

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

---

Lokalizált pályák alkalmazása  
a többtest perturbációszámításban

Bogár Ferenc

Készült:

a JATE Elméleti Fizikai Tanszékén

SZEGED

1993.

# Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Az elektronkorreláció	3
1.1. A Hartree-Fock módszer	3
1.2. Az elektronkorrelációs energia	5
2. A molekulapályák lokalizációja	8
2.1. Lokalizációs eljárások	8
2.2. Az LMO-k jellemzése	10
3. A nemdegenerált kettős Rayleigh-Schrödinger perturbációszámítás	12
4. Az LMBPT	17
4.1. Particionálás	17
4.2. Másodkvantált formalizmus	19
4.3. A diagram technika	22
4.4. Az összefüggő diagram tétel (LDT)	24
4.5. Az LMBPT diagram szabályok	25
5. Eredmények	28
5.1. Lokalizált pályák	33
5.1.1. Betöltött és virtuális lokalizált pályák	33
5.1.2. Nettó atomi pályapopulációk	38
5.1.3. A lokalizált pályák mérete	39
5.2. A lokalizációs korrekciók konvergenciája	43

5.3. Lokalizált pályákkal számolt mennyiségek	
távolságfüggése	46
5.3.1. Szomszédság rendje	46
5.3.2. Az LMO-k távolsága	51
$\alpha$ . A kételektron integrálok	51
$\beta$ . Az $E^{(2,n)}$ és $E^{(3,n)}$ korrekciók	52
$\gamma$ . A felösszegzett járulékok	53
5.3.3. A megtakarítás mértéke	62
5.4. Tervek	65
Összefoglalás	66
Irodalomjegyzék	68

## Bevezetés

A kvantummechanika eredményeinek egyik legfontosabb alkalmazási területe az atomok és molekulák szerkezetének a kísérletekkel összevethető pontosságú leírása. A Hartree-Fock (HF) módszer jelentette az első lépést a probléma megoldásában. Roothaan véges bázisos sorfejtést használva átfogalmazta a HF módszert, algebrai feladattá konvertálta a differenciálegyenletes problémát. A számítógépek megjelenésével vált széleskörűen alkalmazottá ez az eljárás. Hamarosan kiderült, hogy ez a módszer sok esetben nem alkalmas a kémiai rendszerek jellemzésére, mivel a hibája a kötési energiák nagyságrendjébe esik. A hagyományos HF módszer hibáját egyrészt a relativisztikus effektusok elhagyása, másrészt a független részecske közelítés okozza. Alacsony rendszámú atomok és az ezekből felépülő molekulák esetében az utóbbi hiba a jelentősebb. Így ezekre a rendszerekre nemrelativisztikus, de a függetlenrészecske közelítésen túllépő úgynevezett elektronkorrelációs módszereket dolgoztak ki. A HF számolások viszonylag nagy molekulákra is elvégezhetők, azonban az elektronkorrelációs eljárások már kis rendszerekre is jelentős problémákat rejtenek. Ebben a dolgozatban is ezt a kérdéskört vizsgáljuk. Abból a gondolatból indulunk ki, hogy a távoli molekularészletek kölcsönhatásához köthető mennyiségeknek kicsiknek kell lennie. Ennek a lokalitás koncepciónak adjuk egyfajta realizációját, a lokalizált molekulapályák felhasználásának segítségével. A lokalizált pályákat újabban nem csupán a hagyományos kémiai kötésfogalom alátámasztására használják, hanem jelentős szerepet kaptak a molekulák közötti kölcsönhatás vizsgálatában is. A dolgozatban a lokalizált pályák többtest perturbációszámításban történő alkalmazásának előnyeit és hátrányait vizsgáljuk. Az eredményeink alkalmazhatók a nagyobb molekulák, és a kölcsönható molekulák vizsgálatában is.

Az alábbiakban a dolgozat fejezeteinek rövid áttekintését adjuk. Az első fejezetben röviden összefoglaljuk a Hartree-Fock módszert, megfogalmazzuk az



elektronkorrelációs problémát, és megemlítünk néhány módszert az elektronkorrelációs energia számolására. A második fejezetben áttekintjük a fontosabb lokalizációs eljárásokat, és ismertetünk néhány, a lokalizált pályák térbeli kiterjedésének jellemzésére alkalmas mennyiséget. A harmadik fejezetben a kettős Rayleigh-Schrödinger perturbációszámítás kerül ismertetésre. A negyedik fejezetben a lokalizált pályákkal végzett többtest perturbációszámítást (LMBPT) tárgyaljuk a korábbi megfogalmazásoktól eltérően a kettős perturbációszámítás formalizmusa segítségével, és kitérünk a diagram módszerre is. Az ötödik fejezetben a vizsgálataink eredményei találhatóak. Az LMBPT módszer jellemzőit telített szénhidrogén ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  és  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) molekulákra végzett számolásokon keresztül vizsgáljuk meg.

A betöltött és virtuális pályák jellemzőit minimális (STO-3G), és nem minimális (6-31G\*) bázisban vizsgáljuk. Megállapítható, hogy a betöltött és virtuális pályák egyaránt jól lokalizálhatók, és a molekula különböző részeihez rendelhetők. A lokalizált pályáknak ezt a tulajdonságát felhasználva "távolságot" rendelünk a pályapárokhoz. Minimális bázis esetében ez a molekula topológiájához kapcsolódó szomszédsági rend, általános esetben pedig a lokalizált pályák középpontjainak távolsága. Ezt felhasználva a kételektron integrálokhoz is rendelünk egy távolságot és megmutatjuk, hogy az integrálok abszolút értéke csökken a távolság növekedésével. Így kiválaszthatjuk a kis abszolút értékű integrálokat. Ezt felhasználva olyan eljárást javaslunk, ami alkalmas a térben kiterjedt rendszerekre végzett elektronkorrelációs energia számolások munkaigényének csökkentésére. Megmutatjuk, hogy a lokalizált pályák használatából származó korrelációs energia járulékokat megfelelő rendig felösszegezve megkaphatjuk a hagyományos többtest-perturbációs eljárással kapott korrekciók jelentős hányadát. Megvizsgáljuk, hogy a lokalizált pályák használata milyen egyszerűsítést jelenthet a korrelációs energia számolásokban.

# 1. Az elektronkorreláció

A számítógépes lehetőségek gyors javulásával együtt lehetővé vált a kísérleti eredményekkel összemérhető pontosságú számolások elvégzése. Ehhez azonban túl kellett lépni az *ab initio* számolások első lépcsőjét jelentő független részecske modellen. A HF módszer a rendszer teljes energiájának általában több mint 95%-át szolgáltatja, azonban a molekulák kötési energiája a maradék 5% nagyságrendjébe esik. Így a HF módszerrel végzett molekulaszámítások sok esetben kvalitatív is helytelen eredményre vezetnek. A módszer másik jelentős hibája, hogy helytelen eredményt szolgáltat a molekulák nyílthéjú alkotórészekre történő disszociációja esetében.

## 1.1. A Hartree-Fock módszer

Egy molekula nemrelativisztikus Hamilton operátora koordináta reprezentációban

$$\hat{H}_T = \hat{T}_m + \hat{T}_e + \hat{V}_m + \hat{V}_e + \hat{V}_{me}$$

ahol  $\hat{T}_m$  a mag,  $\hat{T}_e$  az elektron kinetikai energia operátor. Atomi egységeket használva

$$\hat{T}_m = - \sum_{a=1}^{N_m} \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 \quad \hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$$

$M_a$  az  $a$ -edik mag tömege,  $N_m$  a magok száma,  $N_e$  az elektronok száma.

A mag-mag kölcsönhatás potenciális energia operátora

$$\hat{V}_m = \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$

az elektron-elektron kölcsönhatásé

$$\hat{V}_e = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

a mag-elektron kölcsönhatásé

$$\hat{V}_{me} = \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

$Z_a$  az a-adik mag töltése,  $r_{ab}$  az a-adik és b-edik mag,  $r_{ij}$  az i-edik és j-edik elektron,  $r_{ai}$  az a-adik mag és az i-edik elektron távolsága.

A molekulák kvantummechanikai tárgyalásának első lépése szinte mindig a magok és elektronok mozgásának szétválasztása. Ennek alapját a Born-Oppenheimer (BO) közelítés adja [Born és Oppenheimer 1927, Born és Huang 1954]. Ezen közelítés szerint először megoldjuk az elektron Hamilton operátor

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{me}$$

sajátérték problémáját, majd a  $\hat{H}_T$  teljes Hamilton operátor sajátfüggvényeit a  $\hat{H}$  sajátfüggvényein sorbafejtve keressük, így a magmozgásokat leíró egyenlethez jutunk.

A BO közelítés, bár széleskörűen elterjedt mégis számos problémát rejt [Sutcliffe 1992, Monkhorst 1987]. A továbbiakban az elektron Hamilton operátor sajátérték problémájával foglalkozunk. Ennek első lépése általában a függetlenrészcseke közelítés, a Hartree-Fock (HF) módszer [Hartree 1948, Fock 1932]. Az eljárásnak több változata ismert (megszorítás nélküli és megszorításos nyílthéjú HF leírása megtalálható például Kapuy [1972], Szabó és Ostlund [1982], McWeeny [1989] könyvében), az alábbiakban a megszorításos zárthéjú HF módszerrel foglalkozunk. Az HF módszerben a hullámfüggvényt egyetlen, egyelektron hullámfüggvényekből felépített Slater determinánssal közelítjük,

$$\Phi = \hat{A} |\chi_1 \bar{\chi}_1 \dots \chi_N \bar{\chi}_N\rangle \quad (\chi_i = \phi_i \alpha, \bar{\chi}_i = \phi_i \beta)$$

ahol  $\alpha$  és  $\beta$  spinfüggvények,  $\hat{A}$  az ún. antiszimetrizáló operátor. Az optimális egyelektron hullámfüggvényeket az

$$E = 2 \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}(1) | \phi_i \rangle + \sum_{i>j} \left\{ 2 \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle \right\}$$

energia kifejezés variálásával kapott HF egyenletekből kapjuk:

$$\hat{F} |\phi_\nu\rangle = \epsilon_\nu |\phi_\nu\rangle, \quad (1.1)$$



ahol  $\hat{F}$  a Fock operátor

$$\hat{F} = \hat{h}(i) + \hat{g}(i) \quad i=1, \dots, N_e$$

és

$$\hat{h}(i) = \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \sum_a^{N_a} \frac{1}{r_{ai}}$$

A  $\hat{g}(i)$  egy átlagolt egyrészcseke potenciál.

$$\hat{g}(i) |\phi_l(i)\rangle = \left\{ \sum_k \int \phi_k(1) r_{12}^{-1} (2 - \hat{P}_{1i}) \phi_k(1) d\mathbf{r}_1 \right\} |\phi_l(i)\rangle$$

$\hat{P}_{1i}$  a mögötte álló függvények argumentumát cseréli fel. A (1.1.) egyenletek kvázisajátérték egyenletek, a megoldásként kapott sajátfüggvények az ún. kanonikus pályák. A HF egyenletek integro-differenciál egyenletek. Molekulák esetén a megoldásuk komoly nehézséget jelent. Roothaan [1951] a HF egyenletek megoldását az egyrészcseke pályák  $\{|\chi_\mu\rangle\}$  véges bázison történő

$$|\phi_l\rangle = \sum_\mu C_{\mu l} |\chi_\mu\rangle$$

sorfejtése segítségével visszavezette algebrai egyenletekre, tág teret nyitva ezzel az alkalmazásoknak. A véges bázis kiválasztása erősen befolyásolja a kapott eredményt, a megfelelő bázis kijelölésére az ún. LCAO MO módszert használják, ami a  $\phi_l$  egyrészcseke hullámfüggvényeket atompályák lineáris kombinációjaként állítja elő. A HFR módszer részletes leírását megtalálhatjuk pl. Daudel [1983] valamint Szabo és Ostlund [1982] könyvében.

## 1.2. Az elektronkorrelációs energia

A HF modell szerint az egyes elektronok a többi elektron átlagolt  $\hat{g}(i)$  potenciállal jellemezhető terében mozognak. Az "átlagolt" potenciállal figyelmen kívül hagytuk az elektronok pillanatnyi kölcsönhatását, az elektronok mozgásának pillanatnyi

korrelációját, az ún. elektronkorrelációt. A vizsgálatok szerint az elektronkorreláció figyelmen kívül hagyása jelentős hibát okozhat a teljes energia és bizonyos atomi vagy molekuláris jellemzők számolásánál.

Az  $E_{kor}$  elektronkorrelációs energiát az

$$E_{kor} = E_{egz} - E_{HFL}$$

összefüggéssel definiáljuk, ahol  $E_{egz}$  az egzakt nemrelativisztikus alapállapotú energia,  $E_{HFL}$  a HF módszerrel elvben elérhető legjobb eredmény az ún. HF limit. A számolások során az  $E_{HFL}$  nem érhető el, helyette a véges bázisban számolt  $E_{HFB}$  alapállapotú energiát használják. Az  $E_{egz}$  helyett az  $E_{FCI}$  használatos, ami az adott bázisban végzett teljes CI számolás eredménye. Így az adott bázisban számolt bázis korrelációs energia

$$E_{korB} = E_{FCI} - E_{HFB}$$

A molekulák elektronkorrelációs energia számolásának főbb módszerei a konfigurációs kölcsönhatás módszere (CI), a csatolt klaszter (CC) és a többtest perturbációs módszer (MBPT).

A CI eljárás az állapotter előre megadott Slater determinánsok által kifeszített alterén variációs eljárással határozza meg a Hamilton operátor sajátfüggvényeit és sajátértékeit. A bázis felépítésénél általában a HF egyenletek megoldásából kapott egyelektron pályákat használják. A hullámfüggvény

$$\Phi_{CI} = \Phi_0 + \sum c_1^a \Phi_1^a + \sum c_{1j}^{ab} \Phi_{1j}^{ab} + \dots + \sum c_{1j}^{ab::} \Phi_{1j}^{ab::}$$

alakú, ahol  $\Phi_0$  a legkisebb egyelektron energiákhoz tartozó HF megoldásokból felépített,  $\Phi_1^a$  az egyszeresen  $\Phi_{1j}^{ab}$  a kétszeresen gerjesztett stb. Slater determinánsok. A gyakorlatban teljes CI számolás csak kis rendszerekre végezhető el, ezért a CI sorfejtést megszakítják a kétszeresen (CISD), háromszorosan (CISDT) stb. gerjesztett determinánsoknál. Ezen módszerek hibája, hogy a kapott energiák nem egyenesen arányosak a rendszer részecskeszámával. A determinánsok nagy száma miatt a



gyakorlati alkalmazások nagy számolásigényűek. A hullámfüggvény permutációs szimmetriáját felhasználó módszerek jelentősen egyszerűsítik a CI számolásokat. (A CI módszer áttekintése megtalálható Karwowsky cikkében [1992].)

A csatolt klaszter módszer az egzakt  $|\Psi\rangle$  állapotfüggvény klaszter sorfejtésén alapul [Coester-Kümmel 1960].

$$|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi\rangle$$

$|\Phi\rangle$  a független részecske közelítésben kapott állapotfüggvény,  $\hat{T}$  az ún. klaszter operátor

$$\hat{T} = \sum_n \hat{T}_n$$

ahol

$$\hat{T}_n = \frac{1}{n!} \sum_{i_1 \dots i_n} c_{i_1 \dots i_n}^{a_1 \dots a_n} N(i_1^+ \dots i_n^+ i_1^- \dots i_n^-)$$

$i_n^+$ ,  $i_n^-$  keltő és eltüntető operátorok,  $N$  a normál szorzatot jelöli (lásd 4. fejezet). A  $|\Psi\rangle$  klaszter kifejtését a Hamilton operátor sajátérték egyenletébe helyettesítve, és a kapott egyenleteket az alapállapotú ill. a gerjesztett konfigurációkra projektálva egyenletrendszert kapunk. Ebből megkaphatjuk az energiát és a klaszter kifejtésben szereplő együtthatókat. A gyakorlatban az egy, két és háromszorosan gerjesztett klasztereket vesszük figyelembe ( $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$ ,  $\hat{T}_3$ ) ezek az ún. CCSD, CCD, CCSDT módszerek. (Részletes leírás Cizek [1969], Paldus [1992 és a referenciák].)

Az MBPT módszer olyan perturbációs eljárás, ami a függetlenrészecske közelítést használja kiindulásként, és az ott figyelmen kívül hagyott kölcsönhatást tekinti perturbációnak. Az MBPT módszert részletesebben a 4. fejezetben ismertetjük.



## 2. A molekulapályák lokalizációja

A hagyományos lokalizációs eljárások kidolgozásának célja elsősorban az volt, hogy kapcsolatot teremtsenek a megszokott kémiai fogalmak (pl. kötés) és a függetlenrészecske közelítés egyelektron pályái között. Az utóbbi időben azonban a lokalizált pályákat felhasználják különböző kvantumkémiai számolásokban is.

A lokalizációs eljárások azon alapulnak, hogy a determináns hullámfüggvény

$$\Phi = \hat{A} |\phi_1 \dots \phi_n\rangle$$

invariáns a  $\phi_i$  egyrészecske hullámfüggvények tetszőleges  $\hat{U}$  unitér transzformációjára.

Azaz, ha

$$|\phi'_i\rangle = \hat{U} |\phi_i\rangle,$$

$$\Phi' = \hat{A} |\phi'_1 \dots \phi'_n\rangle,$$

$$\Phi = \pm \Phi', \quad \text{ha } \Phi \text{ valós.}$$

Az unitér transzformációt a különböző lokalizációs kritériumok úgy igyekeznek megválasztani, hogy a  $|\phi'_i\rangle$  egyelektron hullámfüggvények a tér minél kisebb tartományán különbözzenek lényegesen nullától. Ezt a kívánalmat sokféleképpen lehet matematikai formába önteni, sokféleképpen lehet olyan függvényt választani, ami a lokalizáció mértékét jellemzi. A lokalizációs eljárások az optimalizálandó függvény választásában különböznek. Az eljárás során kapott pályákat lokalizált atom- vagy molekulapályáknak (LMO) nevezzük. A lokalizációs kritériumok összefoglalása sok helyen megtalálható az irodalomban [Kapuy 1972, Daudel 1983, Pipek 1989]. Az alábbiakban röviden összefoglaljuk a jelentősebb lokalizációs eljárásokat.

### 2.1. Lokalizációs eljárások

A lokalizációs eljárások áttekintését két ún. populációs kritériummal kezdjük. A Magnasco-Perico [1967] módszer a  $\phi_i$  molekulapálya  $n_i$  lokális pályapopulációjából

származtatja az

$$O_{MP} = \sum_i n_i$$

lokalizációs függvényt, ahol

$$n_i(\Gamma_1\Gamma_2) = \sum_{\alpha \in \Gamma_1} \sum_{\beta \in \Gamma_2} c_{\alpha}^{i*} c_{\beta}^i S_{\alpha\beta}$$

a  $c_{\alpha}^i$ -k  $\phi_i$  atomi bázison vett koefficiensei,  $S_{\alpha\beta}$  az atompályákon számolt átfedési mátrix. A  $\Gamma_1, \Gamma_2$  a bázisfüggvények valamilyen csoportja; ha  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = A$  valamilyen atomhoz tartozó bázisfüggvények akkor  $n_i$  a nettó atomi populációt adja.

A Pipek [1989] által javasolt eljárás a  $\phi_i$  molekulapálya teljes Mulliken populációja

$$Q_i^A = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta} c_{\alpha}^{i*} c_{\beta}^i S_{\alpha\beta}$$

segítségével építi fel a célfüggvényét

$$O_P = \sum_i \sum_A (Q_i^A)^2,$$

A az egyik atomon centrált bázisfüggvényeket jelenti.

Az alábbi három lokalizációs eljárás az adott LMO-val számolt bizonyos kételektron integrálok összegét minimalizálja vagy maximalizálja.

Az Edmiston-Ruedenberg [1963, 1965, 1966] eljárásban az

$$O_{ER}(\phi) = \sum_i \langle \phi_i \phi_i | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \phi_i \phi_i \rangle$$

optimalizációs célfüggvényt kell maximalizálni, ami az azonos pályán lévő elektronok Coulomb kölcsönhatása.

A von Nissen kritérium [1972] a töltéssűrűségek önátfedésének összegét maximalizálja. A célfüggvény

$$O_N(\phi) = \sum_i \langle \phi_i \phi_i | \delta(r_1 - r_2) | \phi_i \phi_i \rangle$$

A számolásaink során a Boys eljárást [Foster és Boys 1960, Boys 1966] használtuk, ezért ezt részletesebben ismertetjük. A minimalizálandó függvény



$$O_B(\phi) = \sum_i \langle \phi_i \phi_i | (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 | \phi_i \phi_i \rangle,$$

ahol az összegzés a HF egyenletek megoldásából kapott MO-k illetve az azok unitér transzformáltjaként kapott pályák valamilyen csoportjára történik.  $O_B$ -t könnyen átírhatjuk az alábbi alakra

$$O_B(\phi) = 2 \sum_i \langle \phi_i | \mathbf{r}^2 | \phi_i \rangle - 2 \sum_i \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_i \rangle^2 = 2 \sum_i \langle \phi_i | \mathbf{r}^2 - \bar{\mathbf{r}}_i^2 | \phi_i \rangle$$

Ahol  $\bar{\mathbf{r}}_i = \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_i \rangle$  az  $i$ -edik pálya középpontja (centroid). A minimalizálandó mennyiség így az egyes  $\phi_i$  pályákon számolt koordináta szórásnégyzetek összege. Mivel a  $\sum_i \langle \phi_i | \mathbf{r}^2 | \phi_i \rangle$  a  $\phi_i$ -k unitér transzformációjával szemben invariáns, a feltétel teljesüléséhez  $\sum_i \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_i \rangle^2$ -et kell maximalizálni, ami a különböző pályákon lévő elektronok origótól mért átlagos távolságnégyzeteinek az összege.

A középpontok távolságnégyzet összege

$$\sum_{i,j} (\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{r}}_j)^2 = 2 \sum_i \bar{\mathbf{r}}_i^2 - 2 \sum_i \bar{\mathbf{r}}_i \sum_j \bar{\mathbf{r}}_j.$$

Az utolsó tag unitér invariáns, az első a fentiek értelmében maximális kell legyen, így a Boys kritériumot úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az LMO-k középpontjainak távolságnégyzetösszege maximális.

