

**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**

	Рабочая программа дисциплины (модуля)
по дисциплине:	Методы теории многочастичных систем в современной квантовой химии
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 физики высокотемпературных процессов
курс:	1
квалификация:	магистр

Семестр, формы промежуточной аттестации: 2 (весенний) - Экзамен

Аудиторных часов: 45 всего, в том числе:

лекции: 30 час.

семинары: 0 час.

лабораторные занятия: 15 час.

Самостоятельная работа: 60 час.

Подготовка к экзамену: 30 час.

Всего часов: 135, всего зач. ед.: 3

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 проводить неэмпирическое моделирование структуры молекул в электронных состояниях, волновые функции которых являются существенно многоконфигурационными, а также самостоятельно получать рабочие уравнения основных современных методов квантовой химии, оценивать вычислительную сложность реализующих их алгоритмов, понимать возможности и границы применимости обсуждаемых в курсе моделей электронной структуры, а также правильно интерпретировать результаты расчетов с их применением.

В результате освоения курса обучающиеся овладеют различными методами расчета электронных волновых функций молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, базирующимися на представлении в виде разложения по базису детерминантов Слейтера, ознакомятся с областью применимости каждого метода, получат навыки работы с формализмами эффективных операторов, вторичного квантования и диаграммной техникой для вывода рабочих уравнений методов теории многоэлектронных систем.

1. Цели и задачи

Цель дисциплины

- по результатам курса обучающиеся должны уметь самостоятельно проводить неэмпирическое моделирование структуры молекул в электронных состояниях, волновые функции которых являются существенно многоконфигурационными. Обучающиеся должны уметь получать рабочие уравнения основных современных методов квантовой химии, оценивать вычислительную сложность реализующих их алгоритмов, понимать возможности и границы применимости обсуждаемых в курсе моделей электронной структуры, а также правильно интерпретировать результаты расчетов с их применением.

Задачи дисциплины

- ознакомление обучающихся с различными методами расчета электронных волновых функций молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, базирующимися на представлении в виде разложения по базису детерминантов Слейтера. Выработка понимания преимуществ, недостатков и области применимости каждого метода. Выработка навыков работы с формализмами эффективных операторов, вторичного квантования и диаграммной техникой для вывода рабочих уравнений методов теории многоэлектронных систем.

2. Перечень формируемых компетенций

Освоение дисциплины направлено на формирование следующих компетенций:

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	УК-1.1 Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
ПК-1 Способен ставить, формализовывать и решать задачи, в том числе разрабатывать и исследовать математические модели изучаемых явлений и процессов, системно анализировать научные проблемы, получать новые научные результаты	ПК-1.1 Способен находить, анализировать и обобщать информацию об актуальных результатах исследований в рамках тематической области своей профессиональной деятельности
	ПК-1.2 Способен выдвигать гипотезы, строить математические модели для описания изучаемых явлений и процессов, оценивать качество разработанной модели
	ПК-1.3 Способен применять теоретические и (или) экспериментальные методы исследований к конкретной научной задаче и интерпретировать полученные результаты
ПК-3 Способен профессионально работать с	ПК-3.1 Понимает принципы работы используемого оборудования (специализированных пакетов прикладных программ)

исследовательским и испытательным оборудованием (приборами и установками, специализированными пакетами прикладных программ) в избранной предметной области	ПК-3.2 Способен проводить эксперимент (моделирование) с использованием исследовательского оборудования (пакетов прикладных программ)
	ПК-3.3 Способен оценивать точность полученных экспериментальных (численных) результатов

3. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю)

В результате освоения дисциплины обучающиеся должны

знать:

- теоретические основания различных методов расчета электронных волновых функций молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, базирующихся на представлении в виде разложения по базису детерминантов Слейтера, как в вариантах для одномерного модельного пространства (многочастичная теория возмущений MP2, методы конфигурационного взаимодействия, метод связанных кластеров), так и вариантах для многомерного модельного пространства (многоконфигурационный метод самосогласованного поля, многочастичная теория возмущений, многоссылочный метод конфигурационного взаимодействия MR-CI);
- основы формализма вторичного квантования и диаграммной техники;
- основы формализма квантовомеханических эффективных операторов;
- приёмы, позволяющие получить рабочие уравнения для многочастичных методов практически любой сложности.

