включая био-молекулы. Квантово-механические методы позволяют на атомистическом уровне описывать как сами системы и их взаимодействие между собой, так и взаимодействие с электромагнитным излучением, необходимым для описания оптических явлений в молекулярных системах многих частиц. Это открывает возможность исследования физико-химических свойств молекулярных систем, химических реакций и спектров молекул теоретическими методами, основанными на решении квантово-механических уравнений.

1. Цели и задачи

Цель дисциплины

- ознакомление студентов с современными подходами к описанию молекулярных систем, состоящих из многих частиц, квантово-механическими методами, включая упрощенное рассмотрение в случаях, когда последние трудно применимы. К молекулярным системам многих частиц можно отнести разнообразные объекты. Это атомы, молекулы, включая био-молекулы, нано-кластеры и нано-структуры. При этом, описание таких структур на атомистическом уровне включает как описание собственно структур, так и описание взаимодействия между ними, например, взаимодействия молекулярных структур с поверхностью. Как правило молекулярные системы многих частиц будут рассматриваться как системы, находящиеся в стационарных состояниях, а динамическому описанию будет уделена небольшая часть курса.

Задачи дисциплины

- научить студентов, исходя из микроскопической модели строения вещества, пользуясь квантово-механическими методами, рассчитывать физико-химические свойства молекулярных систем, например, энергетические характеристики, спектроскопические, термодинамические, электростатический потенциал и другие.

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-1.3 Рассматривает различные варианты решения задачи, оценивает их преимущества и недостатки
ОПК-1 Способен применять фундаментальные знания, полученные в области физико-математических и (или) естественных наук, и использовать их в профессиональной деятельности	ОПК-1.2 Способен строить математические модели, производить количественные расчеты и оценки
	ОПК-1.3 Способен определять границы применимости полученных результатов
	ОПК-1.1 Способен анализировать поставленную задачу, намечать пути ее решения
ОПК-2 Способен использовать современные информационные технологии и программные средства при решении задач профессиональной деятельности, соблюдая требования информационной безопасности	ОПК-2.2 Знает и умеет применять численные математические методы и прикладное программное обеспечение для решения научных задач в профессиональной области
ПК-1 Способен планировать и проводить научные эксперименты (в избранной предметной области) и (или) теоретические (аналитические и имитационные) исследования	ПК-1.4 Умеет строить математические модели для описания и исследования процессов и явлений в соответствующих научных областях
	ПК-1.3 Владеет культурой постановки научной задачи и моделирования естественнонаучных объектов и систем

3. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю)

В результате освоения дисциплины обучающиеся должны знать:

- приближения позволяющие разделять ядерные и электронные переменные в уравнение Шрёдингера, область их применимости, колебания и вращения систем многих частиц;
- представление многоэлектронных антисимметричных волновых функции рядами по детерминантам Слэтера, функционал энергии многоэлектронной системы;
- вариационный принцип в нерелятивистской квантовой механике, уравнение Хартри-Фока, Хартри и метод самосогласованного поля, принцип заполнения орбиталей электронами, теорему Купманса;
- классификацию электронных состояний молекулярных систем, и их электронных оболочек, корреляционные свойства полной волновой функции и орбиталей;
- правила Слэтера вычисления матричных элементов между детерминантами, теорему Бриллюэна;
- многоконфигурационные волновые функции, натуральные орбитали, определение корреляционной энергии, описание Фермиевской дырки, статическую и динамическую корреляцию;
- метод конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационный метод самосогласованного поля, теорию возмущений Мёллера-Плессета;
- теорию функционала плотности, теорему и вариационный принцип Хохэнберга-Кона, уравнение Кона-Шама, приближение локальной плотности и известные функционалы;
- одно- и двухэлектронную функцию плотности, представление функционала энергии через функции плотности, анализ заселённости молекулярных орбиталей;
- приближение линейной комбинации атомных орбиталей, включая полноту наборов базисных функций и сходимость к точным решениям;
- типы базисных функций для неэмпирических расчётов, их классификацию, наборы атомных базисных функций часто используемые в неэмпирических расчётах, базисную суперпозиционную ошибку и методы её коррекции;
- метод псевдопотенциала, теорему Гельмана-Феймана, теорему вириала;
- вычислительную сложность неэмпирических методов, теорию ССП итераций и методы ускорения их сходимости;
- методы оптимизации геометрии молекулярных систем;
- вычисление собственных значений матриц степенным методом, методом обратных итераций со сдвигом, методом итераций с отношением Релея, методом ортогонального проектирования, методами подпространства Крылова.