## 2.2. Az LMO-k jellemzése

Az LMO elhelyezkedését jellemezhetjük a korábban definiált  $\bar{\mathbf{r}}_i$  segítségével, amit az LMO középpontjának nevezünk. Ezzel kívánjuk az LMO-k egymáshoz viszonyított helyzetét jellemezni. Ez csak akkor értelmes, ha a lokalizált pálya nem terjed ki a molekula egészére, ezért szükséges olyan jellemzőket találni amik az LMO-k térbeli kiterjedését, "méretét" jellemzik. Az alábbiakban ilyeneket sorolunk fel. Egy LMO térbeli kiterjedését jellemezhetjük az

$$[S_i]_{\alpha\beta} = \langle \phi_i | (r_{\alpha} - \bar{r}_{\alpha}) (r_{\beta} - \bar{r}_{\beta}) | \phi_i \rangle \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

második momentum mátrix segítségével.

a) Az egyik jellemző az

$$\{\text{Tr} S_i\}^{1/2} = \langle \phi_i | \{r - \bar{r}_i\}^2 | \phi_i \rangle^{1/2} = \Delta \bar{r}_i,$$

a koordináta szórása, és egy  $\bar{r}_i$  középpontú,  $\Delta \bar{r}_i$  sugarú gömbbel szemléltethető [Csizmadia 1975].

b) A másik jellemző az  $S_i^{1/2}$  által meghatározott ellipszoid, illetve az ellipszoid paraméterei. Nevezetesen az ellipszoid tengelyeinek hossza és a

$$V_{\text{eff}} = \det(S_i^{1/2})$$

az ún. effektív térfogat vagy méret [Csizmadia 1975, Daudel és mts. 1977], ami az ellipszoid tengelyhosszainak szorzata.

c) A lokalizált pályák kiterjedése jellemezhető a korábban definiált atomi nettó pályapopulációk segítségével is. Ha az atomi bázisfüggvényeink ortogonálisak

$$n_i(A) = \sum_{\alpha \in A} |c_{\alpha}^i|^2$$

alakú lesz, és megmutatja, hogy az adott pályában milyen "súllyal" szerepelnek az A-adik atomhoz tartozó bázisfüggvények.



### 3. A nemdegenerált kettős Rayleigh-Schrödinger perturbációszámítás

A kvantummechanikában fontos szerepet játszanak a közelítő módszerek. Ezek közül az egyik legfontosabb a perturbációszámítás. Az időfüggetlen Schrödinger egyenlet perturbációszámításos megoldásának alapvető kérdése a Hamilton-operátor megfelelő particionálása a zavaratlan probléma és a perturbáció operátorára. A particionálás technikájának megalapozása Löwdin munkáiban [1962a, 1962b] található meg.

A perturbációszámításnak két formáját említjük meg, a Lenard-Jones-Brillouin-Wigner (BW) [Lenard-Jones 1930, Brillouin 1932, Wigner 1935] és a Rayleigh-Schrödinger (RS) [Hirsfelder 1964] féléit. Az előbbi módszer formailag egyszerűbb, de nagy hátránya, hogy a járulékok nem egyenesen arányosak a vizsgált rendszer részecskeszámával (nem méret konzisztensek), ami komoly problémát jelenthet pl. két molekula kölcsönhatási energiájának számolásakor. Ezért a RS módszer vált elfogadottá az elektronkorreláció számításokban.

A többszörös perturbációszámítás elnevezés kétféle értelemben is használatos. Az egyik az, hogy a perturbációk különböző paraméterekkel jellemezhetők [Dalgarno 1964, Wilson 1992], a másik, hogy ugyanazon paraméter különböző hatványaival [Cullen és mts. 1985]. A későbbiekben a kettős perturbáció-számítás elnevezést az előbbi értelemben használjuk.

Legyen

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle$$

a vizsgált probléma időfüggetlen Schrödinger egyenlete. Particionáljuk a Hamilton operátort

$$\hat{H} = \hat{h}_0 + \mu \hat{W} \tag{3.1}$$

alakban, ahol a

$$\hat{h}_0 = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}. \quad (3.2)$$

A  $\hat{H}_0$  sajátérték problémáját

$$\hat{H}_0 |\Phi_0\rangle = \xi_0 |\Phi_0\rangle$$

megoldottnak tételezzük fel, és ennek ismeretében kívánjuk perturbációs módszerrel megkapni  $\hat{H}$  alapállapot (i=0) energiáját ( $E_0$ ), amiről feltesszük, hogy nemdegenerált. A teljes Hamilton operátor sajátérték problémája így,

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V} + \mu \hat{W}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (3.3)$$

(Az alapállapotra utaló 0 indexet elhagytuk.)

Tegyük fel, hogy  $E$  és  $|\Psi\rangle$  a  $\lambda$  és  $\mu$  szerint kettős sorba fejthető:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \mu^m \lambda^n |\Psi^{(m,n)}\rangle, & |\Psi^{(0,0)}\rangle &= |\Phi\rangle \\ E &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \mu^m \lambda^n E^{(m,n)}, & E^{(0,0)} &= \xi_0. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Vezessük be a hullámoperátort az alábbi definícióval,

$$|\Psi\rangle = \hat{\Omega}(\lambda, \mu) |\Phi\rangle,$$

és bontsuk fel  $\hat{\Omega}$ -t

$$\hat{\Omega}(\lambda, \mu) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^i \mu^j \hat{\Omega}_{ij}$$

alakban. Az  $\hat{\Omega}_{ij}$ -t a következő összefüggés definiálja,

$$|\Psi^{(m,n)}\rangle = \hat{\Omega}_{mn} |\Phi\rangle \quad \text{és} \quad \hat{\Omega}_{00} = 1$$

Ezzel

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \hat{\Omega}_{ij} |\Phi\rangle$$

Követeljük meg a hullámfüggvénykorrekciók merőlegességét a  $|\Phi\rangle$ -re

$$\langle \Phi | \hat{\Omega}_{ij} | \Phi \rangle = 0, \quad \text{ha } i, j \neq 0. \quad (3.5)$$

A hullámfüggvény és energia (3.4) kifejtését az (3.3) sajátértékegyenletbe beírva, és a  $\lambda$  L/a



és  $\mu$  különböző hatványainak együtthatóit egyenlővé téve,

$$\begin{aligned}
 (\hat{H}_0 - E^{(0,0)})\hat{\Omega}_{mn}|\Phi\rangle = & -\hat{V}\hat{\Omega}_{m-1\ n}|\Phi\rangle - \hat{W}\hat{\Omega}_{m\ n-1}|\Phi\rangle + \\
 & \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (1 - \delta_{i0}\delta_{j0})E^{(i,j)}\hat{\Omega}_{m-i\ n-j}|\Phi\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Definiáljuk az állapotér  $|\Phi\rangle$  által kifeszített alterére vetítő projektort

$$\hat{P} = |\Phi\rangle\langle\Phi|,$$

és az ortogonális alterre vetítőt

$$\hat{Q} = 1 - \hat{P}.$$

Vezessük be a rezolvens operátort :

$$\hat{R} = \hat{Q}(\hat{\xi}_0 - \hat{H}_0)^{-1}$$

Szorozzuk meg (3.6)-t  $\hat{R}$ -rel. (Ha  $\hat{\Omega}_{mn} \neq \hat{\Omega}_{00}$  az  $\hat{R}$  nem szinguláris.)

$$\begin{aligned}
 \hat{\Omega}_{mn}|\Phi\rangle = & \hat{R}\hat{V}\hat{\Omega}_{m-1\ n}|\Phi\rangle + \hat{R}\hat{W}\hat{\Omega}_{m\ n-1}|\Phi\rangle - \\
 & \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (1 - \delta_{i0}\delta_{j0})E^{(i,j)}\hat{R}\hat{\Omega}_{m-i\ n-j}|\Phi\rangle.
 \end{aligned}$$

a (3.6) egyenletet  $\langle\Phi|$ -vel megszorozva, kihasználva a (3.5) ortogonalitási összefüggést az energiakorrekciókat kapjuk.

$$E^{(m,n)} = \langle\Phi|\hat{V}\hat{\Omega}_{m-1\ n}|\Phi\rangle + \langle\Phi|\hat{W}\hat{\Omega}_{m\ n-1}|\Phi\rangle.$$

Az ismertnek feltételezett  $|\Psi^{(0,0)}\rangle = |\Phi\rangle$  és  $E^{(0,0)} = \xi_0$  segítségével felírhatjuk a magasabb rendű energia és hullámfüggvény korrekciókat. Így

$$\begin{aligned}
 E^{(m,n)} = & \sum_P \langle\Phi|\hat{V}\{\hat{P}_{m-1\ n}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})\}|\Phi\rangle + \sum_P \langle\Phi|\hat{W}\{\hat{P}_{m\ n-1}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})\}|\Phi\rangle - \\
 & \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^n (1 - \delta_{i0}\delta_{j0})E^{(i,j)} \sum_P \langle\Phi|\hat{V}\hat{P}_{m-i-1\ n-j}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})|\Phi\rangle - \\
 & \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^{n-1} (1 - \delta_{i0}\delta_{j0})E^{(i,j)} \sum_P \langle\Phi|\hat{W}\hat{P}_{m-i\ n-j-1}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})|\Phi\rangle
 \end{aligned}$$



$$|\Psi^{(m,n)}\rangle = \sum_{\mathbb{P}} \hat{P}_{m\ n}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})|\Phi\rangle - \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (1-\delta_{i0}\delta_{j0})^{(i,j)} \sum_{\mathbb{P}} \hat{P}_{m-i\ n-j}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})|\Phi\rangle$$

a  $\hat{P}_{m\ n}(\hat{R}\hat{V}, \hat{R}\hat{W})$  az  $m$  darab  $\hat{R}\hat{V}$ -t és  $n$  darab  $\hat{R}\hat{W}$ -t tartalmazó szorzat ismétléses permutációit jelenti. Az  $E^{(m,n)}$  kifejezésében szereplő utolsó kettő, a  $|\Psi^{(m,n)}\rangle$  kifejezésében fellépő utolsó tag az ún. renormalizáció.

A  $H$  operátor (3.1) (3.2) particionálása alapján, ha a (3.4) sorok konvergálnak, akkor

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mu^m \lambda^n |\Psi^{(m,n)}\rangle = \mu^m |\psi^{(m)}\rangle$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mu^m \lambda^n E^{(m,n)} = \mu^m e^{(m)}$$

ahol  $|\psi_0^{(m)}\rangle$  és  $e_0^{(m)}$  a  $\hat{H}$  operátor

$$\hat{H} = \hat{h}_0 + \mu \hat{W} \quad (3.7)$$

felbontásából kiindulva elvégzett perturbációszámítás hullámfüggvény és energia korrekciói:

$$\hat{h}_0 |\phi_0\rangle = e_0 |\phi_0\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \mu^m |\psi_0^{(m)}\rangle \quad e_0 = \sum_{m=0}^{\infty} \mu^m e_0^{(m)}$$

Azaz ha a  $\hat{V}$  perturbációból származó korrekciókat felösszegezzük végtelen rendig, akkor a (3.7) particionálásból kiinduló perturbációszámítás eredményét kapjuk meg  $\hat{W}$  minden rendjében.

A hagyományos RS perturbációszámítás alkalmazásai szempontjából fontos szerepe van a Wigner-féle  $2n+1$ -es szabálynak. Ez kimondja, hogy a  $2n+1$ -ed rendű energia korrekciók felírhatók a maximum  $n$ -ed rendű hullámfüggvény korrekciók segítségével. Ezt a szabályt általánosíthatjuk a kettős perturbációszámítás esetére is. Felhasználva az  $\hat{R}(\hat{\xi}_0 - \hat{H}_0)\hat{R} = \hat{R}$  összefüggést megmutatható, hogy páratlan rendekre:

$$E^{(m,2n+1)} = \sum_{l=0}^m \langle \Psi^{(1,n)} | \hat{W} | \Psi^{(m-l,n)} \rangle + \text{renormalizáció}$$

$$E^{(2m+1,n)} = \sum_{l=0}^m \langle \Psi^{(m,l)} | \hat{V} | \Psi^{(m,n-l)} \rangle + \text{renormalizáció}$$

Páros rendekre:

$$E^{(m,2n)} = \sum_{l=0}^m \langle \Psi^{(1,n)} | (\xi_0 - \hat{H}_0) | \Psi^{(m-l,n)} \rangle + \text{renormalizáció}$$

$$E^{(2m,n)} = \sum_{l=0}^m \langle \Psi^{(m,l)} | (\xi_0 - \hat{H}_0) | \Psi^{(m,n-l)} \rangle + \text{renormalizáció.}$$

Az egyik perturbációra vonatkozóan itt is hasonló módon fennáll a szabály, míg a másik perturbációban az összes rendre szükség van.

Ha a hullámfüggvény valós:

$$\langle \Psi^{(1,n)} | \hat{W} | \Psi^{(m-l,n)} \rangle = \langle \Psi^{(m-l,n)} | \hat{W} | \Psi^{(1,n)} \rangle$$

és ezzel:

$$E^{(2m,2n+1)} = \sum_{l=0}^m (2 - \delta_{l,2m-l}) \langle \Psi^{(1,n)} | \hat{W} | \Psi^{(2m-l,n)} \rangle + \text{renormalizáció.}$$

valamint az analóg összefüggés.

## 4. Az LMBPT

Az elektronkorrelációs számítás egyik széleskörűen elterjedt módszere a diagramtechnikát felhasználó többtest perturbációs módszer (MBPT). [Bruckner 1955, Goldstone 1957, Brandow 1967, Huggenholtz 1957, March és mts 1967, Paldus és Cížek 1975, Wilson 1984,1992]. Ez a módszer egy RS típusú perturbációs számítás. A zavaratlan probléma Hamilton operátorának megválasztására legtöbbször a Møller-Plesset-féle [1934] particionálást használják (CMBPT). Amosh és Musher [1971] valamint Davidson [1971a,b] particionálási eljárást javasoltak arra az esetre, amikor a HF kanonikus pályák helyett ezek unitér transzformáltját alkalmazzák (4.1. fejezet). Kapuy és mts. [1984] lokalizált HF pályákkal végzett ilyen számításokat ciklikus poliénekre (LMBPT). A perturbációs számítás formulái magasabb rendben bonyolultakká válnak. Ezen nehézségek elkerülése, valamint a divergenciát okozó tagok kiszűrése céljából használják a diagram technikát. Ennek időfüggetlen változatát az 4.2.-4.4. részekben foglaljuk össze. Külön kitérünk az LMBPT diagramok előállítására, és a diagramok algebrai formulákká történő átírására vonatkozó szabályokra (4.5. fejezet).

### 4.1. Particionálás

A perturbációs számításban központi szerepe van a  $\hat{H}$  operátor megfelelő particionálásának, azaz a megfelelő perturbálatlan probléma ( $\hat{H}_0$ ) és a perturbáció ( $\hat{W}$ ) megválasztásának [Löwdin 1962a,b].

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

A sokelektronos rendszerek tárgyalásában két particionálási módszer terjedt el, a Møller-Plesset- [1934] és az Epstein-Nesbet-féle [Epstein 1926, Nesbet 1955].

A Møller-Plesset módszerben a



$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i),$$

ahol

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{u}(i),$$

$$\hat{h}(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \sum_a Z_a \frac{1}{r_{ai}},$$

$\hat{u}(i)$  egyrészecske potenciál. Az

$$\hat{f}|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle$$

sajátérték probléma megoldása ismert és így a  $\hat{H}_0$ -é is

$$\hat{H}_0|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$$

$|\Phi\rangle$  a  $|\phi\rangle$ -kből felépített Slater determináns,  $E$  a megfelelő  $\varepsilon$ -ok összege. A perturbáció így

$$\hat{W} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{u}(i)$$

Speciálisan a kanonikus MBPT-ben (CMBPT)  $\hat{u} = \hat{g}$  (lásd 3. fejezet), így  $\hat{f}$  a Fock operátor lesz. A megfelelő perturbációs járulékokat a  $\text{kan}$  indexszel fogjuk megkülönböztetni.

A  $\hat{H}_0$  választásában van bizonyos szabadságunk. Bármely olyan  $\hat{A}$  megfelelő, amire

$$[\hat{H}_0, \hat{A}] = 0, \text{ ahol } \hat{A} = \sum_k |k\rangle \langle k| \hat{X} |k\rangle \langle k|$$

$|k\rangle$  a  $\hat{H}_0$  sajátállapota. Ha  $\hat{X} = \hat{H}$ -t választunk, akkor az Epstein-Nesbet particionálást kapjuk.

A fenti két esetben a HF egyenletek kanonikus megoldásából indultunk ki. Ettől eltérő particionálást javasolt Amosh és Musher, valamint Davidson.

Transzformáljuk a betöltött és virtuális HF megoldásokat egy - egy unitér transzformációval

$$|\psi_i\rangle = \sum_j U_{ij} |\phi_j\rangle \quad |\psi_a\rangle = \sum_b U_{ab} |\phi_b\rangle$$

$i, j$  a betöltött,  $a, b$  a virtuális pályákra utaló index. Ezekkel a pályákkal a HF egyenletek

csatoltakká válnak:

$$\hat{f}|\psi_i\rangle = \sum_j \tilde{\epsilon}_{ij}|\psi_j\rangle \quad \hat{f}|\psi_a\rangle = \sum_b \tilde{\epsilon}_{ab}|\psi_b\rangle$$

Legyen

$$\hat{H}_0' = \sum_i |\psi_i\rangle \tilde{\epsilon}_{ii} \langle \psi_i| + \sum_a |\psi_a\rangle \tilde{\epsilon}_{aa} \langle \psi_a|$$

a perturbáció

$$\begin{aligned} \hat{H} - \hat{H}_0' &= \hat{W} + \hat{V} \\ \hat{V} &= \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} |\psi_i\rangle \tilde{\epsilon}_{ij} \langle \psi_j| + \sum_{\substack{a,b \\ a \neq b}} |\psi_a\rangle \tilde{\epsilon}_{ab} \langle \psi_b|. \end{aligned}$$

A  $\hat{W}$  az MP particionálás perturbációs operátora. A  $\hat{H}_0'$ -ből leválasztottunk egy részt és a perturbációhoz csatoltuk, így a 3. fejezetben tárgyalt kettős perturbációs számításhoz jutunk. A megfelelő perturbációs járulékok jelölésére - a 3. fejezetnek megfelelően kettős felső indexet - a hagyományos MP perturbációs járulékokra egyszeres felső indexet és kan alsó indexet használunk.

#### 4.2. Másodkvantált formalizmus

A diagramtechnika ismertetéséhez át kell írunk az operátorainkat másodkvantált alakra [Messiah 1962, Schiff 1968, Surján 1989]. Tekintsünk egy sokelektronos rendszert aminek egyrészecske állapotai az  $|i\rangle$ -k. Legyen  $i^+$  az a keltő,  $i^-$  az az eltüntető operátor, ami ebbe az egyrészecske állapotba kelt illetve eltüntet egy elektront. Legyen a  $|0\rangle$  a vákuumállapot, amelyben minden  $|i\rangle$  betöltetlen. A keltő és eltüntető operátoraink a fermion rendszerekre az alábbi antikommutációs szabályoknak tesznek eleget:

$$\begin{aligned} [i^+, j^+]_+ &= [i^-, j^-]_+ = 0 \\ [i^+, j^-]_+ &= \delta_{ij} \end{aligned}$$



Ezek segítségével

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{W}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i \langle i | \hat{\alpha} | i \rangle i^{+i-}$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ kl}} \langle ij | kl \rangle i^{+j+1-k-} \quad \hat{V} = - \sum_{ij} \langle i | \hat{g} - \hat{\alpha} | j \rangle i^{+j-}$$

$|i\rangle$  a CMBPT-ben a  $|\phi_i\rangle$  kanonikus pályákat,  $\langle i | \hat{\alpha} | i \rangle = \epsilon_i$  a megfelelő energiát,  $\hat{g}$  az  $\hat{f}$ -ben szereplő átlagolt egyrészecske potenciált jelenti és  $\langle i | \hat{\alpha} | j \rangle = 0$ . Az LMBPT esetében  $|i\rangle$  a lokalizált pályákat,  $\langle i | \hat{\alpha} | j \rangle = \epsilon_{ij}$ -t jelenti. Az

$$\langle i | \hat{g} | j \rangle = \sum_h \langle ih | | jh \rangle$$

az átlagolt egyrészecske potenciál mátrixeleme, a CMBPT-ben kanonikus az LMBPT-ben lokalizált pályákkal számolva.

A  $|0\rangle$  'igazi' vákuumállapot helyett vezessük be az ún. Fermi vákuumot  $|\Phi_0\rangle$ , azaz legyen a Fermi nívó ( $f_0$ ) a legnagyobb energiájú betöltött pálya (HOMO) energiája. Válasszunk új keltő és eltüntető operátorokat. Legyen

$$I^- = i^+ \quad I^+ = i^-, \text{ ha } |i\rangle \text{ betöltött,}$$

$$I^- = i^- \quad I^+ = i^+, \text{ ha } |i\rangle \text{ virtuális pálya.}$$

Az  $I^+$  operátor a Fermi nívó alatt lyukat (hole), felette részecskét (particle) kelt, az  $I^-$  operátor a Fermi nívó alatt lyukat, felette részecskét tüntet el. Az új keltő és eltüntető operátorok ugyanazon antikommutációs szabályoknak tesznek eleget mint az eredetiek. Vezessük be a normálszorzat fogalmát. Tekintsünk egy  $A_1 \dots A_n$   $n_1$  keltő és  $n_2$  eltüntető operátor sorozatot ( $n_1 + n_2 = n$ ). Ezek normál szorzata

$$N(A_1 \dots A_n) = (-1)^p (I_1^+ \dots I_{n_1}^+ I_{n_1+1}^- \dots I_n^-)$$

$p$  az átrendezéshez szükséges párcserék száma. A normálszorzat fontos tulajdonsága, hogy

$$\langle \Phi_0 | N(A_1 \dots A_n) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (4.1.)$$

Két operátor kontrakciója

$$\overline{A_1 A_2} = A_1 A_2 - N(A_1 A_2)$$

A keltő és eltüntető operátorok minden kontrakciója eltűnik, kivéve az  $\overline{I^+} = 1$ -et. Vezessük be a kontrakciókat tartalmazó normálszorzatok fogalmát. Ez a kontrakcióknak és a nem kontrahált operátorok normálszorzatának szorzata. A fenti definíciók segítségével megfogalmazható a Wick tétel [1950]:

$$A_1 \dots A_n = N(A_1 \dots A_n) + \sum N(A_1 \overline{\dots} A_n)$$

az összegzés az egy kettő, ...stb kontrakciót tartalmazó normálszorzatokra történik. A tétel általánosított formája a normálszorzatokat is tartalmazó operátorszorzatokra vonatkozik:

$$A_1 \dots N(A_k \dots) \dots A_n = N(A_1 \dots A_n) + \sum N(A_1 \overline{\dots} A_n)$$

itt azonban az összegzésből ki kell hagyni azon kontrakciókat, amelyekben a bal oldal ugyanazon normálszorzatában szereplő operátorok vannak [Bogoljubov, Shirkov 1957]

A tétel jelentősége, hogy

$$\langle \Phi_0 | A_1 \dots N(A_k \dots) \dots A_n | 0 \rangle = \langle \Phi_0 | \sum N(A_1 \overline{\dots} A_n) | 0 \rangle \quad (4.2.)$$

ahol az összegzés a teljesen kontrahált tagokra történik az előbbi megszorítással, mivel (4.1.) miatt a többi tag eltűnik.