уметь:

- получать рабочие уравнения всех вышеупомянутых методов расчета электронной структуры;
- находить теоретически или путем тестов оптимальные параметры моделирования, определять размерности оптимальных для конкретной задачи активных пространств в случае использования методов, ориентированных на многомерные модельные пространства;
- правильно интерпретировать результаты расчетов и находить искомые свойства моделируемой молекулярной.

владеть:

- практическими навыками использования формализма вторичного квантования и диаграммной техники для получения рабочих уравнений всех упомянутых выше методов;
- практическими навыками расчета электронных состояний молекул (в т.ч. возбужденных) в широком диапазоне параметров ядерной геометрии;
- 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	Основные методы учёта динамической корреляции электронов для одномерного модельного пространства	8		4	12
2	Многомерные модельные пространства и многоконфигурационные вариационные методы	6		3	12
3	Формализм вторичного квантования и диаграммная техника	8		4	12
4	Формализм эффективных операторов	4		2	12

5	Метод связанных кластеров	4		2	12
Итого часов		30		15	60
Подготовка к экзамену		30 час.			
Общая трудоёмкость		135 час., 3 зач.ед.			

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

Семестр: 2 (Весенний)

1. Основные методы учёта динамической корреляции электронов для одномерного модельного пространства

Гамильтониан многоэлектронной системы. Электронное уравнение Шредингера. Базовые подходы к решению электронного уравнения Шредингера: вариационный принцип и теория возмущений. Детерминанты Слейтера. Правила Слейтера для вычисления матричных элементов. Метод Хартри-Фока, его достоинства и недостатки. Электронная корреляция.

Многочастичная теория возмущений Меллера-Плессе для одномерного модельного пространства. Выбор невозмущенного гамильтониана и формула для поправки к энергии второго порядка (MP2). Преобразование молекулярных интегралов от базиса атомных орбиталей к базису молекулярных спин-орбиталей. Спин-ограниченная версия метода MP2. Область применимости метода MP2, достоинства и недостатки. Поправки к энергии более высоких порядков.

Метод конфигурационного взаимодействия для одномерного модельного пространства. Модели DCI и CISD. Размерная согласованность. Модельная задача про энергию корреляции и диссоциацию пары молекул водорода в модели DCI. Поправка Дэвидсона.

Применение программы Ogса для расчета потенциальных кривых небольших молекул методами MP2 и CISD. Демонстрация области применимости этих методов.

2. Многомерные модельные пространства и многоконфигурационные вариационные методы

Многоконфигурационный метод самосогласованного поля (MCSCF). Активное пространство орбиталей. Версия метода для полного активного пространства (CASSCF). Рабочие уравнения метода, подходы к оптимизации орбиталей и коэффициентов разложения многоэлектронной волновой функции по детерминантам. Область применимости метода CASSCF, его достоинства и недостатки. Понятие о методе RASSCF.

Многомерные модельные пространства. Метод конфигурационного взаимодействия для многомерных модельных пространств (MR-CI). Расчёт возбуждённых состояний молекул и их свойств методом MR-CI. Проблемы метода MR-CI.

Практическое занятие. Расчет потенциальных кривых низколежащих электронных состояний двухатомной молекулы методами CASSCF и MR-CI в программе Ogса. Симметрия электронных состояний атома и двухатомной молекулы.

3. Формализм вторичного квантования и диаграммная техника

Формализм вторичного квантования. Операторы рождения и уничтожения, их коммутационные соотношения. Нормальное упорядочение и свёртка операторов вторичного квантования. Теорема Вика. Квантовомеханические операторы в представлении вторичного квантования.

Физический вакуум. Перенормировка. Операторы рождения и уничтожения квазичастиц. Диаграммная техника для представления вторично-квантованных операторов. Диаграммное представление гамильтониана.