уметь:

- оценивать возможность применения адиабатического приближения и приближения Борна-Оппенгеймера при описании многоэлектронных систем;
- оценивать возможности теоретического исследования многоэлектронных систем различными квантовомеханическими и полуэмпирическими методами;
- оценивать необходимость применения многоконфигурационных волновых функций для описания многоэлектронных систем;
- использовать теорему Купманса для оценки потенциалов ионизации многоэлектронных систем.

владеть:

- основными методами теории электронной структуры систем многих частиц – методом Хартри-Фока, методами теории функционала плотности, методом конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационным методом самосогласованного поля, методами теории возмущений;
- методами молекулярной динамики описывающие динамику поведения систем многих частиц.

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	Основные положения квантово-механического описания молекулярных систем многих частиц	8			16
2	Описание многоэлектронных систем в рамках метода Хартри-Фока	22			44
3	Описание многоэлектронных систем в рамках метода Хартри-Фока	6			12
4	Описание многоэлектронных систем корреляционными методами	14			28
5	Другие приближения и методы, необходимые для описания многоэлектронных систем	10			20
Итого часов		60			120
Подготовка к экзамену		0 час.			
Общая трудоёмкость		180 час., 4 зач.ед.			

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

Семестр: 7 (Осенний)

1. Основные положения квантово-механического описания молекулярных систем многих частиц

Введение в предмет. Адиабатическое приближение, приближение Борна-Оппенгеймера и их области применимости. Выход за рамки адиабатического приближения. Антисимметричные волновые функции. Электронное волновое уравнение. Уравнение невзаимодействующих электронов. Многоэлектронные волновые функции. Одноэлектронные волновые функции. Функционал энергии многоэлектронной системы. Функционал энергии многоэлектронной системы с однодетерминантной волновой функцией. Матричные элементы одно- и двух-электронных операторов. Вариационный принцип в квантовой механике. Метод неопределённых множителей Лагранжа.

2. Описание многоэлектронных систем в рамках метода Хартри-Фока

Уравнение Хартри-Фока и Хартри. Метод самосогласованного поля. Принцип заполнения орбиталей электронами (aufbauprinzip). Теорема Купманса. Классификация молекулярных орбиталей. Электронные состояния молекул. Электронные оболочки атомов и молекул. Одно-детерминантная волновая функция систем для состояний с замкнутыми оболочками (синглетные состояния). Уравнение Хартри-Фока для состояний с замкнутыми оболочками. Спиновые волновые функции. Построение многочастичных (многоэлектронных) спиновых функций. Колебания и вращения многоатомных и двухатомных молекул. Корреляционные свойства полной молекулярной волновой функции. Корреляционные свойства молекулярных орбиталей и орбитальных энергий. Порядок связи. Локализованные молекулярные орбитали и принципы их локализации. Молекулярные состояния с открытой оболочкой. Молекулярные волновые функции состояний с открытой оболочкой. Правила Гунда. Неограниченный метод Хартри-Фока. Приближённое описание состояний с открытой оболочкой волновыми функциями неограниченного метода Хартри-Фока. Описание состояний с открытой оболочкой волновыми функциями ограниченного метода Хартри-Фока. Ограниченный метод Хартри-Фока использующий два оператора Фока.

Семестр: 8 (Весенний)

3. Описание многоэлектронных систем в рамках метода Хартри-Фока

Описание состояний с открытой оболочкой волновыми функциями ограниченного метода Хартри-Фока. Ограниченный метод Хартри-Фока использующий два оператора Фока. Ограниченный метод Хартри-Фока использующий один оператор Фока (метод связывающих операторов). Приближение линейной комбинации атомных орбиталей. Метод Хартри-Фока для замкнутой оболочки в приближении ЛКАО. Неограниченный метод Хартри-Фока для открытой оболочки в приближении ЛКАО.

4. Описание многоэлектронных систем корреляционными методами

Электронные функции плотности. Одноэлектронная и двухэлектронная функция плотности. Бесспиновые одно- и двухэлектронные функции плотности. Средние значения операторов и электронные функции плотности. Представление функционала энергии через одно- и двухэлектронные функции плотности. Электронные функции плотности для однодетерминантной волновой функции и однодетерминантной волновой функции для состояний с замкнутыми оболочками. Виртуальные орбитали в методе Хартри-Фока и их физический смысл. Правила Слэтера вычисления матричных элементов между детерминантными волновыми функциями. Синглетное и триплетное состояния в приближении замороженных орбиталей. Метод конфигурационного взаимодействия. Многоконфигурационные (многодетерминантные) волновые функции и размерность конфигурационного пространства. Теорема Бриллюэна. Натуральные орбитали. Анализ заселённости молекулярных орбиталей. Корреляционная энергия. Фермиевская дырка. Многоконфигурационные методы. Многоконфигурационные (многодетерминантные) волновые функции и размерность конфигурационного пространства. Статическая и динамическая корреляции. Теория возмущений Релея-Шрёдингера. Теория возмущений Бриллюэна-Вигнера. Теория возмущений Мёллера-Плессета.