Hogy az általánosított Wick tételt kihasználhassuk át kell írunk az operátorainkat normálszorzatos alakra [Paldus 1975, Kucharski és Bartlett 1986].

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{H}_{0N} + \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \\ \hat{V} &= \hat{V}_N + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \\ \hat{H}_{0N} &= \sum_i \langle i | \hat{\alpha} | i \rangle N(i^+ i^-) \\ \hat{V}_N &= \hat{V}_{1N} + \hat{V}_{2N} \\ \hat{V}_{1N} &= \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \langle i | \hat{g} | j \rangle N(i^+ j^-) \end{aligned}$$

$$\hat{V}_{2N} = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle i | \hat{u} | j \rangle N(i^+ j^-)$$

$$\hat{W} = \hat{W}_N + \hat{G}_N + \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle$$

$$\hat{W}_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ k,l}} \langle ij | kl \rangle N(i^+ j^+ \Gamma k^-) \quad \hat{G}_N = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle i | \hat{g} | j \rangle N(i^+ j^-)$$

$$R_N = (1 - |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0|) (-H_{0N})^{-1}$$

Ezekkel

$$\hat{H}_N = \hat{H} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \hat{H}_{0N} + \hat{W}_N + \hat{G}_N + \hat{V}_{1N} + \hat{V}_{2N}.$$

A  $\langle \Psi_0 | \hat{H}_N | \Psi_0 \rangle$  éppen az elektronkorrelációs energia.  $\hat{V}_{1N}$  és  $\hat{G}_N$  összege nulla, így CMBPT esetén egy ( $\hat{V}_{2N}=0$ ), LMBPT esetén két perturbáló tagot kapunk ( $\hat{V}_{2N} \neq 0$ ).

### 4.3. A diagram technika

Mind a CMBPT-ben, mind az LMBPT-ben kapott perturbációs formulák magasabb rendben rendkívül bonyolultakká válnak. A formulák felírásához és bizonyos divergenciát okozó tagok kiküszöböléséhez rendkívül hasznos segédeszköz a Feynman gráftechnikán alapuló MBPT diagramtechnika. Ennek két lényegesen különböző bevezetése ismeretes, az időfüggő perturbációszámításhoz kapcsolódó [March 1967]) és az időfüggetlen perturbációszámításhoz kapcsolódó gráftechnika [Paldus 1975]. Az alábbiakban az időfüggetlen módszert ismertetjük nagyvonalakban.

Keressük a  $\hat{H}_N$  operátor alapállapotú sajátértékét és sajátfüggvényét perturbációs módszerrel. A (4.10.) formulák alapján a hullámfüggvény és energia korrekciók:

$$|\Psi^{mn}\rangle = \left\{ \sum_P P_{m,n} (\hat{R}_N \hat{V}_N \hat{R}_N \hat{W}_N) \right\} |\Phi_0\rangle + \text{renorm. tagok}$$

$$E^{mn} = \langle \Phi_0 | \hat{V}_N \left\{ \sum_P P_{m-1,n} (\hat{R}_N \hat{V}_N \hat{R}_N \hat{W}_N) \right\} |\Phi_0\rangle +$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{W}_N \left\{ \sum_P P_{m,n-1} (\hat{R}_N \hat{V}_N \hat{R}_N \hat{W}_N) \right\} |\Phi_0\rangle + \text{renorm. tagok} \quad (4.3.)$$

A renormalizációs tagok előállítására Bruckner vezette be az ún. zárójelzéses technikát [1955]. Vizsgáljuk meg a  $\{ \}$ -es tagokat. Ehhez idézzük fel a rezolvens operátor definícióját:

$$\hat{R}_N = (1 - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|)(-\hat{H}_{0N})^{-1}.$$

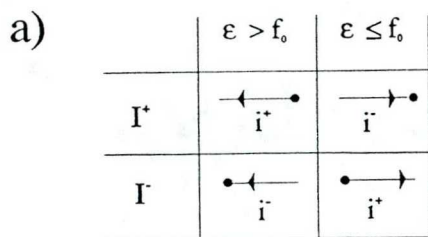
Vizsgáljuk először azokat a tagokat, amelyek a rezolvens operátor  $(-\hat{H}_{0N})^{-1}$  részét tartalmazzák:

$$\left\{ \sum_P P_{m,n} ((-\hat{H}_{0N})^{-1} \hat{V}_N (-\hat{H}_{0N})^{-1} \hat{W}_N) \right\} |\Phi_0\rangle,$$

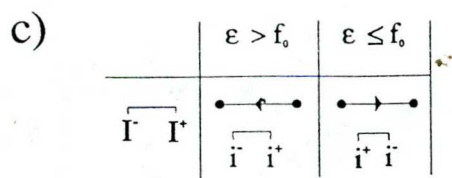
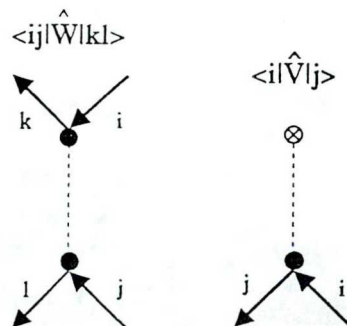
illetve

$$\begin{aligned} & \langle\Phi_0| \hat{V}_N \left\{ \sum_P P_{m-1,n} ((-\hat{H}_{0N})^{-1} \hat{V}_N (-\hat{H}_{0N})^{-1} \hat{W}_N) \right\} |\Phi_0\rangle + \\ & \langle\Phi_0| \hat{W}_N \left\{ \sum_P P_{m,n-1} ((-\hat{H}_{0N})^{-1} \hat{V}_N (-\hat{H}_{0N})^{-1} \hat{W}_N) \right\} |\Phi_0\rangle \end{aligned}$$

Ezek a járulékok normál alakú operátorokat tartalmaznak, így alkalmazhatjuk az általánosított Wick tételt. A teljesen kontrahált tagok felírása komoly nehézséget jelenthet, ezért használatos a Feynman gráftechnikán alapuló MBPT diagramtechnika. [March 1967, Paldus 1975, Cizek 1969] Ez az eljárás a keltő és eltüntető operátorokhoz irányított vonalakat (a ábra), a kölcsönhatási mátrixelemekhez pedig ún. vertexeket (b ábra) rendel. A kontrakciókat a különböző vertexekhez tartozó vonalak összekötése jelképezi (c ábra).



b)





#### 4.4. Az összefüggő diagram tétel (LDT)

Vezessünk be néhány fogalmat:

- külső vonal, aminek egyik vége nincs vertexhez kötve,
- belső vonal, mindkét vége vertexhez van kötve.

Az energiakorrekciókat reprezentáló diagramoknak csak belső vonalai, míg a hullámfüggvény korrekciókat reprezentálóknak külső vonalai is vannak. A fentiek alapján csak azokat a diagramokat kell figyelembe venni, amiknek nincs jobbra irányuló külső vonala ( $\Gamma|\Phi_0\rangle=0$ ).

- Egy diagram nem összekötött, ha van legalább két olyan része amit nem köt össze vonal.
- Egy nem összekötött diagram nem összefüggő, ha van legalább egy olyan nem összekötött része aminek nincs külső vonala.

Az összekötöttség és az összefüggőség a hullámfüggvény korrekciós diagramok esetében nem esik egybe, az energia korrekciós diagramoknál azonban igen.

Térjünk vissza az (4.3.) kifejezések fennmaradó tagjaira. Először tekintsük a rezolvens operátor fennmaradó  $|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|(-H_{0N})^{-1}$  részét tartalmazó tagokat. Ezek  $\langle\Phi_0|(-H_{0N})^{-1}\dots|\Phi_0\rangle$  típusú tényezőket tartalmaznak. Ezek mindegyikére külön-külön alkalmazható az általánosított Wick tétel, ami azt jelenti, hogy a teljes járulék nem összefüggő (és egyben nem összekötött) diagramokkal reprezentálható. A rezolvens operátor korábban említett részét tartalmazó tagok egy része szintén nem összefüggő gráfokkal reprezentálható. Az LDT [Frantz és Mills 1960, Paldus és Cížek 1975] értelmében a renormalizációs tagok egy része kiejti a nem összefüggő diagramokhoz tartozó járulékokat. A fennmaradó renormalizációs tagok pedig ekvivalensek az összefüggő EPV (Exclusion Principle Violating) diagramokkal. Ez teszi lehetővé a diagram indexeire a megszorítás nélküli összegzést [Paldus 1975].

Az eddigiek alapján a  $\hat{H}$  alapállapotú sajátfüggvénye:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{m,n} |\Psi^{m,n}\rangle$$

$$|\Psi^{(m,n)}\rangle = \sum_P \hat{P}_{m,n} (\hat{H}_N^{-1} \hat{V} \hat{H}_N^{-1} \hat{W}) |\Phi_0\rangle_L$$

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle + \sum_{m,n} E^{m,n}$$

$$E^{(m,n)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} \sum_P \hat{P}_{m,n} (\hat{H}_N^{-1} \hat{V} \hat{H}_N^{-1} \hat{W}) |\Phi_0\rangle_L + \langle \Phi_0 | \hat{W} \sum_P \hat{P}_{m,n} (\hat{H}_N^{-1} \hat{V} \hat{H}_N^{-1} \hat{W}) |\Phi_0\rangle_L,$$

az L index jelzi, hogy csak az összefüggő diagramok járulékát kell figyelembe venni.

#### 4.5. Az LMBPT diagram szabályok

A diagramok rajzolására és az algebrai alakra való visszaírásra vonatkozó általános szabályok több helyen megtalálhatók az irodalomban [March 1967, Paldus és Cížek 1975, Wilson 1984,1992]. Az LMBPT diagramokra vonatkozó szabályok felírásához vegyük figyelembe a következőket. A  $\hat{V}_N$  operátor a betöltött és virtuális pályák külön-külön történő lokalizációja miatt

$$\hat{V}_N = \sum_{\substack{h_1, h_2 \\ h_1 \neq h_2}} \langle h_1 | \hat{u} | h_2 \rangle N(h_1^+ h_2^-) + \sum_{\substack{p_1, p_2 \\ p_1 \neq p_2}} \langle p_1 | \hat{u} | p_2 \rangle N(p_1^+ p_2^-),$$

ahol az összegzés a betöltött(h) és a virtuális (p) indexekre történik. Így mivel nincsenek  $\langle h | \hat{u} | p \rangle$  típusú mátrixelemek az operátorban, nincsenek a rajzon látható



részletek a gráfokban. Ez egyben azt is jelenti, hogy az  $E^{(0,n)}$  járulékok mind nullák lesznek. Az operátoraink normál alakja alapján:



$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_{0N} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad E^{(1,0)} = \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle = 0$$

Így az LMBPT Goldstone energiadiagramok elkészítésére és azok algebrai alakra történő átírására vonatkozó szabályok a következőkben foglalhatók össze.

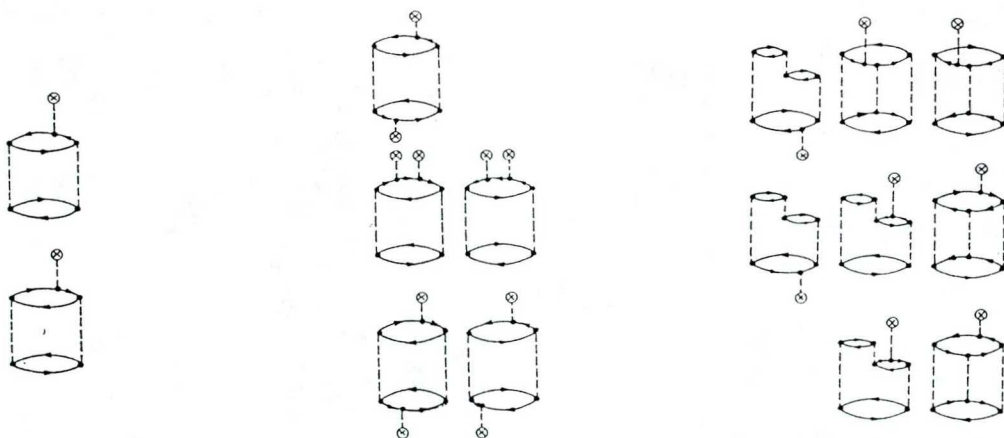
$\alpha.$  *A gráfok elkészítése*

Az  $E^{(m,n)}$  energiakorrekciókhoz tartozó diagramok rajzolási szabályai:

- 1) Rajzoljunk  $n$  egyrészesecske és  $m$  egyrészesecske vertexet az összes lehetséges sorrendben úgy, hogy a jobb és baloldali szélső vertex kétrészesecske vertex legyen.
- 2) Kössük össze a vertexek végpontjait úgy, hogy mindegyik csúcspontba egy vonal menjen be és egy ki. Az összes lehetséges diagram közül csak a topológiailag különbözőket vegyük figyelembe.

-Topológiailag ekvivalens két diagram, ha az egyes kétrészesecske vertexek tengely körüli  $180^\circ$ -os forgatásával egymásba vihetők. A topológiailag ekvivalens diagramok járuléka azonos. Ez abból adódik, hogy a kételektron integrálok invariánsak a részecskék koordinátáinak felcserélésére.

- 3) Cimkézzük meg a vonalakat különböző lyuk vagy részecske indexszel.



Az  $E^{(2,1)}$ ,  $E^{(2,2)}$  és  $E^{(3,1)}$ -hez tartozó diagramok.

*β. A gráfok átírása algebrai alakra*

- 1) Minden egyrészesce vertex egy  $\langle i|\hat{V}|k\rangle$ , minden kétrészesce vertex egy  $\langle ij|\hat{W}|kl\rangle$  szorzóval járul a számlálóhoz.

ij bemenő kl kijövő vonal, ik (jl) ugyanahhoz a csúcspontozhoz tartozik

- 2) Minden szomszédos vertexpár egy

$$\sum_h \varepsilon_h - \sum_p \varepsilon_p$$

szorzóval járul a nevezőhöz. Az összegzés a vertexpár között húzódó képzeletbeli egyenest metsző vonalak indexeire történik.

- 3) Minden diagram kap egy

$$w \cdot (-1)^{h+l}$$

faktort.  $h$  a diagramban található lyukvonalak száma,  $l$  a diagram mint gráf köreinek száma,  $w$  az ún. súlyfaktor.

A  $w$  súlyfaktor, az adott diagramból származtatott topológiailag ekvivalens, de nem azonos diagramok száma.

- 4) Összegezzünk az összes indexre.  
 5) Ha spinpályákat használunk nincs további szorzó, de ha térpályákat, akkor minden diagram megszorozandó még  $2^l$ -lel.

Az CMBPT diagramjárulékok számítása Kvasnicka javaslata alapján [1980] negyedrendtől jelentősen egyszerűsíthető a Wigner-féle  $2n+1$ -es szabály segítségével. Csépes [1985] kiterjesztette a  $2n+1$ -es szabály használatát az LMBPT-re is, a módszert általánosan fogalmazta meg a csatolt  $\hat{\Gamma}$  káster formalizmusban. Megmutatta, hogy ha adott számú egyrészesce vertexet helyezünk a CMBPT diagramok vonalaira az összes lehetséges módon, akkor megtarthatjuk a CMBPT súlyfaktorokat. Ez jelentősen egyszerűsítést eredményez, mivel nem kell a súlyfaktorokat diagramonként meghatározni.

$\Gamma_{kla}$

$H_2$

## 5. Eredmények

A lokalizált pályák felhasználása a térben kiterjedt rendszerek tárgyalásában nem újkeletű gondolat [Nesbet 1961]. Számos gyakorlati megvalósítása van ennek az elképzelésnek, ezek közül itt csak a perturbációszámítással kapcsolatos eredményeket foglaljuk össze.

Diner, Malrieu és Claverie [1969] olyan perturbációs CI eljárást javasolt, ami nem HF lokalizált pályákkal dolgozik (PCILO). Amosh és Musher [1971] valamint Davidson [1972a,b] particionálási eljárást javasoltak arra az esetre, ha a kanonikus HF pályák helyett azok unitér transzformáltját használjuk. Prime és Robb [1975,1976] másodrendű perturbációszámítást végeztek lokalizált pályákkal. Cullen és Zerner [1982] a PCILO módszert kiterjesztették a perturbációszámítás negyedrendjéig. Laidig, Purvis és Bartlett [1983] negyedrendű MBPT számolást végeztek lokalizált pályákkal. Kapuy és mts. [1984] PPP közelítésben végeztek perturbációs korreláció számítás ciklikus szénhidrogénekre, lokalizált pályák segítségével. Lokalizált HF pályákat használtak a perturbációszámolásban Otto és mts. [1982]. Pipek és mts. egy integrálbecslési eljárás [1984] segítségével módszert javasoltak a lokális és nemlokális korrelációs járulékok szétválasztására [1986]. Saebø és Pulay [1985, 1990, 1992] az általuk kidolgozott lokális korrelációs eljárást alkalmazták a perturbációs módszerben. Az alábbiakban a lokalizált pályákra és azok MBPT-ben való felhasználására vonatkozó vizsgálatainkat és ezek eredményét ismertetjük. Az eredmények egy része már megjelent cikk formájában, az újabb kutatások eredményei ebben a dolgozatban kerülnek először közlésre.

Az elektronkorrelációs energia számításában két olyan mozzanat van, ami nagy rendszerek esetén jelentős nehézséget okozhat. Az egyik a molekulapályákon számolt kételektron integrálok előállítás és tárolása, a másik a magasabb rendű korrelációs korrekciók kiszámítása. Az HFR eljárás során a bázisfüggvényeken számolt kételektron



integrálok előállításra kerülnek, de a perturbációs számításhoz ezekből ki kell számolnunk a molekulapályákon vett integrálokat:

$$\langle ij|kl\rangle = \sum c_{\alpha}^i c_{\beta}^j c_{\gamma}^k c_{\delta}^l \langle \alpha\beta|\gamma\delta\rangle,$$

ami egy nyolc indexes transzformáció. Célszerű ezt az összegzést részműveletekre bontani:

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta|\gamma\delta\rangle &= \sum_{\delta} c_{\delta}^l \langle \alpha\beta|\gamma\delta\rangle \\ \langle \alpha\beta|kl\rangle &= \sum_{\gamma} c_{\gamma}^k \langle \alpha\beta|\gamma l\rangle \\ \langle \alpha j|kl\rangle &= \sum_{\beta} c_{\beta}^j \langle \alpha\beta|kl\rangle \\ \langle ij|kl\rangle &= \sum_{\alpha} c_{\alpha}^i \langle \alpha j|kl\rangle. \end{aligned}$$

Ez az eljárás a bázisfüggvények számának ötödik hatványával arányos számolási munkát igényel [Diercksen 1980]. A bázisfüggvények és a molekulapályák szimmetriáját felhasználva jelentősen csökkenthető a kiszámolandó integrálok mennyisége és így a gépidő és háttértár igény is [Wilson 1987]. De még a szimmetria kihasználása esetén is jelentős gondokat okozhat egy kiterjedt molekula kezelése.

A másik szűk keresztmetszet a magasabb rendű perturbációs korrekciók számolása. A következő táblázatban a különböző rendű energiakorrekciók számolási igénye látható.

MBPT rendje	2.	3.	4.
számolási igény	$\sim m^4$	$\sim m^6$	$\sim m^7$

Ahol  $m$  a bázisfüggvények száma. Látható, hogy a számolási igény rendkívül meredeken emelkedik a bázisfüggvények számának növelésével.

A bázisfüggvények száma lehet nagy már egy kis molekula esetén is, ha nagy bázist használunk, de lehet nagy azért is, mert a molekula sok atomot tartalmaz. A sok



atom egyben azt is jelenti, hogy nagyok az intramolekuláris távolságok, azaz a rendszer térben kiterjedt. Az ilyen rendszerek elektronkorrelációs energiájának számolásához szükséges munkát kívánjuk csökkenteni. Olyan módszert mutatunk be, ami lehetővé teszi, hogy az LMBPT módszeren belül a távoli molekulafragmentumokhoz kapcsolódó korrelációs járulékokat a számolásból kihagyjuk. Az eljárásunkban lokalizált pályákat használunk. A 5.1. fejezetben modellrendszerekre kapott betöltött és virtuális lokalizált pályákat és azok jellemzőit vizsgáljuk meg.

A számolási munka csökkentésének egyik módszere az lehet, hogy a nagyobb molekula számolásánál felhasználunk egy kisebb de "kémiaailag hasonló" molekulára kiszámolt mennyiségeket. Vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy mik az átvihető mennyiségek és milyen mértékű ezek egyezése rokon molekulák esetében [1991c], ezen számolások eredményeire néhány helyen utalunk, de nem ismertetjük részletesen. A másik egyszerűsítési lehetőség, hogy valamilyen előzetes becslést adunk az integrálok nagyságára, és így elkerüljük az elhanyagolható járulékot adó integrálok számítását. A dolgozatban ennek a módszernek a lehetőségeit is vizsgáljuk.

A lokalizált pályák alkalmazása, mint azt a 4. fejezetben láttuk új tagokat eredményez a perturbációs számításban. A 5.2. fejezetben azt vizsgálom, hogy az új tagok közül mennyit kell kiszámolnunk ahhoz, hogy megfelelő mértékben megközelítsük a kanonikus korrekciók értékét, azaz milyen gyors a

$$E_{kan}^{(m)} = \sum_{n=1}^{\infty} E^{(m,n)}$$

sor konvergenciája az általunk vizsgált modell rendszerekre.