Теорема Вика и нормально-упорядоченное произведение квантовомеханических операторов в представлении вторичного квантования. Использование диаграммной техники для вычисления сверток операторов. Диаграммы Гугенгольца-Брандова.

Вывод выражений для матричных элементов многоэлектронного гамильтониана с помощью вторичного квантования и диаграммной техники.

4. Формализм эффективных операторов

Формализм квантовомеханических эффективных операторов. Модельное пространство, проектор на модельное пространство. Волновые операторы. Эффективный гамильтониан. Эффективные гамильтонианы Блоха и де Клуазо. Уравнение Блоха. Эффективные операторы свойств.

Формальная теория возмущений для эффективных операторов. Уравнение Линдгрена. Частный случай одномерного модельного пространства. Диаграммное представление рядов теории возмущений. Размерная согласованность энергий в теории возмущений.

5. Метод связанных кластеров

Экспоненциальная форма волнового оператора. Теорема Фридрикса о связанных диаграммах. Метод связанных кластеров для одномерного модельного пространства.

Вывод рабочих уравнений метода связанных кластеров и формулы для энергии в модели CCD. Вычислительная сложность метода связанных кластеров. Формула для энергии корреляции в модели CCSD, общая структура рабочих уравнений метода CCSD. Пертурбативная оценка вкладов амплитуд трехкратных возбуждений в рамках модели CCSD(T). Достоинства и недостатки метода связанных кластеров.

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 базовой кафедре:

1. Зайцевский, А. В. Методы теории многочастичных систем в квантовой химии. / А. В. Зайцевский. – Методическое пособие. М., химфак МГУ, 1993. – 121 с.
2. Зайцевский, А. В. Эффективные операторы в теории строения эффективных оболочек молекул. 2004.
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 с.

Дополнительная литература

Литература выдается на базовой кафедре:

1. Bartlett, R. J., Musiał, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. Rev. Mod. Phys. 79, 291 (2007).
2. Carsky, P., Paldus, J., Pittner, J. (Eds). Recent Progress in Coupled Cluster Methods. Theory and Applications. Springer, 2010.
3. Crawford, T. D., Schaefer III, H. F. An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists. In: Reviews in Computational Chemistry, Ed. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd. Wiley, 2000.
4. Durand, P., Malrieu, J. P. Effective Hamiltonians and pseudo-operators as tools for rigorous modelling. In: Ab initio methods in quantum chemistry. V. I. Ed. K. P. Lawley. Wiley, PP. 321-412 (1987).
5. Helgaker, T., Jorgensen, P., Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory / T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen. – John Wiley & Sons Ltd, 2000. – 938 p.

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

LAMMPS Documentation (<https://docs.lammps.org/Manual.html>)

Научная электронная библиотека РФФИ www.elibrary.ru

Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>

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 Power Point, Adobe Reader, Anaconda Python distribution, LAMMPS, OVITO.

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 дисциплины, 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)

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 физики высокотемпературных процессов
курс:	<u>1</u>
квалификация:	магистр
Семестр, формы промежуточной аттестации: 2 (весенний) - Экзамен	
Разработчик:	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 критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	УК-1.1 Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
ПК-1 Способен ставить, формализовывать и решать задачи, в том числе разрабатывать и исследовать математические модели изучаемых явлений и процессов, системно анализировать научные проблемы, получать новые научные результаты	ПК-1.1 Способен находить, анализировать и обобщать информацию об актуальных результатах исследований в рамках тематической области своей профессиональной деятельности
	ПК-1.2 Способен выдвигать гипотезы, строить математические модели для описания изучаемых явлений и процессов, оценивать качество разработанной модели
	ПК-1.3 Способен применять теоретические и (или) экспериментальные методы исследований к конкретной научной задаче и интерпретировать полученные результаты
ПК-3 Способен профессионально работать с исследовательским и испытательным оборудованием (приборами и установками, специализированными пакетами прикладных программ) в избранной предметной области	ПК-3.1 Понимает принципы работы используемого оборудования (специализированных пакетов прикладных программ)
	ПК-3.2 Способен проводить эксперимент (моделирование) с использованием исследовательского оборудования (пакетов прикладных программ)
	ПК-3.3 Способен оценивать точность полученных экспериментальных (численных) результатов