5. Другие приближения и методы, необходимые для описания многоэлектронных систем

Приближение ЛКАО. Типы базисных функций для неэмпирических (ab initio) расчётов. Базисные функции гауссова типа для неэмпирических расчётов атомов и молекул. Сгруппированные наборы базисных функций. Построение наборов базисных функций. Базисные функции для неэмпирических (ab initio) расчётов. Классификация наборов базисных функций. Поляризационные, диффузные и присоединённые функции. Примеры наборов базисных функций разных типов. Атомные базисные функции часто используемые в расчётах. Базисная суперпозиционная ошибка. Метод конфигурационного взаимодействия. Преобразование двухэлектронных интегралов из базиса АО в базис МО. Многоконфигурационный метод самосогласованного поля. Вычислительная сложность неэмпирических методов. Теорема Гельмана-Феймана. Теорема вириала. Полуэмпирические методы. Оптимизация геометрии молекул. Теория ССП итераций. Модель Томаса-Ферми. Теория функционала плотности. Теорема Hohenberg-Kohn. Вариационный принцип Хохенберга-Кона. Уравнение Kohn-Sham. Приближение локальной плотности (LDA приближение). Известные функционалы. Неэмпирические композитные методы. Теоретическая термодинамика. Точность и надёжность квантово-химических методов. Методы молекулярной механики. Методы молекулярной динамики.

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

учебная аудитория, оснащенная компьютером и мультимедийным оборудованием (проектор, звуковая система).

6. Перечень рекомендуемой литературы

Основная литература

Литература выдается на кафедре:

1. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев - Ростов/Д. Феникс, 1997

Дополнительная литература

Литература выдается на кафедре:

1. Строение молекул и квантовая химия : учеб. пособие для вузов / А. И. Дементьев, С. О. Адамсон ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Моск. физ.-техн. ин-т (гос. ун-т) .— М. : Изд-во МФТИ, 2008 .— 252 с.

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)

1. Электронная библиотека МФТИ - <https://lib.mipt.ru/>
2. Научная библиотека - <http://www.sci-lib.com/>
3. Библиотека по естественным наукам РАН - <http://benran.ru>

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

Для успешного освоения курса, помимо посещения лекций, от студентов требуется дополнительная самостоятельная работа в значительном объёме. Это время отводится на самостоятельное изучение материала по основной и дополнительной литературе. Самостоятельные занятия включают в себя также проработку материала лекций, изучение дополнительных разделов курса, предназначенных для самостоятельного изучения и подготовку к зачёту. Целью самостоятельной работы является понимание изучаемого материала. При затруднении изучения отдельных тем, следует обращаться к лектору. Контроль самостоятельной работы студента осуществляется в индивидуальной форме, в виде консультаций. Посещение лекций и дополнительная самостоятельная работа являются залогом успешного освоения курса.

ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ)

по направлению:	Прикладные математика и физика
профиль подготовки:	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра физической химии
курс:	<u>4</u>
квалификация:	бакалавр
Семестры, формы промежуточной аттестации:	
7 (осенний) - Дифференцированный зачет	
8 (весенний) - Дифференцированный зачет	
Разработчик:	А.В. Митин, д-р 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-1.3 Рассматривает различные варианты решения задачи, оценивает их преимущества и недостатки
ОПК-1 Способен применять фундаментальные знания, полученные в области физико-математических и (или) естественных наук, и использовать их в профессиональной деятельности	ОПК-1.2 Способен строить математические модели, производить количественные расчеты и оценки
	ОПК-1.3 Способен определять границы применимости полученных результатов
	ОПК-1.1 Способен анализировать поставленную задачу, намечать пути ее решения
ОПК-2 Способен использовать современные информационные технологии и программные средства при решении задач профессиональной деятельности, соблюдая требования информационной безопасности	ОПК-2.2 Знает и умеет применять численные математические методы и прикладное программное обеспечение для решения научных задач в профессиональной области
ПК-1 Способен планировать и проводить научные эксперименты (в избранной предметной области) и (или) теоретические (аналитические и имитационные) исследования	ПК-1.4 Умеет строить математические модели для описания и исследования процессов и явлений в соответствующих научных областях
	ПК-1.3 Владеет культурой постановки научной задачи и моделирования естественнонаучных объектов и систем

2. Показатели оценивания компетенций

В результате изучения дисциплины «Квантовая химия» обучающийся должен:

знать:

- приближения позволяющие разделять ядерные и электронные переменные в уравнение Шрёдингера, область их применимости, колебания и вращения систем многих частиц;
- представление многоэлектронных антисимметричных волновых функции рядами по детерминантам Слэтера, функционал энергии многоэлектронной системы;
- вариационный принцип в нерелятивистской квантовой механике, уравнение Хартри-Фока, Хартри и метод самосогласованного поля, принцип заполнения орбиталей электронами, теорему Купманса;
- классификацию электронных состояний молекулярных систем, и их электронных оболочек, корреляционные свойства полной волновой функции и орбиталей;
- правила Слэтера вычисления матричных элементов между детерминантами, теорему Бриллюэна;
- многоконфигурационные волновые функции, натуральные орбитали, определение корреляционной энергии, описание Фермиевской дырки, статическую и динамическую корреляцию;
- метод конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационный метод самосогласованного поля, теорию возмущений Мёллера-Плессета;
- теорию функционала плотности, теорему и вариационный принцип Хохэнберга-Кона, уравнение Кона-Шама, приближение локальной плотности и известные функционалы;
- одно- и двухэлектронную функцию плотности, представление функционала энергии через функции плотности, анализ заселённости молекулярных орбиталей;
- приближение линейной комбинации атомных орбиталей, включая полноту наборов базисных функций и сходимости к точным решениям;
- типы базисных функций для неэмпирических расчётов, их классификацию, наборы атомных базисных функций часто используемые в неэмпирических расчётах, базисную суперпозиционную ошибку и методы её коррекции;
- метод псевдопотенциала, теорему Гельмана-Феймана, теорему вириала;
- вычислительную сложность неэмпирических методов, теорию ССП итераций и методы ускорения их сходимости;
- методы оптимизации геометрии молекулярных систем;
- вычисление собственных значений матриц степенным методом, методом обратных итераций со сдвигом, методом итераций с отношением Релея, методом ортогонального проектирования, методами подпространства Крылова.

уметь:

- оценивать возможность применения адиабатического приближения и приближения Борна-Оппенгеймера при описании многоэлектронных систем;
- оценивать возможности теоретического исследования многоэлектронных систем различными квантовомеханическими и полуэмпирическими методами;
- оценивать необходимость применения многоконфигурационных волновых функций для описания многоэлектронных систем;
- использовать теорему Купманса для оценки потенциалов ионизации многоэлектронных систем.

владеть:

- основными методами теории электронной структуры систем многих частиц – методом Хартри-Фока, методами теории функционала плотности, методом конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационным методом самосогласованного поля, методами теории возмущений;
- методами молекулярной динамики описывающие динамику поведения систем многих частиц.

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

В целях текущего контроля успеваемости предусмотрен краткий опрос по темам предыдущих занятий по теме прошлой лекции или в конце занятия по пройденной теме.

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

Примерный перечень вопросов для сдачи дифференцированного зачета в 7 семестре:

1. Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера. Условие применимости адиабатического приближения и приближения Борна-Оппенгеймера.

2. Многоэлектронные антисимметричные волновые функции. Одноэлектронные волновые функции.
3. Матричные элементы одно- и двух-электронных операторов с однодетерминантной волновой функцией. Функционал энергии многоэлектронной системы с однодетерминантной волновой функцией.
4. Вариационный принцип в нерелятивистской квантовой механике. Метод неопределённых множителей Лагранжа.
5. Уравнение Хартри-Фока и Хартри. Метод самосогласованного поля.
6. Уравнение Хартри-Фока для состояний с замкнутыми оболочками.
7. Теорема Купманса.
8. Неограниченный метод Хартри-Фока.
9. Правила Слэтера вычисления матричных элементов между детерминантными волновыми функциями.
10. Теорема Бриллюэна.

Примерный перечень вопросов для сдачи дифференцированного зачета в 8 семестре:

1. Метод конфигурационного взаимодействия и его вычислительная схема.
2. Преобразование двухэлектронных интегралов из базиса АО в базис МО.
3. Теория возмущений Мёллера-Плессета.
4. Теория функционала плотности. Теорема Хохэнберга-Кона.
5. Уравнение Кона-Шама.
6. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).
7. Метод Хартри-Фока для состояний с замкнутой оболочкой в приближении ЛКАО.
8. Неограниченный метод Хартри-Фока в приближении ЛКАО.
9. Теорема Гельмана-Феймана.
10. Теорема вириала.
11. Теория ССП итераций.

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

При проведении дифференцированных зачетов обучающемуся предоставляется не менее 40 минут на подготовку. Опрос не должен превышать одного астрономического часа. По завершении отведенного на опрос времени, экзаменатор должен выставить обучающемуся оценку в соответствии с вышеприведенными критериями.