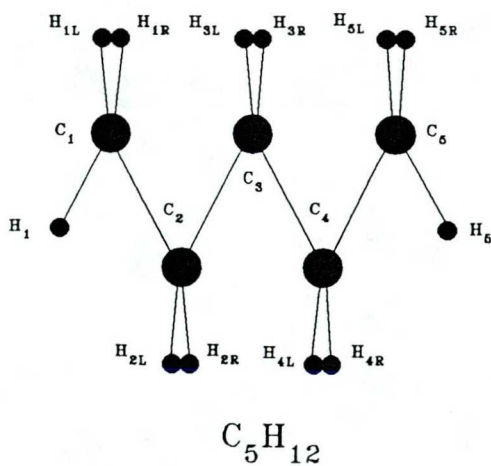
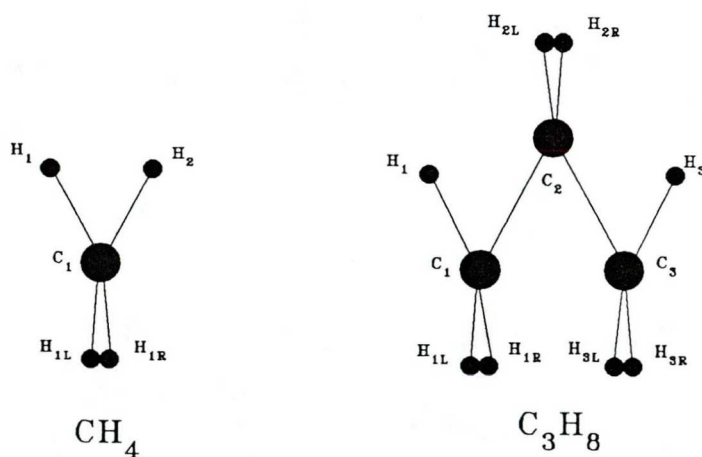
A 5.3. fejezetben az LMO párokhoz, és ezen keresztül a kételektron integrálokhoz hozzárendelünk egy távolságot. Megvizsgáljuk, hogy a perturbációs számításban szereplő kételektron integrálok hogyan függenek ettől a távolságtól. Majd megvizsgáljuk, hogy a korrelációs energia korrekciók hogyan függenek a különböző távolságoknál történő levágástól.



Számolásainkat telített szénhidrogénekre ( $C_{2n+1}H_{4n+4}$   $n=0,1,2,3$ ) végeztük. Az általunk használt geometria az alábbi táblázatban látható:

$R_{C-C}$	$R_{C-H}$	$\alpha$
1.526Å	1.094Å	109.471°

A kötéstávolságok minden CC kötésre megegyeznek, a CH kötésekre szintén. A kötésszög tetraéderes. A molekulákat felépítő atomok megkülönböztetése miatt vezessük be az alábbi jelöléseket:



Az HF számolásokat részben a SYCETY [Kozmutza 1981], részben a MICROMOL [Colwell, Handy 1988] programmal végeztük. A dolgozatban ismertetett további számolások saját fejlesztésű programokkal történtek.

Az alábbi táblázatban a STO-3G és 6-31G\* bázisban [Poirier és mts. 1985] végzett HF és a CMBPT számolásaink eredményei láthatók a vizsgált molekulákra. Ezek az eredmények referenciául szolgálnak az LMBPT számolásainkhoz.

STO 3G	SCF	2.rend	3.rend
CH <sub>4</sub>	-39.720311	-0.0571086	-0.0154827
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-116.871401	-0.1590791	-0.0384834
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-194.022676	-0.2621177	-0.0613769

6 31G*	SCF	2.rend	3.rend
CH <sub>4</sub>	-40.193811	-0.1421948	-0.0164997
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-118.259248	-0.4119519	-0.0367463
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-196.325143	-0.6847751	-0.0562058

## 5.1. Lokalizált pályák

A 2. fejezetben ismertetett lokalizációs eljárásokat legtöbbször betöltött pályákra alkalmazzák, amikre általában jól konvergálnak, azaz a betöltött pályák jól lokalizálhatók. A virtuális pályák lokalizációja azonban sokszor nehézségeket rejt. Lokalizált virtuális pályák előállításával többen foglalkoztak. Foster és Boys [1960] a betöltött pályákból állított elő ún. oszcillátor pályákat egy alkalmasan választott koordináta szorzó segítségével. Illas és mts. [1986] a virtuális altérből megfelelően választott projektorral próbált megfelelő virtuális pályákat nyerni. Böhm [1981] a Magnasco-Perico kritérium kiterjesztésével állított elő virtuális LMO-kat. Rajzmann [1987] populációs kritériumot adott a virtuális pályák lokalizálására. Cížek és mts. [1983] minimál bázisban különböző lokalizációs eljárásokkal kapott betöltött és virtuális LMO-kat hasonlított össze kiterjedt molekulák esetén.

A betöltött és virtuális lokalizált pályák előállításához a Boys eljárást használtuk, mivel -mint azt a 2. fejezetben láthattuk- ez a lokalizáció egyszerre minimalizálja a pályák szórását és maximalizálja a pályák átlagos távolságát. Az LMBPT alkalmazhatóságának egyik feltétele, hogy mind a betöltött, mind a virtuális LMO-k egymástól távoliak és kis térbeli kiterjedésűek legyenek. Vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy telített szénhidrogének esetén a kapott LMO-k mennyire felelnek meg ennek a követelménynek. A térbeli kiterjedés jellemzésére a 3. fejezetben leírt jellemzőket használjuk: nettó atomi populáció, szórási ellipszoid és effektív térfogat. A lokalizáltság bemutatásához kiválasztunk néhány jellegzetes pályát. Az egyik a szénlánc síkjába eső molekulavégi  $C_1H_1$  kötés, a másik a szélső  $C_1C_2$  kötés.

### 5.1.1. Betöltött és virtuális lokalizált pályák [Bartha és mts.1990]

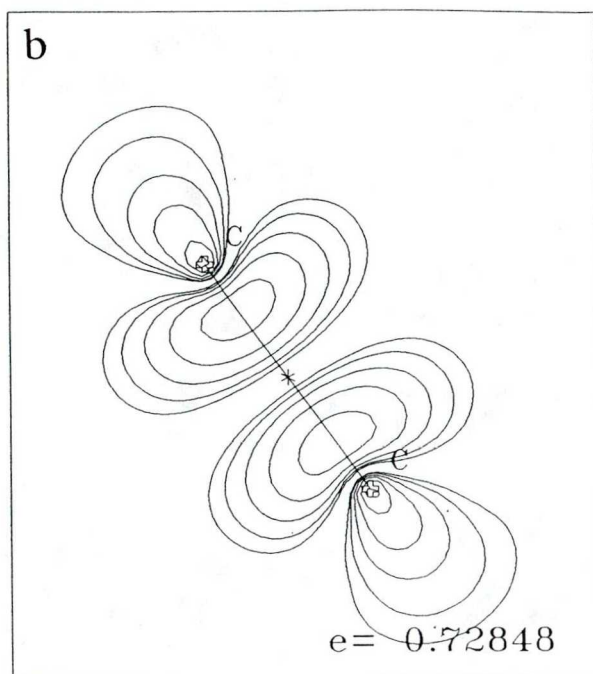
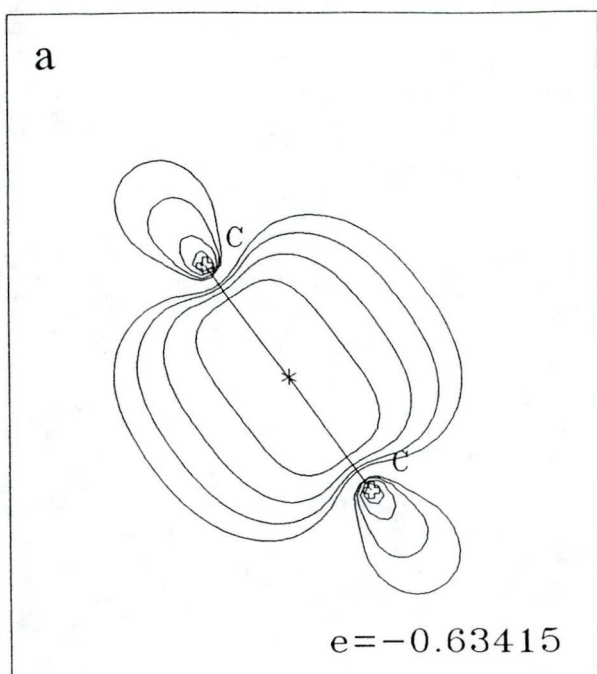
Az alábbiakban telített szénhidrogénekre végzett Boys lokalizáció eredményét



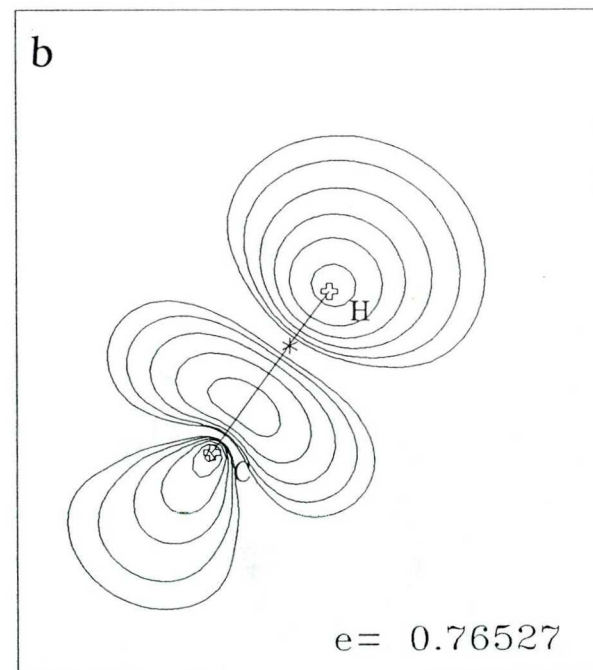
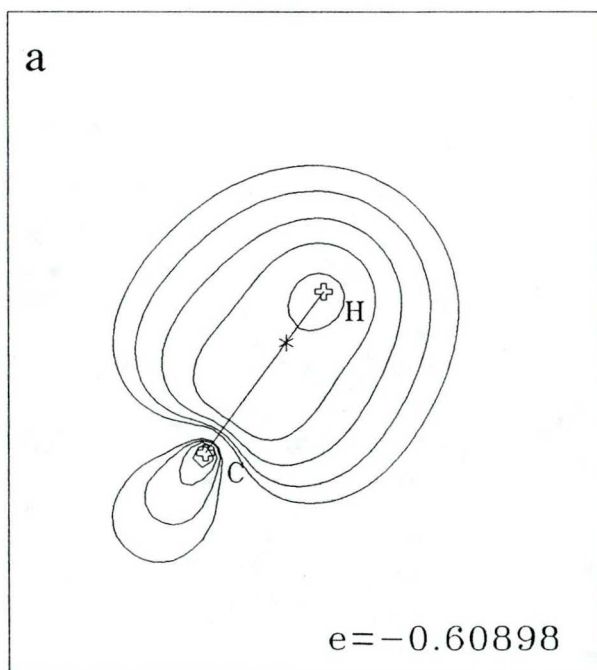
ismertetjük. Az 1-4. ábrákon a  $C_3H_8$  betöltött és virtuális LMO-it láthatjuk különböző bázisokban. A Boys eljárás nagyon hasonló eredményt ad a vizsgált molekulákra, ezért csak a  $C_3H_8$  LMO-it mutatjuk be (A  $CH_4$  és a  $C_3H_8$  lokalizált pályáinak összehasonlítása: Bartha és Bogár [1990]) A szintvonalak  $2^n \cdot 10^{-2}$  értékekhez tartoznak,  $n=0,1,2,3,\dots$  a külső vonal a 0.01 ( $n=0$ ) sűrűségértékhez tartozik. Az ábrákon az LMO-khoz tartozó energiákat is feltüntettük.

Minimális bázis (STO-3G) esetén egy-egy belső héj LMO-t kapunk minden C atomra, és egyet-egyét a kötésekre a betöltött pályák esetén. A virtuális pályák hasonlóan lokalizálódnak, de nincs a belső héjnak virtuális megfelelője. Az 1-2. ábrákon a STO-3G bázis belüli lokalizált pályákat láthatjuk. Az 1. ábra a molekulavégi  $C_1H_1$ , a 2. ábra a szélső  $C_1C_2$  kötéshez tartozó LMO szintvonalas sűrűségábrái láthatók. A baloldali ábra a betöltött, a jobboldali a virtuális LMO-t mutatja be. Az ábrák tanúsága szerint a különböző betöltött lokalizált pályák más-más térrészhez rendelhetők, ugyanez mondható el a virtuális pályákról is. A virtuális LMO-k ugyanahhoz a térrészhez kapcsolhatók mint a betöltöttek.

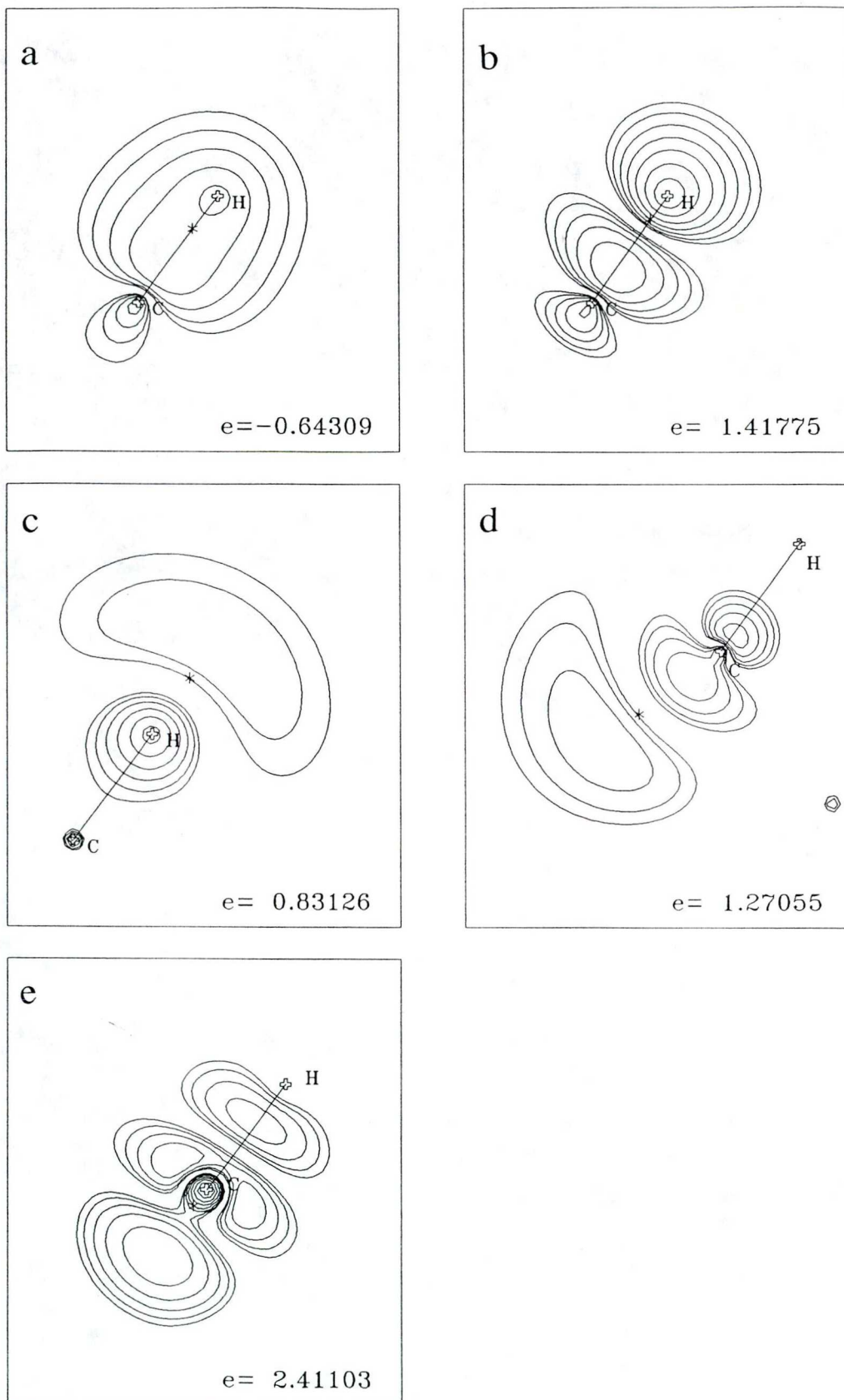
Az  $6-31G^*$  bázisban a vizsgált szénhidrogének esetében a Boys eljárás jól konvergál mind a betöltött, mind a virtuális pályákra. A 3-4. ábrák a  $6-31G^*$  bázisban kapott LMO-kat mutatják be. A betöltött pályák a minimális bázishoz hasonlóan a kötésekhez rendelhetők, a virtuális pályákra azonban ez nem igaz. A virtuális pályák között egy (b) nagyon hasonlít az STO-3G-beli virtuális pályához, vannak azonban további virtuális LMO-k, amelyekről legfeljebb annyit mondhatunk, hogy közelítőleg a kötés egyenesé mentén helyezkednek el. Két diffúz pályát kapunk a kötés két oldalán az atomoktól távolosó súlyponttal (c,d), kettőt pedig közelebbi súlyponttal a CC kötésre (e,f), és egyet a CH kötésre (e). A lokalizáció szolgáltat olyan, az ábrákon nem bemutatott pályákat is, amik majdnem tisztán d-típusúak, ezek középpontjai a C atomok közvetlen közelében vannak.



1.ábra A  $C_3H_8$   $C_1H_1$ -hez tartozó LMO-inak szintvonalas sűrűségábrája (STO-3G). a. betöltött LMO, b. virtuális LMO

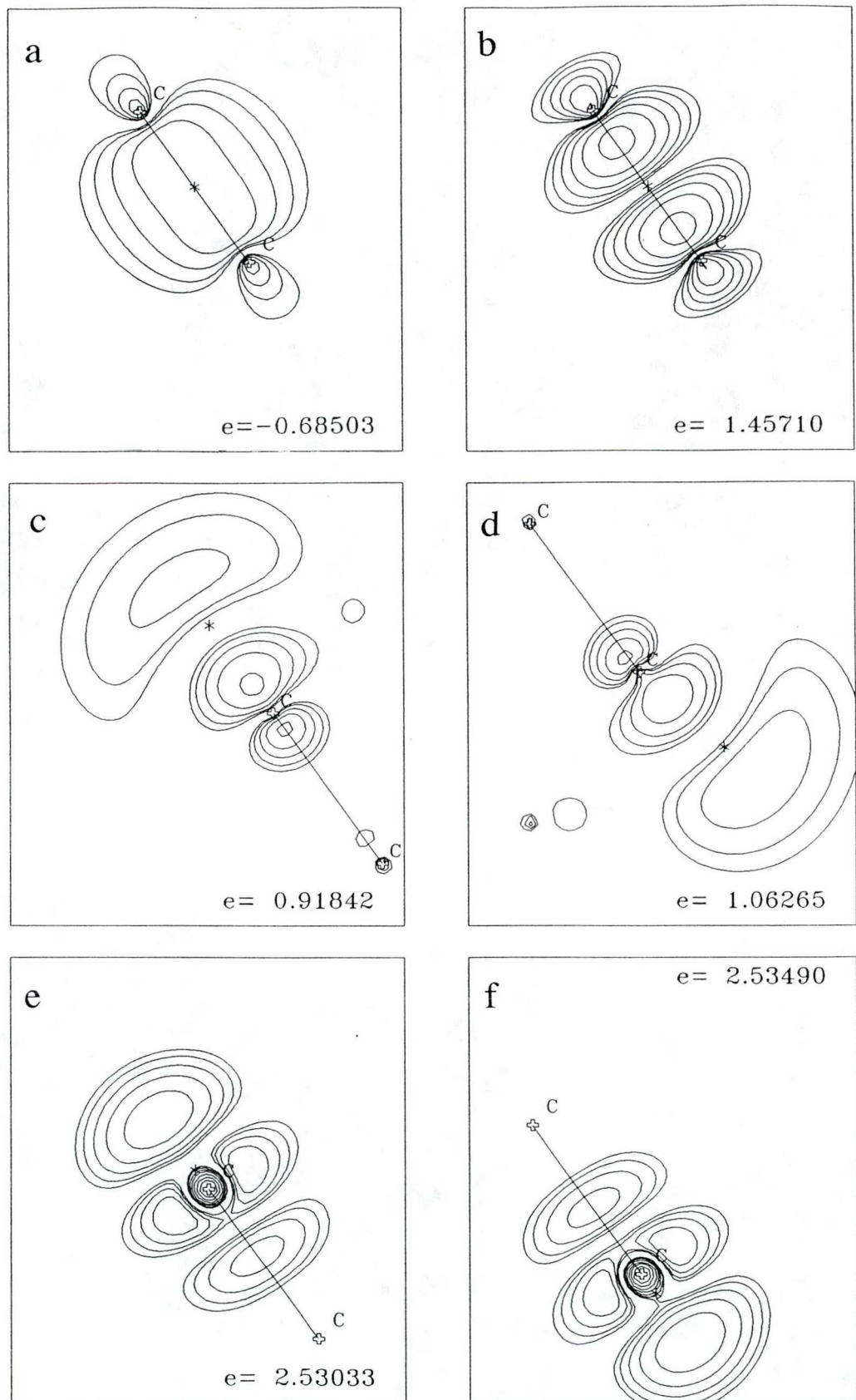


2.ábra A  $C_3H_8$   $C_1C_2$ -höz tartozó LMO-inak szintvonalas sűrűségábrája (STO-3G). a. betöltött LMO, b. virtuális LMO



3.ábra A  $C_3H_8$   $C_1H_1$ -hez tartozó LMO-inak szintvonalas sűrűségábrája (6-31G\*). a. betöltött LMO, b. virtuális LMO





**4.ábra** A  $C_3H_8$   $C_1C_2$ -höz tartozó LMO-inak szintvonalas sűrűségábrája (6-31G\*). a. betöltött LMO, b-f. virtuális LMO



### 5.1.2. Nettó atomi pályapopulációk [Kapuy és mts. 1988a, 1991c]

Egy  $\varphi_i$  lokalizált pálya térbeli kiterjedését jellemezhetjük a pálya nettó atomi populációival:

$$n(i,a) = \sum_{\alpha \in \Gamma_a} |c_{i\alpha}|^2$$

ahol  $\Gamma_a$  az a-adik atomon centrált bázisfüggvények halmaza. Ez információ ad arról, hogy az adott atomon centrált bázisfüggvények milyen súllyal szerepelnek az adott LMO-ban. Az 1. táblázatban a  $C_3H_8$  és  $C_5H_{12}$  láncvégi  $C_1H_1$  kötéséhez rendelhető betöltött és virtuális LMO-inak nettó atomi populációit láthatjuk különböző bázisokban. A két molekula pályapopulációi nagyfokú hasonlóságot mutatnak minimális bázisban, 6-31G\*-ban az egyezés rosszabb. Megállapíthatjuk, hogy a populációk gyorsan lecsengenek, azaz a molekulavégi  $C_1H_1$  kötésben a távoli atomok bázisfüggvényei elenyésző súllyal szerepelnek.

