

**Válogatott fejezetek a kvantumkémiaiából**  
**előadó: Szabados Ágnes**  
**heti 2 óra**

A tárgy alapvetően Mayer István korábban, azonos címen tartott PhD kurzusát viszi tovább. A tematika apróbb kiegészítéseket kap a tárgy előadójának változása nyomán.

Tematika:

- A mag- és elektronkoordináták szétválasztása a kvantummechanikában: Born-Oppenheimer szeparáció, az elektronikus hullámfüggvény jellemzői: cusp-tulajdonság és aszimptotikus viselkedés
- Variációs elv, variációs tétel, Hellmann-Feynman tétel, Eckart-egyenlőtlenség, viriál-tétel
- Lineáris variációs feladat, általánosított sajátértékegyenlet, ortogonalizációs módszerek: Löwdin-féle szimmetrikus és kanonikus ortogonalizáció, a redundancia kezelésének lehetőségei
- Perturbációszámítás (PT): Rayleigh-Schrödinger elmélet (nemdegenerált és degenerált eset) és Brillouin-Wigner elmélet, Wigner  $2n+1$  tétele
- A PT konvergenciája, méretkonzisztenciája, variációs perturbációszámítás – Hylleraas-funkcionál, az energia alsó becslésének lehetőségei
- Hartree-Fock (HF) módszer: determináns hullámfüggvény, a mátrixelem-számítás Slater és Löwdin-szabályai, Amos-Hall-Löwdin párosítási tétel, Brillouin-tétel, Hartree-Fock egyenletek
- Koopmans-tétel, a HF egyenletek véges bázisban, zárthéjú Hartree-Fock módszer disszociációs katasztrófája, spinsértés és helyreállítás a Hartree-Fock módszer keretein belül, gerjesztett állapotok számítása a CIS módszer keretein belül
- Sűrűségmátrixok általában és HF esetben, az energia kifejezése első- és másodrendű sűrűségmátrixokkal, populációs analízis, kötésrend, lokális spin
- Az elektronkorreláció, a hullámfüggvény CI kifejtése, Nesbet-tétele a korrelációs energiáról, alapvető korrelációs módszerek: konfigurációs kölcsönhatás (CI), multikonfigurációs átlagtér közelítés (MC-SCF), Møller-Plesset PT, Coupled-Cluster (CC) módszer

Irodalom:

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

## Selected Chapters in Quantum Chemistry

lecturer: Ágnes Szabados

heti 2 óra

The course is essentially a continuation of the lecture series delivered by the late professor Mayer in the HKDI Doctoral School. The content is slightly changed due to the change of lecturer.

### Course content:

- Separating the nuclear and electronic degrees of freedom in quantum mechanics: the Born-Oppenheimer separation, basic properties of the electronic wavefunction: nuclear-electron and electron-electron cusp, asymptotic behaviour
- Variational principle, variational theorem, Hellmann-Feynman theorem, Eckart-inequality, virial theorem
- The linear variational problem, generalized eigenvalue equation, orthogonalization methods: Löwdin's symmetric and canonical orthogonalization, possibilities of redundancy treatment
- Perturbation theory (PT): Rayleigh-Schrödinger theory (nondegenerate and degenerate case), Brillouin-Wigner theory, Wigner's  $2n+1$  theorem
- Convergence of PT, the question of size-consistency, variational perturbation theory – Hylleraas-functional, estimations of the energy from below
- The Hartree-Fock (HF) method: determinant wavefunction, matrix element calculation: rules of Slater and Löwdin, Amos-Hall-Löwdin pairing theorem, Brillouin-theorem, Hartree-Fock equations
- Koopmans-theorem, Hartree-Fock-Roothan equations in finite basis, dissociation catastrophe of the restricted HF method, workaround by violation and restoration of spin, approximating excited states within the CIS approach
- Reduced density matrices (RDM) and their expression in the HF case, energy expression based on one- and two-particle RDMs, population analysis, bond order, local spin
- Electron correlation, the CI expansion of the wavefunction, Nesbet's theorem on the correlation energy, survey of correlation methods: configuration interaction (CI), multiconfiguration self-consistent-field (MC-SCF), Møller-Plesset PT, Coupled-Cluster (CC) method

### Reference:

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