2. Показатели оценивания компетенций

В результате изучения дисциплины «Методы теории многочастичных систем в современной квантовой химии» обучающийся должен:

знать:

- теоретические основания различных методов расчета электронных волновых функций молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, базирующихся на представлении в виде разложения по базису детерминантов Слейтера, как в вариантах для одномерного модельного пространства (многочастичная теория возмущений MP2, методы конфигурационного взаимодействия, метод связанных кластеров), так и вариантах для многомерного модельного пространства (многоконфигурационный метод самосогласованного поля, многочастичная теория возмущений, многоссылочный метод конфигурационного взаимодействия MR-CI);
- основы формализма вторичного квантования и диаграммной техники;
- основы формализма квантовомеханических эффективных операторов;
- приёмы, позволяющие получить рабочие уравнения для многочастичных методов практически любой сложности.

уметь:

- получать рабочие уравнения всех вышеупомянутых методов расчета электронной структуры;
- находить теоретически или путем тестов оптимальные параметры моделирования, определять размерности оптимальных для конкретной задачи активных пространств в случае использования методов, ориентированных на многомерные модельные пространства;
- правильно интерпретировать результаты расчетов и находить искомые свойства моделируемой молекулярной.

владеть:

- практическими навыками использования формализма вторичного квантования и диаграммной техники для получения рабочих уравнений всех упомянутых выше методов;
- практическими навыками расчета электронных состояний молекул (в т.ч. возбужденных) в широком диапазоне параметров ядерной геометрии;
- 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 прошлого занятия.

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

Вопросы к экзамену:

1. Рассчитать потенциальные кривые основного и нескольких низколежащих возбужденных состояний двухатомной молекулы в широком диапазоне межъядерных расстояний методами CASSCF и MR-CI.
2. Рассчитать спектроскопические постоянные основного и нескольких низколежащих возбужденных состояний двухатомной молекулы методами CASSCF и MR-CI; для основного состояния сравнить результаты с методами для одномерного модельного пространства: MP2, CISD, CCSD, CCSD(T).
3. Получить выражения для матричных элементов электронного гамильтониана в базисе детерминантов Слейтера, используя формализм вторичного квантования.
4. Получить выражения для матричных элементов электронного гамильтониана в базисе детерминантов Слейтера, используя технику диаграмм Гугенгольца-Брандова.
5. Получить выражение для поправки к энергии в третьем порядке теории возмущений (модельное пространство полагать одномерным).
6. Получить выражение для поправки к эффективному гамильтониану в третьем порядке теории возмущений (модельное пространство полагать многомерным).
7. С использованием диаграммной техники получить выражение для энергии в методе CCSD.
8. С использованием диаграммной техники получить амплитудные уравнения метода CCSD. Оценить асимптотическую вычислительную сложность метода.
9. С использованием диаграммной техники получить рабочие формулы для поправки к энергии в методах MP3 и MP4. Оценить асимптотическую вычислительную сложность метода.
10. Получить приближенную формулу для оценки среднего значения оператора одноэлектронного свойства в методах CCD и CCSD (с точностью до членов второго порядка по кластерному оператору).

Примеры экзаменационных билетов:

Пример 1.

1. Получить выражение для поправки к эффективному гамильтониану в третьем порядке теории возмущений (модельное пространство полагать многомерным).
2. Рассчитать потенциальные кривые основного и нескольких низколежащих возбужденных состояний двухатомной молекулы в широком диапазоне межъядерных расстояний методами CASSCF и MR-CI.

Пример 2.

1. Получить выражения для матричных элементов электронного гамильтониана в базисе детерминантов Слейтера, используя технику диаграмм Гугенгольца-Брандова.
2. С использованием диаграммной техники получить рабочие формулы для поправки к энергии в методах MP3 и MP4. Оценить асимптотическую вычислительную сложность метода.

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

Оценка за семестр выставляется по результатам устного экзамена. Экзамен проводится по билетам. В билете два вопроса. На подготовку у ответу дается не менее 60 минут.