$C_3H_8$		$H_1$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$H_3$		
STO-3G	$\varphi_a$	0.29047	0.35587	0.00409	0.00261	0.00028		
	$\varphi_b$	1.51497	1.55550	0.00686	0.00179	0.00004		
6-31G*	$\varphi_a$	0.16189	0.23309	0.00363	0.00230	0.00046		
	$\varphi_b$	1.48727	0.92673	0.01085	0.01086	0.00057		
	$\varphi_c$	8.39224	10.1271	0.64521	0.28293	0.00068		
	$\varphi_d$	0.47151	20.4674	4.03352	0.37596	0.06773		
	$\varphi_e$	0.01090	6.14342	0.14309	0.00152	0.00005		
$C_5H_{12}$		$H_1$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$H_5$
STO-3G	$\varphi_a$	0.29085	0.35546	0.00405	0.00257	0.00031	0.00004	0.00001
	$\varphi_b$	1.51438	1.55560	0.00691	0.00179	0.00007	0.00002	0.00000
6-31G*	$\varphi_a$	0.16253	0.23237	0.00206	0.00300	0.00034	0.00009	0.00002
	$\varphi_b$	1.48890	0.92388	0.01126	0.01220	0.00467	0.00018	0.00003
	$\varphi_c$	8.47318	10.7894	1.00701	0.45555	0.00376	0.00413	0.00041
	$\varphi_d$	0.46380	22.4301	5.64100	0.05255	0.08544	0.00940	0.00051
	$\varphi_e$	0.00990	6.04805	0.16951	0.00623	0.00448	0.00191	0.00003

1. táblázat

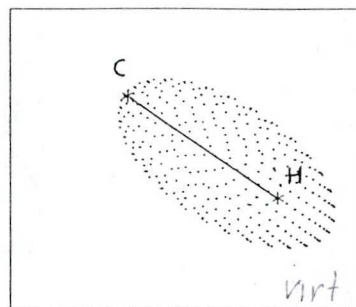
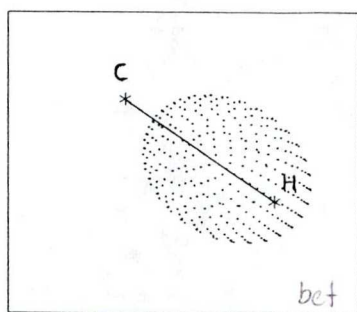
A  $C_3H_8$  és a  $C_5H_{12}$  molekulavégi  $C_1H_1$  kötéséhez rendelhető LMO-k nettó atomi populációi STO-3G és 6-31G\* bázisban

### 5.1.3. A lokalizált pályák mérete [Kapuy és mts. 1991a,c]

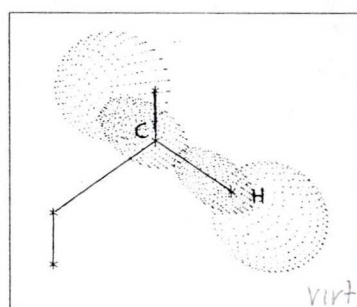
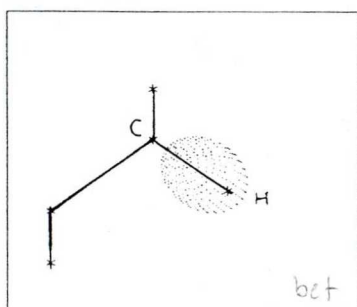
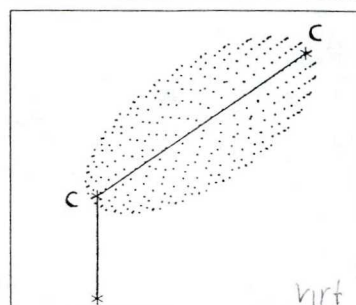
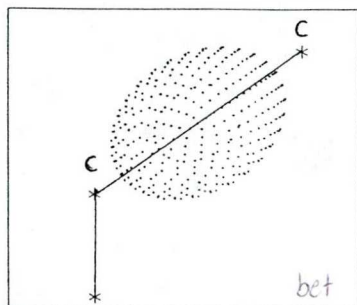
Az LMO-k kiterjedésének jellemzésére a 2. fejezetben elmondottak szerint a szintvonalas sűrűségábrákon és az atomi populációkon kívül más jellemzőt is használhatunk. Ilyen a második momentum mátrix négyzetgyöke által meghatározott ellipszoid. Az 5. ábrán a  $C_3H_8$  molekulavégi  $C_1H_1$  és  $C_1C_2$  kötéshez rendelhető betöltött és virtuális pályáihoz tartozó ellipszoidok láthatók STO-3G és 6-31G\* bázisokban. Láthatjuk, hogy a lokalizált pályák különböző, de sokszor jelentősen átfedő tartományokat foglalnak el. Az LMO effektív térfogatát, vagy méretét az ellipszoid tengelyhosszainak szorzatával definiáljuk (a 3. fejezetnek megfelelően).  $V_{eff}=abc$ , ahol

$$a=(\bar{x}^2-x_0^2)^{1/2}, b=(\bar{y}^2-y_0^2)^{1/2}, c=(\bar{z}^2-z_0^2)^{1/2}$$

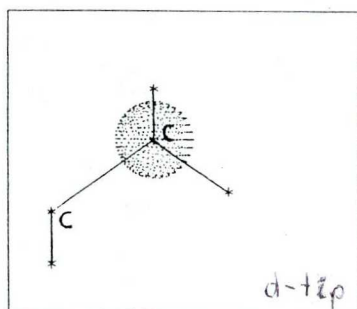
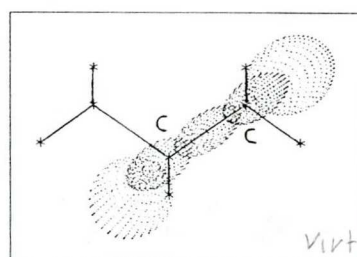
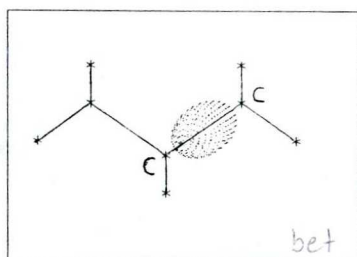
A 2-3. táblázatban a fenti LMO-k méretét, és az ellipszoidjaik tengelyeinek hosszát adtuk meg. Megállapíthatjuk, hogy minimális bázisban a betöltött és virtuális LMO-k mérete közel megegyezik. Nem minimális bázisban sem tér el túlzottan a betöltött LMO-k mérete a virtuálisokétól, a kötések két oldalára kiszorult diffúz pályák mérete is csak kb. háromszorosa a megfelelő betöltött pálya méretének. A pályák lineáris kiterjedésére jellemző a,b,c értékek közel vannak a megfelelő kötéstávolsághoz.



STO-3G



6-31G\*



5. ábra

A  $C_3H_8$  betöltött és virtuális LMO-ihoz tartozó ellipszoidok STO-3G és 6-31G\* bázisban



STO-3G		a	b	c	méret
CH <sub>4</sub>	$\varphi_a$	1.0067	0.7869	0.7869	0.6234
	$\varphi_b$	1.3948	0.6745	0.6745	0.6345
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\varphi_a$	1.0122	0.7911	0.7860	0.6294
	$\varphi_b$	1.3981	0.6962	0.6717	0.6538
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\varphi_a$	1.0130	0.7916	0.7860	0.6302
	$\varphi_b$	1.3989	0.6973	0.6716	0.6551
6-31G*		a	b	c	méret
CH <sub>4</sub>	$\varphi_a$	1.0441	0.8110	0.8110	0.68671
	$\varphi_b$	1.0466	0.5657	0.5657	0.33500
	$\varphi_c$	1.3311	1.2366	1.2366	2.03550
	$\varphi_d$	1.3056	1.2098	1.2098	1.91113
	$\varphi_e$	1.1034	0.6604	0.6604	0.48116
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\varphi_a$	1.0422	0.8167	0.8075	0.6873
	$\varphi_b$	1.0378	0.5647	0.5621	0.3295
	$\varphi_c$	1.3387	1.2382	1.2297	2.0383
	$\varphi_d$	1.3200	1.2755	1.2570	2.1163
	$\varphi_e$	1.1066	0.6992	0.6669	0.5160
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\varphi_a$	1.0424	0.8167	0.8075	0.6874
	$\varphi_b$	1.0359	0.5641	0.5608	0.3277
	$\varphi_c$	1.3334	1.2394	1.2287	2.0304
	$\varphi_d$	1.3240	1.2809	1.2517	2.1234
	$\varphi_e$	1.1075	0.7014	0.6656	0.5171

2. táblázat

A CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> molekulavégi C<sub>1</sub>H<sub>1</sub> kötéséhez rendelhető LMO-k ellipszoidjainak tengelyei, és a pályák mérete (a.u.)



**STO 3G**

		a	b	c	méret
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\varphi_a$	1.0698	0.7877	0.7835	0.6602
	$\varphi_b$	1.5088	0.6879	0.6612	0.6862
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\varphi_a$	1.0725	0.7896	0.7833	0.6633
	$\varphi_b$	1.5122	0.6866	0.6606	0.6858

**6-31 G\***

		a	b	c	méret
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\varphi_a$	1.0990	0.7937	0.7855	0.6851
	$\varphi_b$	1.1694	0.5802	0.5689	0.3860
	$\varphi_c$	1.4426	1.2079	1.2006	2.0920
	$\varphi_d$	1.3584	1.2533	1.2322	2.0978
	$\varphi_e$	1.1440	0.6368	0.6336	0.4616
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\varphi_a$	1.1025	0.7949	0.7850	0.6879
	$\varphi_b$	1.1682	0.5796	0.5733	0.3882
	$\varphi_c$	1.4485	1.2117	1.2070	2.1185
	$\varphi_d$	1.3782	1.2434	1.2379	2.1214
	$\varphi_e$	1.1464	0.6374	0.6336	0.4630

**3. táblázat**

A C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> molekulavégi C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> kötéséhez rendelhető LMO-k ellipszoidjainak tengelyei, és a pályák mérete (a.u.)

## 5.2. A lokalizációs korrekciók konvergenciája [Kapuy mts. 1991, 1993]

Az 4. fejezetben elmondottak alapján a lokalizált pályák használata miatt a CMBPT-hez viszonyítva újabb tagok az úgynevezett lokalizációs korrekciók jelennek meg a perturbációs sorban ( $E^{(m,n)}$ ,  $n \neq 0$ ). Ha ezeket a tagokat és a lokalizált pályákkal számolt kanonikus diagramok járulékát összeadjuk, akkor a megfelelő rendű kanonikus járulékot kapjuk (, ha a perturbációs sor konvergál):

$$E_{kan}^{(m)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}_n^{(m)}, \quad \text{ahol} \quad \mathcal{E}_n^{(m)} = \sum_{i=1}^n E^{(m,i)}.$$

Itt  $E_{kan}^{(m)}$  az  $m$ -ed rendű CMBPT korrekció. A módszer alkalmazhatósága szempontjából fontos, hogy a sor konvergál-e, és ha igen akkor milyen gyorsan. Az alábbiakban a másod- és harmadrendű kanonikus diagramokból származtatott lokalizációs korrekciók konvergenciájának jellemzőit vizsgáljuk. A számolásokat telített szénhidrogénekre ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) végeztük, korábban leírt modell-geometria felhasználásával, minimál (STO-3G) és közepes (6-31G\*) bázisban. A lokalizációs korrekciók számítása az eredetileg Csépes és Kapuy által javasolt módon [1985], a Wigner féle  $2n+1$ -es szabály felhasználásával történt.

A 6.a ábra a minimál bázisos eredményt mutatja. A vízszintes tengelyen az egyrészecke vertexek számát, a függőlegesen az adott rendig felösszegzett korrekciókat láthatjuk a kanonikus járulék százalékában. A 6.b ábrán a 6-31G\* bázisos eredmény látható.

Az alábbi megállapításokat tehetjük:

- a. A lokalizációs korrekciók mind másod-, mind harmadrend esetén konvergálnak a megfelelő kanonikus korrekcióhoz.
- b. Minimál bázisban a másod- és harmadrend esetén is gyorsabb a konvergencia mint a 6-31G\* bázisban. Ez annak köszönhető, hogy a virtuális pályák nagy száma miatt sok

az off-diagonális Fock mátrixelem és így nagyobb a perturbáció. Ezt támasztják alá azok a számolások, ahol a virtuális alteret részekre bontottuk, és ezeket külön-külön lokalizáltuk [Kapuy és mts. 1990]. Ebben az esetben ugyanis a Fock mátrixban zéró blokkok jelennek meg, és így a perturbáció kisebb lesz, amivel a konvergencia is gyorsul.

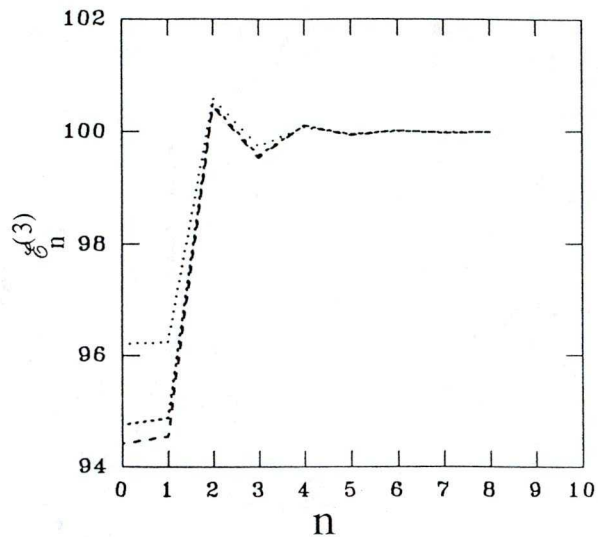
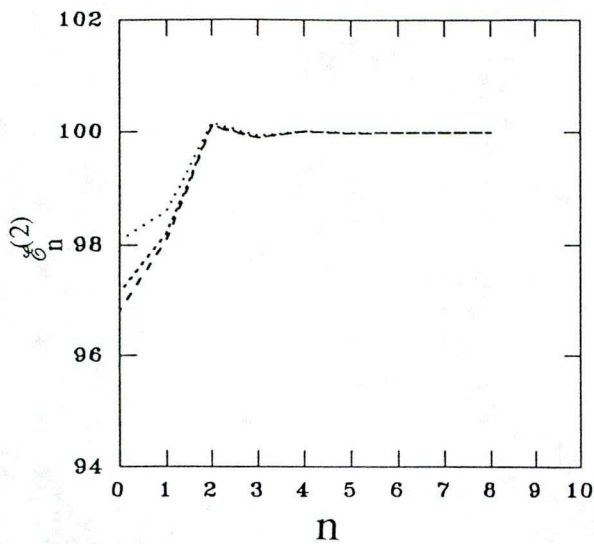
c. Mindkét bázis esetében a másodrend konvergenciája gyorsabb mint a harmadrendé.

d. A rendszer méretének növekedésével csak kis mértékben változnak a konvergencia sajátságok.

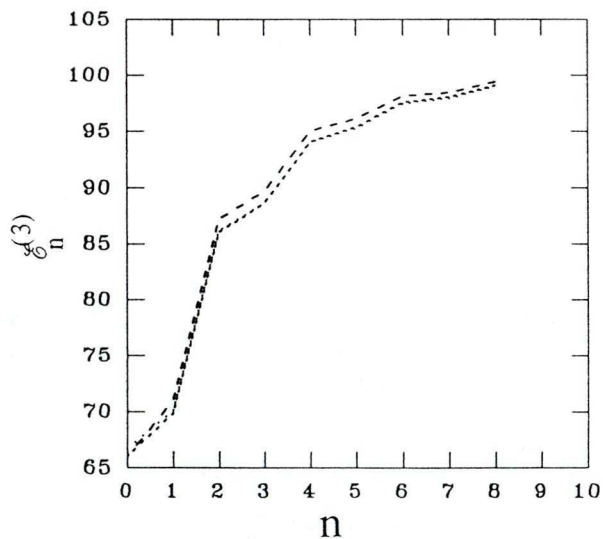
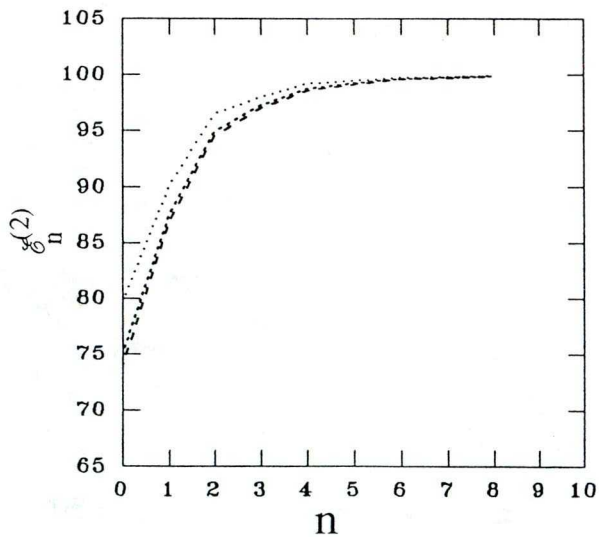
e. A konvergencia gyorsasága:

- minimális bázis esetén az összeg már  $n=2$  esetén 1%-nál kevesebbel tér el a kanonikus korrekció értékétől mind másod-, mind harmadrendben.
- a 6-31G\* bázis esetén  $n=4$ -re az eltérés a másodrend esetén  $< 3\%$ , harmadrendnél  $< 5\%$ . A harmadrend esetében a 3% körüli hibához figyelembe kell venni a hatodrendű lokalizációs korrekciókat is.

STO 3G



631 G\*



..... CH<sub>4</sub>  
 ..... C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>  
 - - - - C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

6. ábra A lokalizációs korrekciók konvergenciája STO-3G és 6-31G\* bázisban.

Az  $\sigma_n^{(m)}$  értékét az  $E_{kan}^{(m)}$  százalékában tüntettük fel ( $m=2,3$ ).



### 5.3. Lokalizált pályákkal számolt mennyiségek távolságfüggése

Kapuy javasolta [1981], hogy az MBPT számolások munkaigényének csökkentésére - a lokalizált pályák távolsága alapján - előzetesen becsüljük meg a kételektron integrálok nagyságát. A kételektron integrálokban négy MO szerepel.

$$\langle ij|kl \rangle = \int \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_k(\mathbf{r}_1)r_{12}^{-1}\varphi_j(\mathbf{r}_2)\varphi_l(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

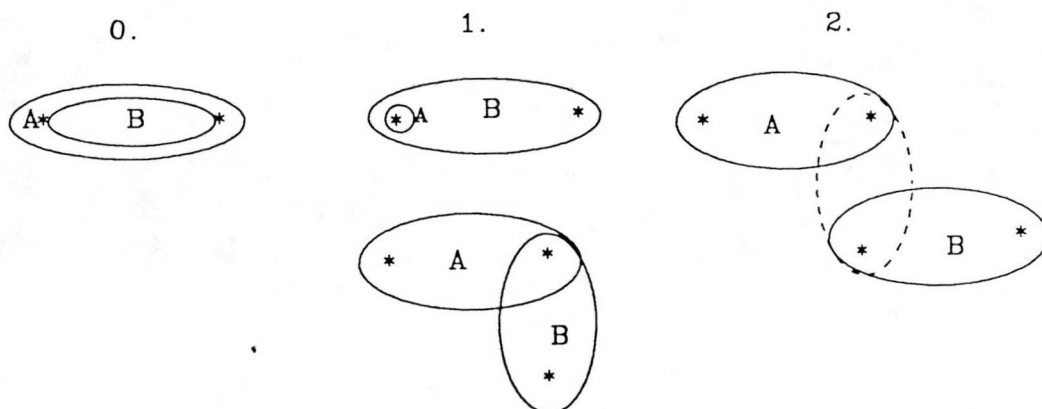
(A számolásainkban  $\varphi$  valós.) Ha az azonos argumentumú  $\varphi$ -k egymástól távoli tartományokra lokalizáltak, akkor a szorzatuk mindenütt kicsi lesz és így várhatóan az integrál is. Kapuy és mts. ciklikus poliénekre végeztek PPP LMBPT számolásokat, ahol az integrálok nagyságának becsléséhez bevezették az LMO-k szomszédságának rendjét [1984]. Pipek és mts. egy más elven alapuló integrálbecslési módszert [1984] dolgoztak ki, ezzel végztek alacsony rendű LMBPT számolásokat ( $E^{(2,0)}$ ,  $E^{(2,1)}$ ,  $E^{(2,2)}$ ) és vizsgálták az elhanyagolás lehetőségeit [1986].

Az alábbiakban először a Kapuy által bevezetett szomszédságfogalmat általánosítjuk minimál bázisos HF számolás esetére, és ennek segítségével vizsgáljuk a korrelációs energiajárulékok távolságfüggését. A második részben bevezetjük az LMO-k távolságát és ennek segítségével a számolásokat egyszerűsítő elhanyagolási eljárást javaslunk.

#### 5.3.1. Szomszédság rendje [Kapuy és mts. 1987]

A Kapuy által bevezetett szomszédság fogalmat kiterjesztettük minimál bázisos HFR módszer esetére is. Telített szénhidrogén molekulákra végeztünk számolásokat. Itt minimál bázis esetén a lokalizált pályák egy vagy két atomhoz rendelhetők (betöltött és virtuális pályák esetén egyaránt).

Két LMO szomszédsági rendjének ( $\mathcal{N}(i,j)$ ) definíciója:  $\phi_i$  és  $\phi_j$  0. szomszéd, ha azonos atomhoz vagy atomokhoz rendelhetők, első szomszéd, ha van közös atomjuk és nem 0. szomszédok, 2. ha egy, mindkét pályához első szomszéd pályával vannak összekötve, stb...



