

Selected Chapters in Quantum Chemistry

Exam topics

- Separating the center of mass in quantum mechanics for two-particles and in the case of many particles. Separating the nuclear and electronic degrees of freedom: the Born-Oppenheimer separation.
- Basic properties of the electronic wavefunction: nuclear-electron and electron-electron cusp, asymptotic behaviour.
- Variational principle, variational theorem, the linear variational problem. Eckart-theorem.
- Methods for approximating the energy from below. Derivation and properties of Weinstein's bound, Temple's bound and the inverse method.
- Hellmann-Feynman theorem. Virial theorem. Variational analysis on the example H_2^+ molecule ion, revealing the physical origin of covalent bond formation.
- The generalized eigenvalue equation, orthogonalization methods – I. Löwdin's symmetric orthogonalization scheme and the stationary property thereof.
- The generalized eigenvalue equation, orthogonalization methods – II. Reciprocal vectors for treating the overlap. Redundancy handling by Löwdin's canonical orthogonalization scheme.
- Perturbation theory (PT): Rayleigh-Schrödinger theory (nondegenerate and degenerate case) and Brillouin-Wigner theory. Wigner's $2n+1$ theorem. The notion of size-consistency. Size-consistency issues of the two PT formulations.
- The Hartree-Fock (HF) method – I. Determinant wavefunction, the antisymmetrizing operator. Evaluating overlap integral and operator matrix elements with determinant wavefunction. Unitary invariance of determinants.
- The Hartree-Fock (HF) method – II. Brillouin-theorem. Derivation of the unrestricted HF equations. Coulomb and exchange operators. Canonical form of the HF equations.
- The Hartree-Fock (HF) method – III. Relation of the total energy and orbital energies. Koopmans-theorem. Derivation of the HF equations in finite basis: the Roothan-Hall equations.

Reference:

1. I. Mayer: Simple Theorems, Proofs and Derivations in Quantum Chemistry, Kluwer Academic, 2003, New York

Válogatott fejezetek a kvantumkémiaiából

Vizsgatematika

- A tömegközéppont leválasztása a kvantummechanikában: kétrészecske és több részecske eset. A mag- és elektronkoordináták szétválasztása: Born-Oppenheimer szeparáció.
- Az elektronikus hullámfüggvény jellemzői: mag-elektron és elektron-elektron cusp-tulajdonság, és aszimptotikus viselkedés.
- Variációs elv, variációs tétel, a lineáris variációs feladat. Eckart-tétel.
- Az energia alsó közelítésének lehetőségei. Weinstein-korlát, Temple-korlát és inverz módszer származtatása és tulajdonságai.
- Hellmann-Feynman tétel. Viriál-tétel. Variációs analízis a kovalens kötés fizikai hátterének értelmezésére, a H_2^+ molekulaion példáján.
- Általánosított sajátértékegyenlet, ortogonalizációs eljárások – I. Löwdin-féle szimmetrikus ortogonalizáció és ennek stacionárius tulajdonsága.
- Általánosított sajátértékegyenlet, ortogonalizációs eljárások – II. Az átfedés kezelése reciprok vektorrendszer bevezetésével. Redundancia kezelése Löwdin-féle kanonikus ortogonalizációval.
- Perturbációszámítás (PT): Rayleigh-Schrödinger elmélet (nemdegenerált és degenerált eset) és Brillouin-Wigner elmélet. Wigner $2n+1$ tétele. Méretkonzisztencia fogalma és a két PT elmélet méretkonzisztencia tulajdonsága.
- Hartree-Fock (HF) módszer – I. Determináns hullámfüggvény, antiszimmetrizáló operátor. Átfedési integrál és mátrixelem-számítás determináns hullámfüggvénnyel. A determináns unitér invarianciája.
- Hartree-Fock (HF) módszer – II. Brillouin-tétel. A megszorítás nélküli Hartree-Fock egyenletek levezetése. Coulomb és kicserélődési operátor. Az egyenletek kanonikus alakja.
- Hartree-Fock (HF) módszer – III. A pályaenergiák és a teljes energia kapcsolata. Koopmans-tétel. A HF egyenletek származtatása véges bázisban.

Irodalom:

1. I. Mayer: Simple Theorems, Proofs and Derivations in Quantum Chemistry, Kluwer Academic, 2003, New York