Ezen szomszédságfogalom segítségével vizsgáltuk, az  $E^{(2,0)}$  járulékok valamint a párkorrelációs energia:

$$E_{i,j}^{(2,0)} = \sum_{a,b} \frac{\langle ij|ab \rangle \{2\langle ij|ab \rangle - \langle ij|ba \rangle\}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

távolságfüggését. [Kapuy és mts. 1987, 1988a, 1988b, 1990]. Az  $\langle ij|kl \rangle$  kételektron integrálokhoz az

$$\mathcal{N}(ijkl) = \max(\mathcal{N}(i,k), \mathcal{N}(j,l))$$

szomszédsági rendet rendeltük, ahol  $\mathcal{N}(i,j)$  az i-edik és j-edik LMO szomszédságának rendje. Analóg módon az integrálszorzatokhoz is rendelhetünk egy szomszédsági rendet, az integrálokhoz rendelték maximumát.

Néhány jellegzetes párkorrelációs energiajárulékok szomszédság rendje szerinti felosztása a 4.a-b táblázatban látható. Az egyes oszlopokban a különböző  $\mathcal{N}$ ekhez  $\downarrow a$

tartozó járulékok láthatók. Szembetűnő, hogy a különböző molekulákra a párkorrelációs járulékok, sőt az egyes szomszédsági rendhez tartozó értékek is nagy hasonlóságot mutatnak. Ez lehetővé teszi, hogy a nagyobb molekula párkorrelációs energiáit a kisebb molekula párkorrelációival helyettesítsük, és így  $E^{(2,0)}$  közelítő értékét kapjuk [Bogár 1987]. Megállapíthatjuk továbbá, hogy a 2. szomszéd járulékkal bezáróan az  $E_{\text{kan}}^{(2)}$  több mint 99%-át megkapjuk. Az 5. táblázat az  $E^{(2,0)}$  korrekciók  $\mathcal{A}$ -függését mutatja. A teljes másodrendű korrekció a párkorrelációkhoz hasonló viselkedést mutat, 2. szomszédig a kanonikus járuléknak több mint 99%-át kapjuk.

Látható, hogy minimális bázisban a vizsgált járulékok esetében a szomszédsági rend alkalmas a lokális és nemlokális részek szétválasztására úgy, hogy a nemlokális járulék elhanyagolható lesz.

## 4.a táblázat

Az  $E_{ii}^{(2,0)}$  párkorrelációs energia szomszédság rendje szerinti felosztása  
STO-3G bázisban (a.u.)

$i=C_1H_1$

	Teljes	0.	1.	2.	3.	4.	5.
CH <sub>4</sub>	-0.10838e-1	-0.10222e-1	-0.61574e-3				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.10836e-1	-0.10200e-1	-0.62184e-3	-0.12840e-4	-0.10731e-5		
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-0.10834e-1	-0.10199e-1	-0.62054e-3	-0.12859e-4	-0.10745e-5	-0.17829e-6	-0.39500e-7

$i=C_1H_{11}$

	Teljes	0.	1.	2.	3.	4.	5.
CH <sub>4</sub>	-0.10838e-1	-0.10222e-1	-0.61574e-3				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.10843e-1	-0.10202e-1	-0.62626e-3	-0.13378e-4	-0.17016e-5		
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-0.10843e-1	-0.10203e-1	-0.62534e-3	-0.13261e-4	-0.16260e-5	-0.67444e-7	-0.10500e-7



**4.b táblázat**

Az  $E_{ij}^{(2,0)}$  párkorrelációs energia szomszédság rendje szerinti felosztása  
STO-3G bázisban (a.u.)

$i=C_1H_1, j=C_1H_{11}$

Teljes	0.	1.	2.	3.	4.	5.
CH <sub>4</sub>	-0.20326e-2	-0.23247e-2	0.29207e-3			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.21412e-2	-0.23728e-2	0.30475e-3	-0.65253e-4	-0.79216e-5	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-0.21397e-2	-0.23725e-2	0.30534e-3	-0.64367e-4	-0.78175e-5	-0.30547e-6 -0.90522e-7

$i=C_1H_{11}, j=C_2H_2$

Teljes	0.	1.	2.	3.	4.	5.
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.89710e-4	-0.66844e-4	-0.85697e-5	-0.13710e-4	-0.58622e-6	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-0.89606e-4	-0.66305e-4	-0.87080e-5	-0.13867e-4	-0.72623e-6	0.10036e-8 -0.50903e-9

**5. táblázat**

Az  $E^{(2,0)}$  szomszédság rendje szerinti felosztása  
a teljes  $E^{(2,0)}$  százalékában (STO-3G)

	0.	1.	2.	3.	4.	5.
CH <sub>4</sub>	97.89	2.11				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	94.17	3.46	2.99	0.08		
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	93.03	3.84	2.95	0.17	0.00	0.00



### 5.3.2. Az LMO-k távolsága

A minimál bázisos HF teljes energia számolások eredményei távol vannak a HF limittől. A minimál bázisban számolt korrelációs energia is csak töredéke a teljes korrelációs energiának. Az alkalmazhatóság szempontjából fontos, hogy a módszerünk működjön nagyobb bázisban is. A korábban használt távolságfogalom (szomszédsági rend) a nagybázisos virtuális pályák kötési egyenes menti "szétszóródása" miatt alkalmatlan volt az általánosításra, így áttértünk a legkézenfekvőbb LMO távolságra, két LMO távolságának a középpontjaik távolságát tekintettük.

$$d(i,j) = |\langle r_i \rangle - \langle r_j \rangle|$$

Az alábbiakban megvizsgáljuk, hogy ez a pályatávolság alkalmas-e a kételektron integrálok és a korrelációs energia korrekciók nagyság szerinti becslésére. Ez lehetővé tenné, hogy bizonyos előre meghatározható tagokat kihagyjunk a számolásainkból csökkentve ezzel a munkaigényt.

A fejezet első részében a kételektron integrálokhoz -a szomszédsági rendhez hasonlóan- hozzárendelünk egy távolságot, és megvizsgáljuk, hogy az integrálok nagysága milyen kapcsolatban van vele. A második részben az  $E^{(2,n)}$  és az  $E^{(3,n)}$  korrelációs energiakorrekciók viselkedését vizsgáljuk miközben a kételektron integrálokat egy adott távolság felett elhanyagoljuk. Meghatározzuk azt a távolságot, ami felett elhanyagolva az integrálokat már jelentéktelen lesz az eltérés az elhanyagolás nélküli értéktől. Megvizsgáljuk mekkora az elhagyható integrálok aránya.

#### *$\alpha$ . A kételektron integrálok*

Egy  $\langle ij|kl \rangle$  kételektron integrálhoz rendeljük hozzá a

$$d(ijkl) = \max(d(i,k), d(j,l))$$

távolságot. Az  $E^{(2,n)}$ ,  $E^{(3,n)}$  korrekciókhoz csak a  $\langle h_1h_2|h_3h_4 \rangle$ ,  $\langle h_1h_2|p_1p_2 \rangle$ ,  $\langle h_1p_1|h_2p_2 \rangle$  és  $\langle p_1p_2|p_3p_4 \rangle$  integrálok szükségesek (p részecske, h lyukindex), ezért csak ezek távolságfüggésével foglalkozunk. A 7. ábra a  $C_3H_8$  integráljainak viselkedését mutatja STO-3G és 6-31G\* bázisban, a 8. ábra a  $C_5H_{12}$ -re vonatkozó értékeket mutatja. A függőleges tengelyen az integrálok abszolút értékének  $I=|\langle ij|kl \rangle|$  szakaszonként vett maximumát tüntettük fel logaritmikus skálán, a vízszintes tengelyen a  $d(ijkl)$  távolságot. Megállapíthatjuk, hogy az integrálok abszolútértéke mindkét bázis esetében exponenciálisan csökken a távolság növekedésével, és 10-12 a.u. alatt kb. három nagyságrendet esik. Tehát a  $d(ijkl)$  érték valóban alkalmas az elhanyagolható integrálok kiválasztására.

*β. Az  $E^{(2,n)}$  és  $E^{(3,n)}$  korrekciók*

Az  $E^{(m,n)}$  korrelációsenergia korrekciók kifejezéseiben kételektron integrálszorzatok szerepelnek. Alkalmazzunk az integrálokhoz rendelt távolság szerinti levágást:

$$\langle ij|kl \rangle = \begin{cases} 0 & \text{ha } d(ijkl) > d_0 \\ \langle ij|kl \rangle & \text{ha } d(ijkl) \leq d_0 \end{cases}$$

Jelöljük  $E^{(m,n)}(d_0)$ -lal az  $E^{(m,n)}$  korrekció  $d_0$ -nál történő levágásokkal számolt értékét. A 6-7. táblázatban az  $E^{(2,n)}(d_0)$   $d_0$  függését láthatjuk. Az egyes sorokban az adott n-hez tartozó járulékok láthatók különböző  $d_0$  értékek esetében. Az első oszlop a levágás nélküli értéket mutatja ( $E^{(2,n)}(\infty)$ ). STO-3G bázisban már  $d_0=1.0$  a.u. -re is több mint 80%-át kapjuk az elhanyagolás nélküli értéknek,  $d_0=3.0$  a.u. esetében pedig több mint 95%-át. 6-31G\* bázisban a  $d_0 < 2.0$ -hoz tartozó értékek a  $E^{(2,n)}(\infty)$ -nek csak elenyésző töredékét adják, és sokszor a járulék előjele sem egyezik.  $d_0=3.0$  a.u.-re az  $E^{(2,n)}(\infty)$ -nek mintegy 70 %-át,  $d_0=5.0$  a.u.-re pedig körülbelül 95%-át kapjuk.

A 8-9. táblázatban az  $E^{(3,n)}(d_0)$   $d_0$  függését láthatjuk. Minimál bázisban  $d_0=1.0$  a.u.-re

mintegy 70%-át kapjuk az elhanyagolás nélküli értéknek,  $d_0=6.0$  a.u. esetében pedig  $\approx 1\%$ -os hibájú eredményt kapunk. (Az  $E^{(3,1)}$  ettől eltérő viselkedést mutat, és csak  $d_0=6.0$  a.u.-nál ad megfelelő értéket.) 6-31G\* bázisban az  $E^{(3,n)(\infty)}$ -től való eltérés  $d_0=4.0$  a.u.-ra 5-6%,  $d_0=6.0$  a.u.-ra  $\approx 1\%$ .

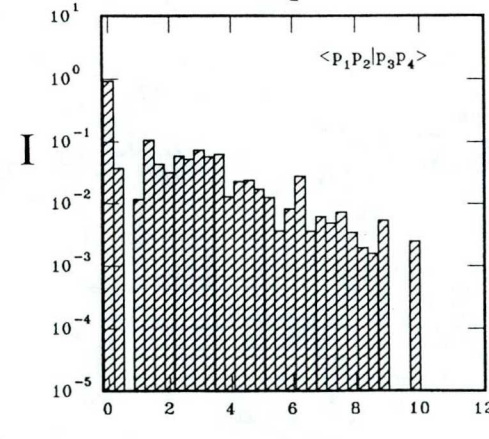
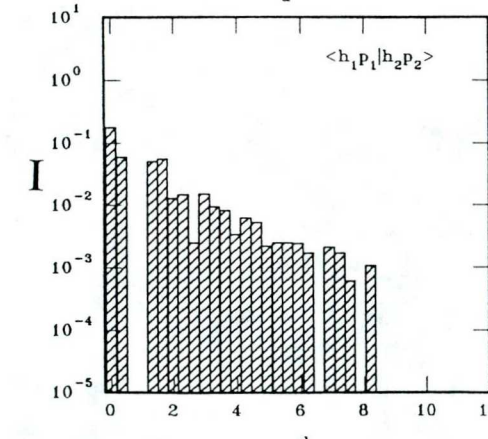
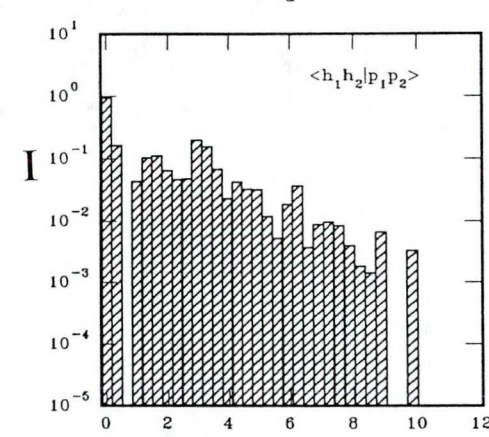
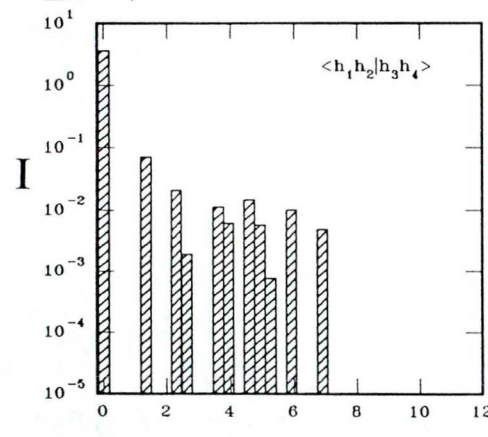
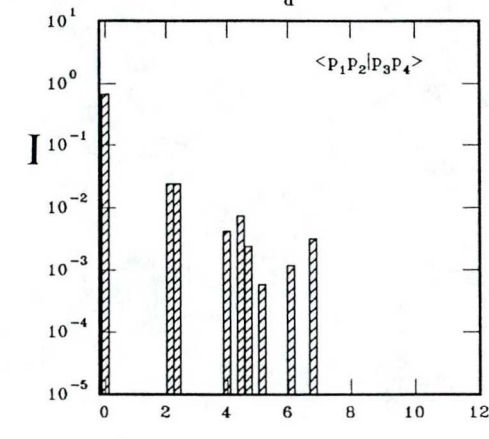
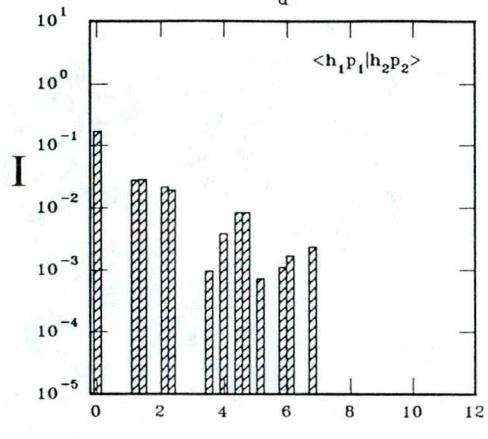
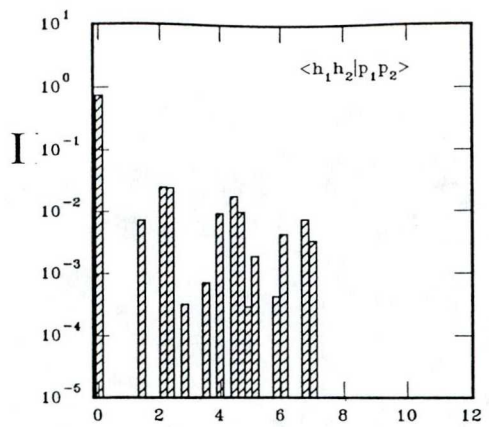
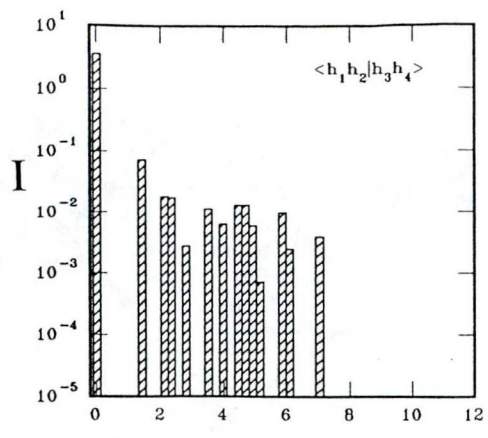
### *$\gamma$ . Felösszegzett járulékok*

A célkitűzésünknek megfelelően a lokalizált pályákkal számolt korrekciók felösszegzett értékének

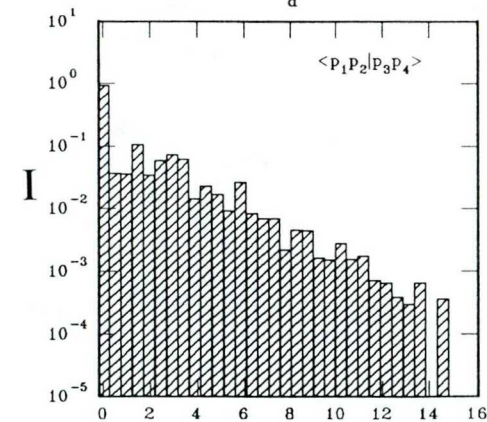
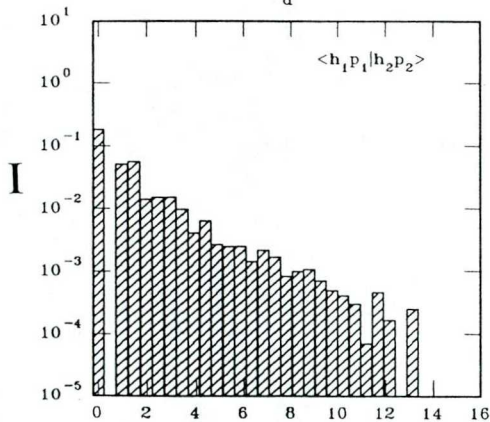
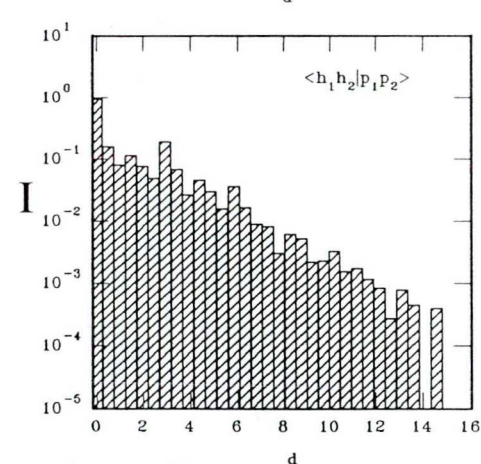
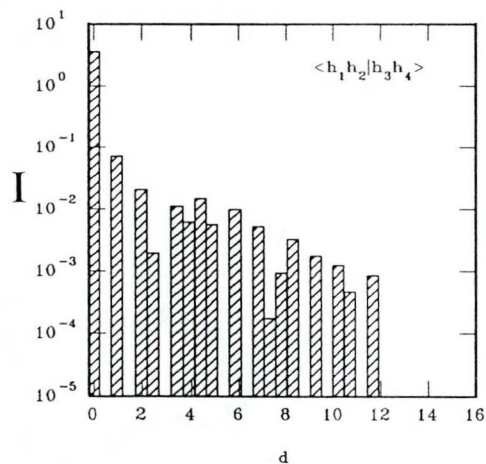
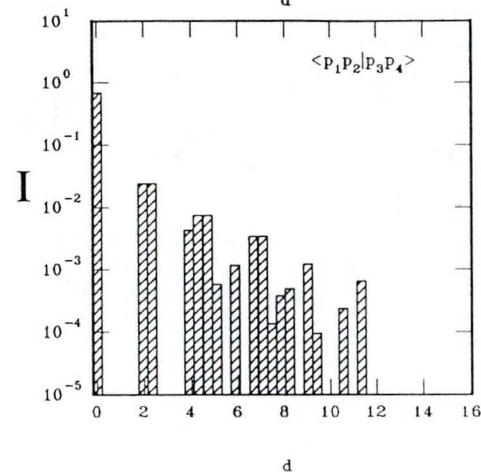
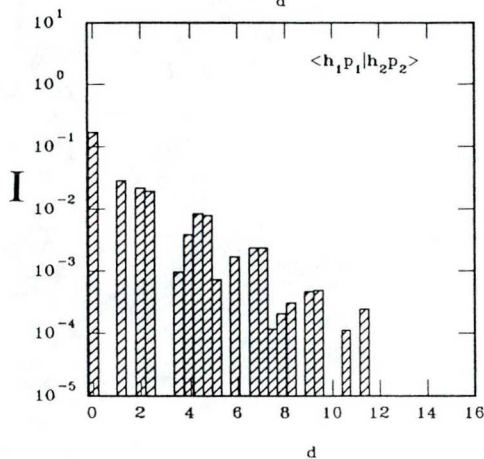
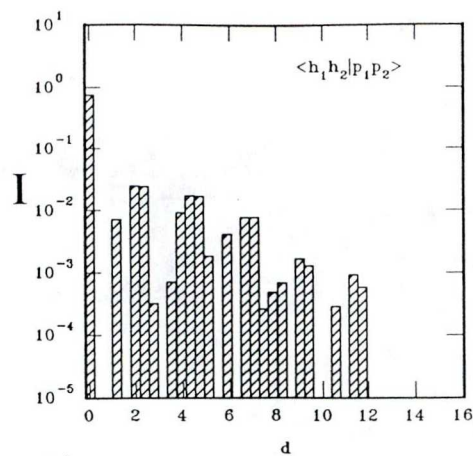
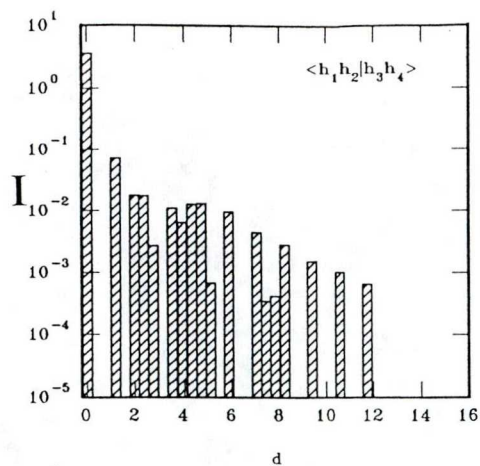
$$\xi_n^{(m)}(d_0) = \sum_{i=0}^n E^{(m,i)}(d_0)$$

$d_0$  függését is megvizsgáltuk a  $C_3H_8$  és  $C_5H_{12}$  molekulákra. Mint azt a konvergencia vizsgálatnál a 4.2. fejezetben láttuk az 5% pontosságú eredményhez STO-3G bázis esetében legalább  $n=2$ , 631-G\* bázisnál  $n=4$  szükséges. A 9-10. ábrán az ezekhez az  $n$  értékekhez tartozó görbék láthatók. Az  $\xi_n^{(m)}(d_0)$  értékét a  $E_{kan}^{(m)}$  százalékában tüntettük fel. Az ábrákon az  $n=0$ -hoz tartozó görbéket is bemutatjuk. Az  $n=0$ -hoz tartozó görbék alakja valmennyi esetben hasonlít az  $n \neq 0$  görbéhez. A 6-31G\* bázisban számolt másodrendű korrekcióknál az integrálokat  $d_0=1.0$  a.u. felett elhanyagolva a teljes értéknek csak töredékét ( $\approx 25\%$ ) kapjuk. A többi esetben ez az érték lényegesen nagyobb ( $\geq 65\%$ ). Az  $\xi_n^{(m)}(d_0)$  görbék változása a 0.0 -3.0 a.u. tartományon a legnagyobb. Megállapíthatjuk, hogy  $d_0=5$ -nél levágva az integrálokat az  $E_{kan}^{(m)}$  több, mint 95%-át megkapjuk mind a másod, mind a harmadrendű korrekciók esetén mindkét bázisban.





7. ábra A  $C_3H_8$  kételektron integráljai abszolút értékének  $I = |\langle ij | kl \rangle|$   $d(ijkl)$  függése STO-3G és 6-31G\* bázisban.



8. ábra A  $C_5H_{12}$  kételekton integráljai abszolút értékének  $I = |\langle ij | kl \rangle|$   $d(ijkl)$  függése STO-3G és 6-31G\* bázisban.

6.táblázat

A másodrendű kanonikus diagramokból származtatott lokalizációs korrekciók értékei a különböző  $d_0$  levágásoknál a levágás nélküli érték százalékában. STO-3G bázis

da

a.  $C_3H_8$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	-0.154544	94.1722	94.1722	94.7711	97.6293	97.6362	97.6362	99.9637
1	-0.001702	0	0	45.3847	94.7494	95.3756	95.3756	99.7284
2	-0.003027	92.3437	92.3437	90.4806	99.0183	99.0026	99.0026	100.016
3	0.000331	90.3971	90.3971	84.4464	99.3256	99.3056	99.3056	100.175
4	-0.000168	85.2743	85.2743	82.6944	99.9881	100.025	100.025	100.043
5	0.000042	82.4795	82.4795	79.2802	100.518	100.608	100.608	100.149
6	-0.000016	81.5955	81.5955	78.9858	100.864	100.989	100.989	100.063
7	0.000005	80.6843	80.6843	77.9341	101.292	101.47	101.47	100.096
8	-0.000002	80.3088	80.3088	77.6961	101.454	101.668	101.668	100.041

b.  $C_5H_{12}$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	-0.253792	93.0261	93.0261	93.6411	96.8708	96.8792	99.8936	99.8953
1	-0.003383	0.0	0.0	38.8721	88.9961	89.6444	98.4516	98.2902
2	-0.005209	92.0838	92.0838	90.2407	98.4252	98.4068	99.9602	99.946
3	0.000515	96.2431	96.2431	89.3489	100.933	100.9	100.763	100.721
4	-0.000298	86.8895	86.8895	84.2208	100.058	100.098	100.126	100.053
5	0.000072	85.683	85.683	82.1073	101.447	101.551	100.615	100.469
6	-0.000030	83.8668	83.8668	81.1058	101.493	101.635	100.345	100.165
7	0.000009	83.2297	83.2297	80.2398	102.303	102.51	100.608	100.36
8	-0.000003	82.5409	82.5409	79.7823	102.462	102.706	100.493	100.205



## 7. táblázat

A másodrendű kanonikus diagramokból származtatott lokalizációs korrekciók értékei a különböző  $d_0$  levágásoknál a levágás nélküli érték százalékában. 6-31G\* bázis

ba

a.  $C_3H_8$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	-0.309494	30.7437	30.7437	81.5144	87.405	98.6478	99.5605	99.7871
1	-0.051648	-1.18705	-1.18705	58.417	72.6728	96.1886	99.0076	99.5678
2	-0.030081	27.1325	27.1325	74.0324	82.0436	96.5179	98.7719	99.485
3	-0.009395	4.25728	4.25728	61.0539	74.8409	93.9898	98.0371	99.0785
4	-0.006062	26.1438	26.1438	72.8971	80.5862	94.8813	98.0876	99.1146
5	-0.002154	8.06843	8.06843	63.5866	77.3169	91.8391	97.0808	98.542
6	-0.001633	25.2934	25.2934	71.9407	79.343	93.7284	97.6191	98.8452
7	-0.000504	10.0939	10.0939	66.4624	80.9058	88.6991	95.7351	97.7125
8	-0.000556	23.0408	23.0408	69.4277	77.2228	93.4315	97.5746	98.8439

b.  $C_5H_{12}$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	-0.506528	30.2706	30.28	80.94	86.8747	98.2059	99.3227	99.6931
1	-0.089135	-1.15751	-1.157	56.02	71.6961	94.8698	98.2053	99.261
2	-0.051640	25.6345	25.63	71.68	79.8345	95.1285	97.9122	99.1438
3	-0.016913	3.73668	3.74	58.73	72.2274	91.9263	96.6964	98.5557
4	-0.010751	24.1004	24.10	42.68	77.2927	92.8413	96.7742	98.553
5	-0.004020	6.81922	6.85	60.15	73.4853	89.2003	95.3042	97.8103
6	-0.002947	23.178	23.17	68.10	75.4536	91.2925	96.0169	98.0968
7	-0.000996	8.05661	8.03	61.58	75.6638	85.5915	93.5294	96.7932
8	-0.001000	21.4822	21.48	66.09	73.148	90.8653	95.8675	97.959



## 8. táblázat

A harmadrendű kanonikus diagramokból származtatott lokalizációs korrekciók értékei a különböző  $d_0$  levágásoknál a levágás nélküli érték százalékában. STO-3G bázis

ba

a.  $C_3H_8$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
0	-0.0364669	81.0065	81.0065	80.6105	99.5891	99.5914	99.5914	99.9543	99.9946
1	-0.0000490	0	0	-152.334	-297.969	-299.618	-299.618	77.0085	99.1459
2	-0.0021516	76.1814	76.1814	75.563	98.6123	98.6269	98.6269	99.9356	99.9991
3	0.0003458	71.8307	71.8307	72.4926	103.4	103.529	103.529	100.256	100.003
4	-0.0002037	71.4885	71.4885	71.2681	99.7878	99.8898	99.8898	99.9941	100
5	0.0000623	71.4327	71.4327	71.3535	101.749	101.937	101.937	100.125	99.9957
6	-0.0000277	72.0185	72.0185	71.651	100.805	101.009	101.009	100.024	99.9941
7	0.0000104	73.2317	73.2317	72.7261	101.57	101.836	101.836	100.059	99.9884
8	-0.0000044	74.0387	74.0387	73.3538	101.336	101.634	101.634	100.007	99.9851

b.  $C_5H_{12}$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	-0.0579515	80.8065	80.8065	80.3933	99.7143	99.7175	99.9437	99.9542
1	-0.0000852	0.0	0.0	-142.087	-316.45	-318.498	65.1527	67.3779
2	-0.0036097	76.1081	76.1081	75.4608	98.6794	98.6937	99.9421	99.9376
3	0.0005568	72.6439	72.6439	73.35	104.668	104.828	100.654	100.57
4	-0.0003568	72.0494	72.0494	71.7638	100.086	100.2	100.096	100.027
5	0.0001070	72.2994	72.2994	72.1835	102.704	102.927	100.487	100.349
6	-0.0000503	72.7583	72.7583	72.3327	101.462	101.694	100.269	100.112
7	0.0000191	74.0463	74.0463	73.497	102.609	102.919	100.461	100.25
8	-0.0000842	74.7609	74.7609	74.0386	102.331	102.671	100.373	100.133

## 9. táblázat

A harmadrendű kanonikus diagramokból származtatott lokalizációs korrekciók értékei a különböző  $d_0$  levágásoknál a levágás nélküli érték százalékában. 6-31G\* bázis

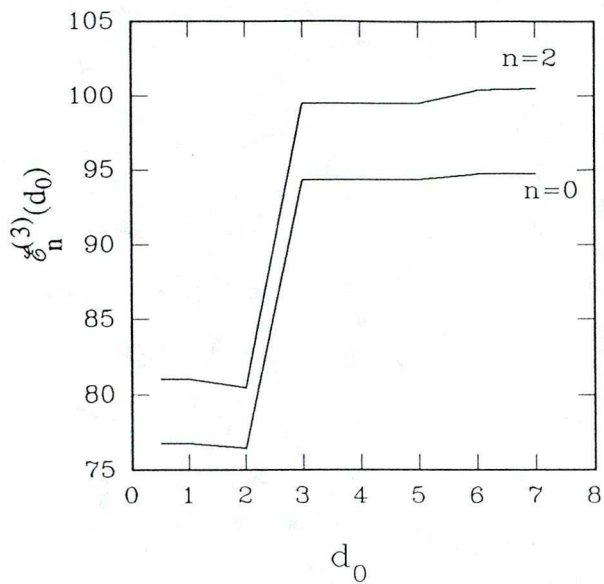
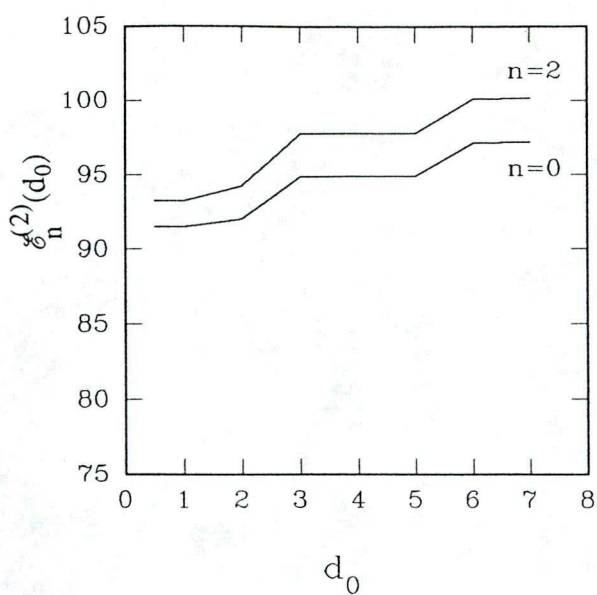
da

a.  $C_3H_8$ 

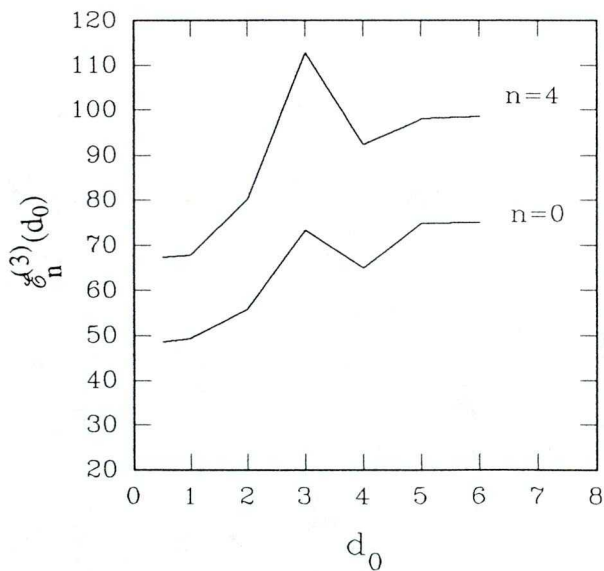
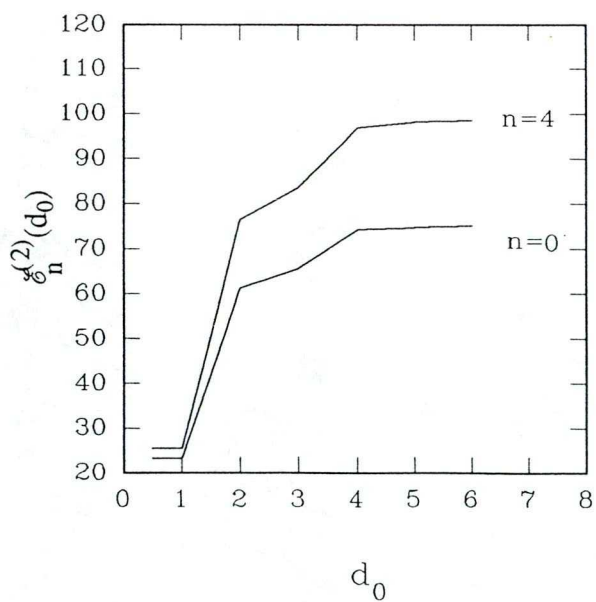
$n \setminus d_0$	nincs levágás	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	-0.0242842	73.605	74.7982	84.731	110.76	98.162	99.4247	99.8435
1	-0.0014036	3.09741	-1.89964	43.2532	227.739	95.003	101.045	99.7347
2	-0.0059346	82.7599	82.8123	95.868	123.034	98.7811	99.5291	99.8561
3	-0.0009571	32.4301	31.2287	68.278	165.215	98.6552	100.106	99.695
4	-0.0019984	80.205	79.8879	96.015	120.681	99.0919	99.5223	99.8374
5	-0.0004811	40.4399	38.7722	74.4888	142.47	99.4059	99.4215	99.6873
6	-0.0008035	71.7708	71.4039	91.4526	112.866	98.4455	99.4453	99.7929
7	-0.0001676	44.7624	42.0317	80.2229	148.455	100.481	98.3118	99.4055
8	-0.0003850	58.5485	58.307	83.769	102.073	97.1431	99.5468	99.8161

b.  $C_5H_{12}$ 

$n \setminus d_0$	nincs levágás	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
0	-0.037516	76.4695	86.014	112.326	98.5874	99.6891	99.914	99.9925
1	-0.001908	-2.34392	63.4062	278.859	104.445	107.566	102.2	101.147
2	-0.009040	86.3066	99.7055	128.186	100.293	100.465	100.163	100.111
3	-0.001352	34.5117	87.227	196.707	106.281	105.174	101.654	100.858
4	-0.003047	83.717	101.239	127.444	101.201	100.814	100.257	100.163
5	-0.000703	41.1739	90.7191	165.834	105.564	103.467	101.326	100.687
6	-0.001241	74.6034	96.3147	118.828	100.468	100.642	100.163	100.125
7	-0.000254	42.9452	98.4666	173.106	106.914	102.656	101.254	100.703
8	-0.000601	61.0062	87.399	105.871	98.6528	100.339	100.016	100.026

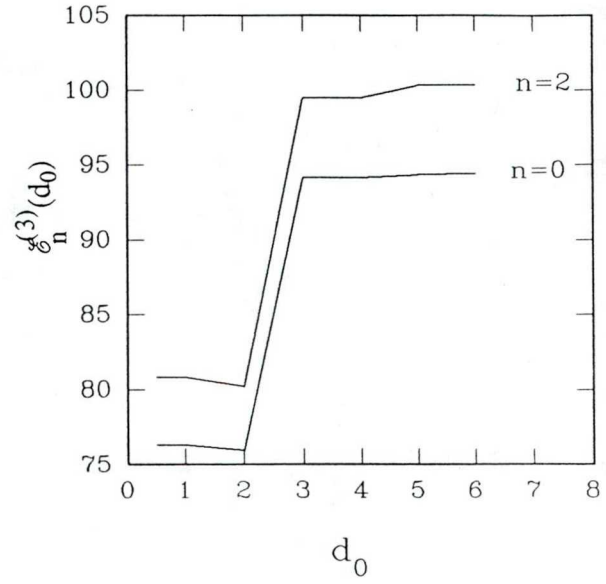
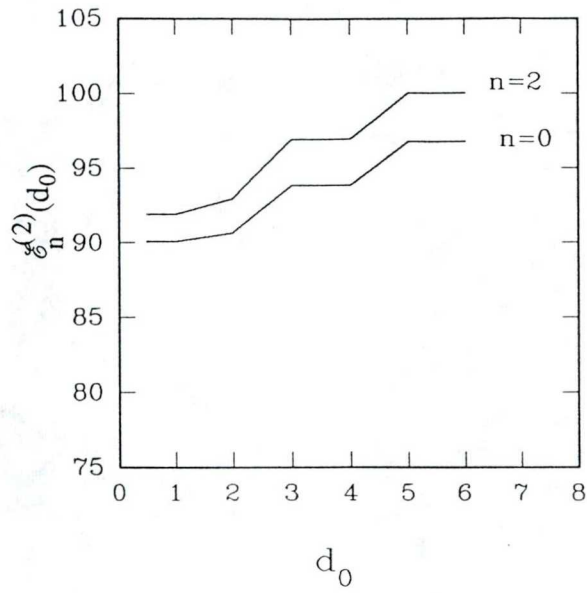


6 31 G\*

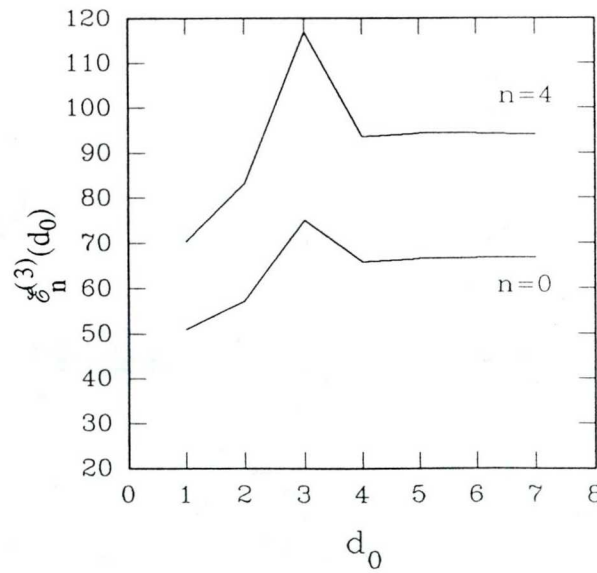
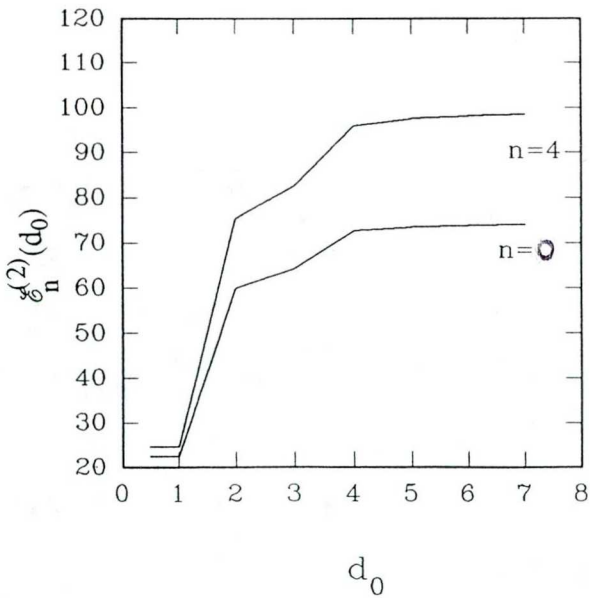


9. ábra Az  $n$ -ed rendig felösszegzett lokalizációs korrekciók  $\epsilon_n^{(m)}(d_0)$   $d_0$  függése a  $C_3H_8$  molekulára STO-3G és 6-31G\* bázisban.

STO 3G



6 31 G\*



10. ábra Az  $n$ -ed rendig felösszegzett lokalizációs korrekciók  $\xi_n^{(m)}(d_0)$   $d_0$  függése a  $C_5H_{12}$  molekulára STO-3G és 6-31G\* bázisban.



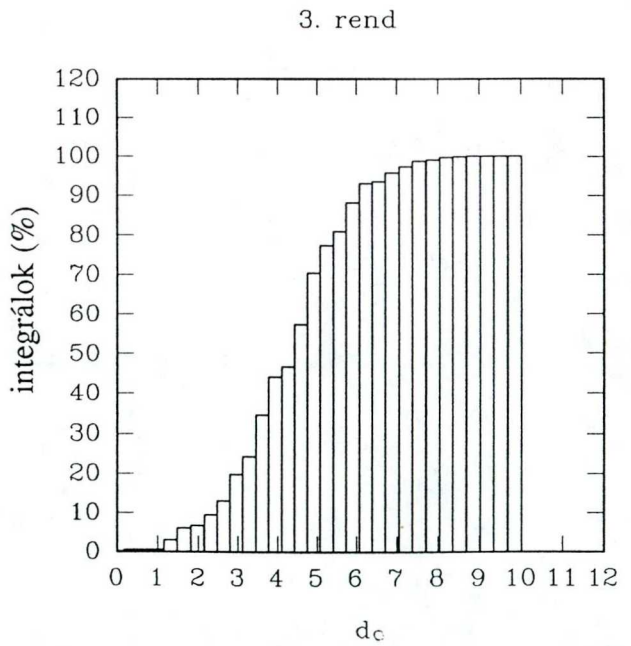
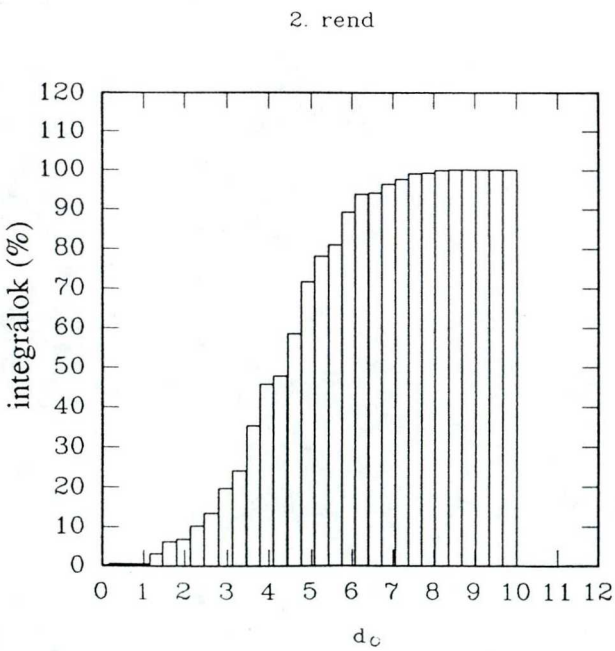
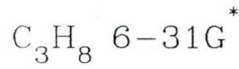
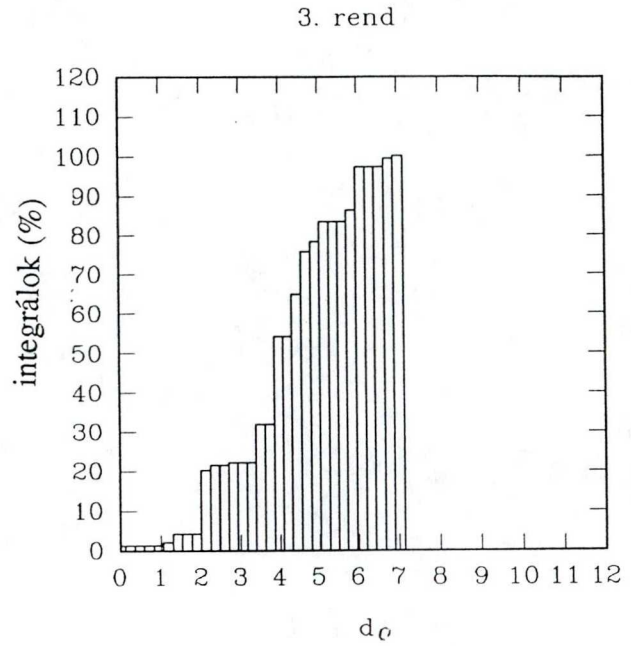
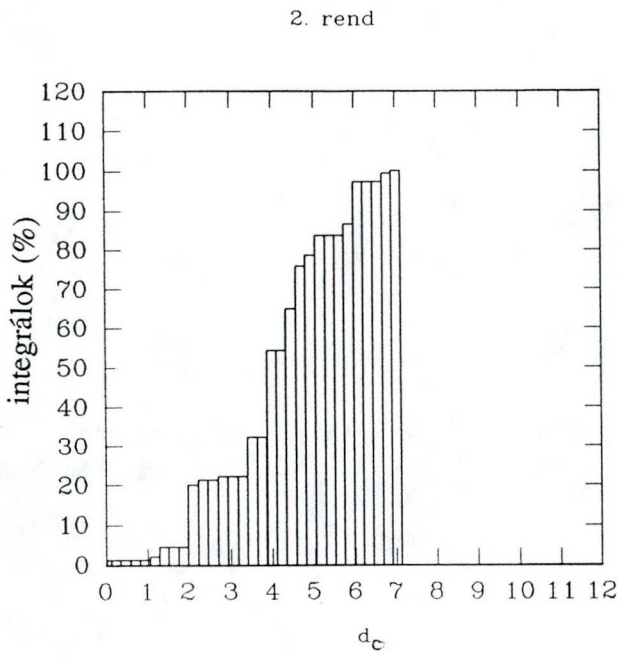
### 5.3.3. A megtakarítás mértéke

Az integrálok távolság szerinti levágásával elkerülhetjük az integrálok egy részének kiszámolását. A 11-12. ábrán láthatjuk, hogy a különböző  $d_0$ -akra az integráloknak hány százalékát kell kiszámolnunk. A 11. ábra a  $C_3H_8$ -ra vonatkozó adatokat, a 12. ábra a  $C_5H_{12}$ -re vonatkozó adatokat tartalmazza. A baloldali ábra a másodrend, a jobboldali a harmadrend integráljaira vonatkozik. Az ábrák alapján megállapítható, hogy a  $d_0=5$  a.u. távolságértékhez a kiszámolandó integrálok aránya mindkét bázisban :  $C_3H_8$ -ra  $\approx 80\%$ ,  $C_5H_{12}$ -re 45-50%. A  $C_3H_8$  molekulánál a levágás hatása még alig érvényesül, a  $C_5H_{12}$  esetében már jelentős a megtakarítás.

Mivel csak azokat az LMO-kat vesszük figyelembe amik egy LMO rögzített sugarú környezetében vannak, jelentősen megváltozik a korrelációs energia számolásának nagy rendszerre extrapolált munkaigénye is

	int traf	int száma	2. rend	3.rend
CMBPT	$\sim 4*n^5$	$\sim n^4$	$\sim n^4$	$\sim n^6$
LMBPT	$\sim 4*n^5$	$\sim n^4$	$\sim n^5$	$\sim n^6$
LMBPT+levágás	$\sim 2*n^5$	$\sim n^2$	$\sim n^3$	$\sim n^4$

$n$  a felhasznált bázisfüggvények száma. Az integráltranszformáció számolásigénye a lokalizált pályák alkalmazásával közelítőleg felére csökken. A tárolandó integrálok száma egy nagy molekulára a bázisfüggvények számának négyzetével lesz arányos. A másod- és harmadrend számolásigénye is lényegesen csökken és összemérhető lesz a HF számolás munkaigényével.

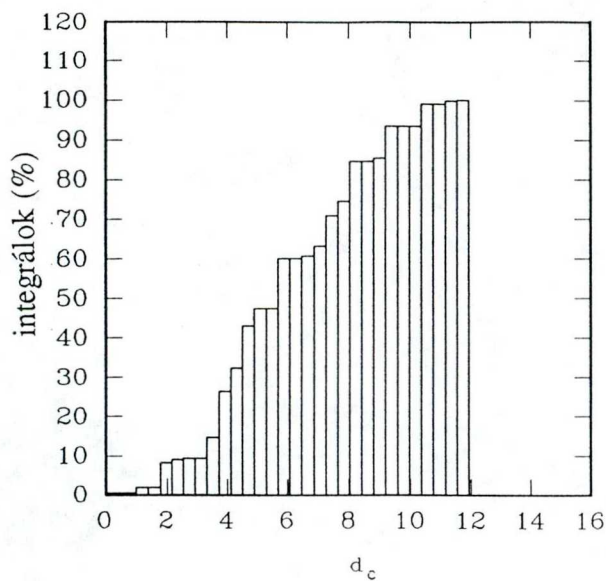


11. ábra A kiszámolandó integrálok aránya az összes integrálhoz a különböző  $d_0$  levágási távolságokra.  $C_3H_8$  molekula STO-3G és 6-31G\* bázisban.

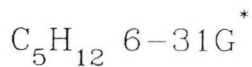
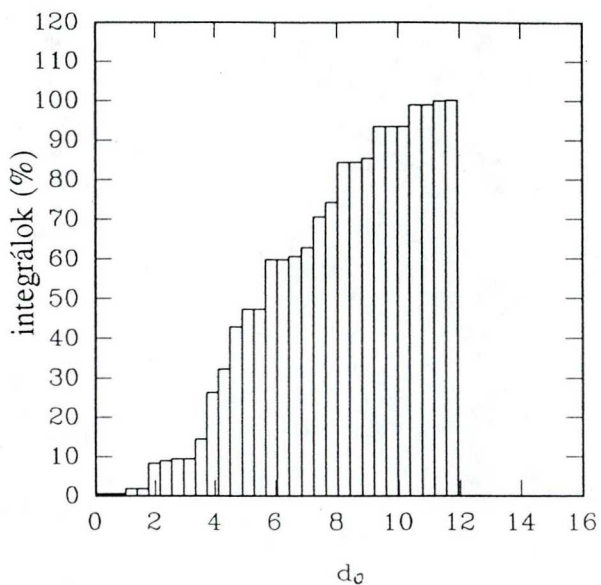




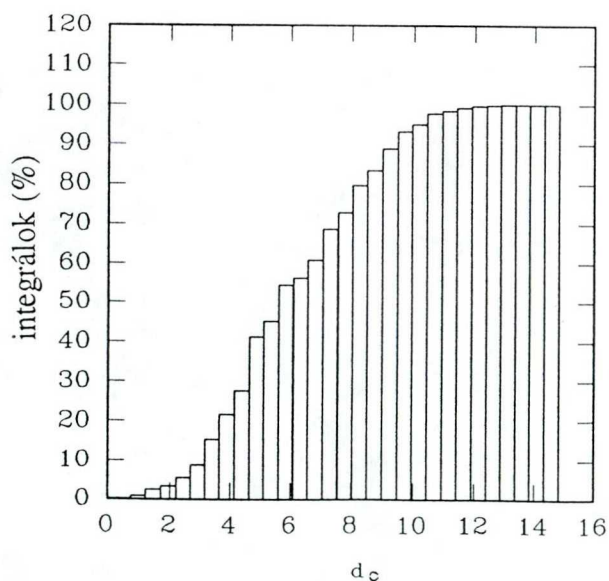
2. rend



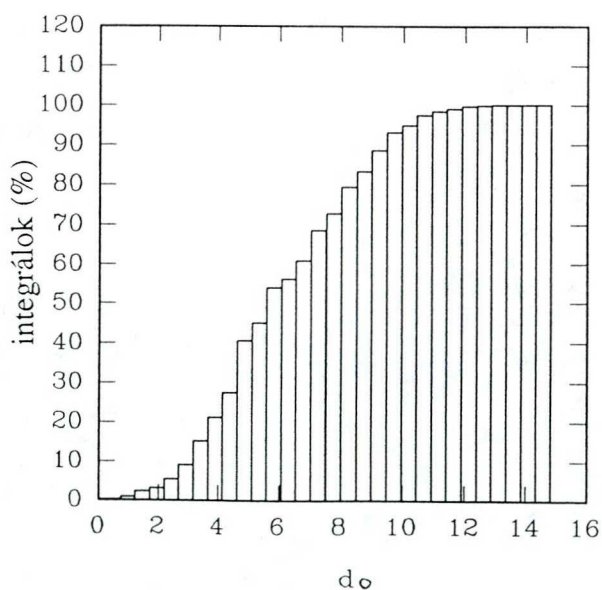
3. rend



2. rend



3. rend



12. ábra A kiszámolandó integrálok aránya az összes integrálhoz a különböző  $d_0$  levágási távolságokra.  $C_5H_{12}$  molekula STO-3G és 6-31G\* bázisban.

## 5.4. Tervek

CMBPT számolások során sok esetben tapasztalható, hogy a negyedrendű energia korrekciók nagyobbak mint a harmadrendűek. Így a gyakorlati alkalmazhatóság miatt fontos, hogy az LMBPT módszert is kiterjesszük a kétrészecske kölcsönhatás negyedrendjéig.

A dolgozatban ismertetett számolásokat telített szénhidrogén molekulákra végeztük, bizonyos számolásokat már végeztünk konjugált kettőskötéseket tartalmazó szénhidrogénekre is [Kapuy és mts. 1991c]. Tervezzük ezeknek a számolásoknak a továbbvitelét.

A molekulák közötti kölcsönhatás vizsgálata napjainkban a molekulafizikai számítások egyik fontos kutatási területe. A gyakorlatban is alkalmazható eredmények eléréséhez itt is figyelembe kell venni az elektronkorrelációt. Ezen számolásoknál jelentős problémát okoz a bázisszuperpozíciós hiba (BSSE) [Szalevicz és mts. 1988 és ref.]. Az LMBPT alkalmazásával lehetőség nyílik ennek a problémának a megoldására [Kapuy és mts. 1993].



## Összefoglalás

A dolgozatban célul tűztem ki a lokalizált pályák többtest-perturbációs számításban történő használatának vizsgálatát, egy olyan eljárás kidolgozását, ami alkalmas az elektronkorrelációs energia számolások egyszerűsítésére térben kiterjedt rendszerek esetében. A legfontosabb eredményeket a következőkben foglalom össze.

1. A kettős perturbációs számítás formalizmusában fogalmaztam meg a lokalizált pályákat használó MBPT-t.
2. Telített szénhidrogén molekulákon ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) minimális (STO-3G) és nem minimális (6-31G\*) bázisban vizsgáltam a lokalizált pályák tulajdonságait.

-Megállapítottam, hogy a virtuális pályák nem minimál bázisban is jól lokalizálhatók a Boys kritérium segítségével.

-Minimál bázis esetében a virtuális pályák térben jól elkülönülnek és a betöltöttekhez hasonlóan a kötésekhez rendelhetők.

-Nem minimál bázisban a lokalizált virtuális pályák már nem rendelhetők a kötésekhez, de továbbra is térben szeparáltak.

3. A lokalizált pályák használata miatt újabb tagok jelennek meg a formuláinkban (a CMBPT-hez viszonyítva). A modell rendszerekre végzett számolások alapján:

-Megállapítottam, hogy ha lokalizált pályákkal kiszámoljuk a CMBPT diagramok járulékát és ehhez hozzáadjuk a lokalizációs járulékokat, akkor az így kapott sor konvergál a szokásos CMBPT korrekcióhoz mind másod-, mind harmadrendben.

-Megvizsgáltam, hogy a lokalizációs korrekciók közül mennyit kell figyelembe venni ahhoz, hogy a megfelelő kanonikus járulék jelentős részét megkapjuk. Minimál bázisban elegendő az egyrészesecske perturbációban legfeljebb másodrendű tagokat figyelembe venni, míg 6-31G\* esetén legalább 4. rendig kell összegezni ahhoz, hogy a megfelelő kanonikus

járulettől legfeljebb 5% legyen az eltérés.

4. A lokalizált pályák távolságának segítségével távolságot rendeltem a kételektron integrálokhoz. A modell rendszerekre végzett vizsgálatok alapján a kételektron integrálok nagysága gyorsan csökken ezzel a távolsággal.
5. A kételektron integrálokhoz rendelt távolság alapján a kis abszolútértékű integrálok számolás nélkül kiszűrhetők. Ezt felhasználva olyan eljárást javasoltam, ami alkalmas az integráltranszformáció és a perturbációszámítás munkaigényének csökkentésére.

-Megállapítottam, hogy a vizsgált molekulák esetében a  $d(ijkl) \geq 5$  a.u. távolsággal jellemzett integrálok elhanyagolása az LMBPT számolásokban nem okoz jelentős hibát.

-Megvizsgáltuk, mekkora nyereséget jelent ez az elhanyagolás. A  $C_3H_8$  molekula esetében még nem számottevő az egyszerűsítés, de a  $C_5H_{12}$  molekula esetében a kételektron integráloknak elegendő közel a felét előállítani és felhasználni a perturbációszámításban.

## Irodalomjegyzék

- Amos A.T., Musher J.I., *J. Chem. Phys.*, **54**, 6, 2380 (1971)
- \*Bartha F., Bogár F., Kapuy E., *Int. J. Quantum Chem.*, **38**, 215 (1990)
- \*Bogár F., Diplomamunka (1987)
- Bogoljubov N.N., Shirkov D.V., *Introduction to the theory of quantized fields*  
Wiley (Interscience), New York (1959) (fordítás)
- Born M., Oppenheimer J.R., *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927)
- Born M., Huang K., *Dynamical theory of crystal lattices*, :Oxford University Press, 1954.
- Boys S.F., Localized orbitals and localized adjustment functions. In: *Quantum theory of atoms, molecules and the solid state*, ed. Löwdin P.O., New York London: Academic Press, 1966, p. 253-262.
- Böhm M.C., *Theoret. Chim. Acta*, **59**, 609 (1981)
- Brandow B.H., *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 771 (1967)
- Brillouin L., *J.Physique*, **7**, 373 (1932)
- Bruckner K.A., *Phys. Rev.*, **100**, 36 (1955)
- Cižek J., *Adv. Chem. Phys.*, **14**, 35 (1969)
- Cižek J., Förner W., Ladik J., *Theoret. Chim. Acta*, **64**, 107 (1983)
- Coester F., Kuemmel H., *Nucl. Phys.*, **17**, 477 (1960)
- Colwell S.M., Handy N.C., *J. Mol. Structure (THEOCHEM)* **170**, 197 (1988)
- Csépes Z., Kapuy E., Nem közölt cikk (1985)
- Csizmadia I.G., Sizes and shapes of electron pairs. In: *Localization and delocalization in quantum chemistry*, ed. Chalvet, O., Daudel, R., Diner, S., Malrieu, J.P., Dordrecht-Holland: D.Reidel P.C., 1975, p. 349-353.
- Cullen J.M., Zerner M.C., *Int. J. Quantum Chem.*, **22**, 497 (1982)

- Cullen J.M., Lipscomb W.N., Zerner M.C., *J. Chem. Phys.*, **83**(10), 5182 (1985)
- Dalgarno A., *Adv. Phys.*, **11**, 281,, (1962)
- Daudel R., Stephens M.E., Csizmadia I.G., Kozmutza C., Kapuy E., Goddard J.D., *Int. J. Quantum Chem.*, **11**, 665 (1977)
- Daudel R., Leroy G., Sana M., *Quantum chemistry*, New York:John Wiley & sons, 1983. pp. 1-554.
- Davidson E.R., *J. Chem. Phys.*, **57**, 1999 (1972a)
- Davidson E.R., Bender C.F., *J. Chem. Phys.*, **56**, 4334 (1972b)
- Diner S., Malrieu J.P., Claverie P., *Theoret. Chim. Acta*, **13**, 1 (1969)
- Edmiston C., Ruedenberg K., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963)
- Edmiston C., Ruedenberg K., *J. Chem. Phys.*, **43**, S97 (1965)
- Edmiston C., Ruedenberg K., Localized atomic and molecular orbitals. III. In: *Quantum theory of atoms, molecules and the solid state*, ed. Löwdin P.O., New York London: Academic Press, 1966, p. 263-280.
- Epstein P.S., *Phys. Rev.*, **28**, 695 (1926)
- Fock V., *Z. Phys*, **75**, 622 (1932)
- Foster J.M., Boys S.F., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960)
- Frantz L.M., Mills R.L., *Nucl. Phys.*, **15**, 16 (1960)
- Goldstone J., *Proc. Roy. Soc.*, **A239**, 267 (1957)
- Hartree D.R., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **45**, 230 (1948)
- Hirshfelder J.O., Brown W.B., Epstein S.T., Recent developments in perturbation theory. In: *Advances in quantum chemistry*, ed. Löwdin P.O., New York: Academic Press, 1964, p. 255-374.
- Huggenholtz N.H., *Physica*, **23**, 481 (1957)
- Illas F., Merchán M., Pelissier M., Malrieu J.P., *Chem. Phys.* **107**, 361 (1986)
- Kapuy E., Török F., *Az atomok és molekulák kvantumelmélete*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1972.



Kapuy E., International Union of Pure and Applied Chemistry, 28th Congress, Vancouver, Canada, Abstracts, ed. Laidler K.J. p cc013 (1981)

Kapuy E., Csépes Z., Pipek J., Acta. Phys. Hung., 55, 1 (1984)

\*Kapuy E., Bartha F., Bogár F., Kozmutza C., Theoret. Chim. Acta, 72, 337 (1987)

\*Kapuy E., Bartha F., Kozmutza C., Bogár F., J. Mol. Struct. (Theochem), 170, 59 (1988a)

\*Kapuy, E., Csépes Z., Bartha F., Bogár F., Kozmutza C., Collection Czechoslovak Chem. Commun., 53, 2073 (1988b)

\*Kapuy E., Bartha F., Bogár F., Csépes Z., Kozmutza C., Int. J. Quantum Chem., 38, 139 (1990)

\*Kapuy E., Bogár F., Bartha F., Kozmutza C., J. Mol. Struct. (Theochem), 233, 61 (1991a)

\*Kapuy E., Bartha F., Bogár F., Kozmutza C., Acta. Phys. Hung., 70, 341 (1991b)

\*Kapuy E., Szalay P.G., Daudel R., Bogár F., Bartha F., Kozmutza C., J. Mol. Struct. (Theochem), 226, 351 (1991c)

\*Kapuy E., Bogár F., Kozmutza C., J. Mol. Structure (leadva)

Kapuy E., Kozmutza C., Bogár F. előkészületben

Karwowski J., In: Methods in computational molecular physics, ed.: Wilson S., Diercksen G.H.F., NATO ASI series B Phys. vol. 293. Plenum Press, New York, p 65. ✓

9 i vagy  
y

5 d'etun

Kozmutza C., Theor. Chim. Acta, 60, 53 (1981)

Kucharski S.A., Bartlett R., Adv. Quantum Chem. 18, 281 (1986)

Kvasnicka V., Laurinc V., Biskupic S., Mol. Phys., 39, 143 (1980)

Laidig W.D., Purvis G.D, Bartlett R.J., Chem. Phys. Letters, 97, 209 (1983)

Lenard Jones J.E., Proc. Roy. Soc. London, A129, 598 (1930)

- Löwdin P.O.**, *J. Math. Phys.*, **3**, 1171 (1962a)
- Löwdin P.O.**, *J. Math. Phys.*, **3**, 969 (1962b)
- Magnasco V., Perico A.**, *J. Chem. Phys.*, **47**, 971 (1967)
- March N.H., Young W.H., Sampanthar S.**, *The many-body problem in quantum mechanics*, Cambridge:University Press, 1967. pp. 1-457.
- McWeeny R.**, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, London:Academic Press, Ed. 2 (1989)
- Messiah A.**, *Quantum Mechanics* North-Holland, Amsterdam (1962)
- Møller C., Plesset M.S.**, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934)
- Monkhorst H.**, *Phys. Rev. A*, **36**, 1554 (1984)
- Nesbet R.K.**, *Proc. Roy. Soc. London*, **A230**, 312, 322 (1955)
- Nesbet R.K.**, *Rev. Mod. Phys.*, **33**, 28 (1961)
- Paldus J., Cižek J.**, *Adv. Quantum Chem.*, **9**, 105 (1975)
- Paldus J.**, In: *Methods in computational molecular physics*, ed.: Wilson S., Diercksen G.H.F., NATO ASI series B Phys. vol. 293. Plenum Press, New York, p 99. (1992)
- Pipek J.**, *Chem. Phys. Letters*, **111**, 430 (1984)
- Pipek J., Mezei P.G.**, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4916 (1989)
- Poirier R., Kari R., Csizmadia I.G.**, *Handbook of Gaussian basis sets*, Elsevier, Amsterdam (1985)
- Prime S., Robb M.A.**, *Theoret. Chim. Acta*, **42**, 181 (1976)
- Rajzmann M., Brenier B., Purcell K.F.**, *Theoret. Chim. Acta*, **72**, 13 (1987)
- Roothan C.C.J.**, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)
- Saebo S., Pulay P.**, *J. Chem. Phys.*, **86**, 914 (1986)
- Saebo S.**, *Int. J. Quant. Chem.*, **38**, 641 (1990)
- Saebo S.**, *Int. J. Quant. Chem.*, **42**, 217 (1992)
- Schiff L.I.**, *Quantum Mechanics* McGraw-Hill, London (1968)

**Sutcliffe B.T.**, In: Methods in computational molecular physics, ed.: Wilson S., Diercksen G.H.F., NATO ASI series B Phys. vol. 293. Plenum Press, New York, p 19.

**Surján P.R.**, Second quantized Approach to Quantum Chemistry, Springer-Verlag, Berlin (1989)

ping

**Szabo A., Ostlund N.S.**, Modern Quantum Chemistry, New York:Macmillan Publishing CO., 1982.

**Szalevicz K., Cole S.J., Kolos W., Bartlett R.J.**, J. Chem. Phys. 89, 3662 (1988)

**von Niessen W.**, J. Chem. Phys., 56, 4290 (1972)

**Wick G.C.**, Phys. Rev., 80, 268 (1950)

**Wilson S.**, Electron correlation in molecules, Calderon Press, Oxford, (1984)

**Wilson S.**, Methods in computational quantum chemistry, Plenum Press, New York (1987)

**Wilson S.**, In: Methods in computational molecular physics, ed.: Wilson S., Diercksen G.H.F., NATO ASI series B Phys. vol. 293. Plenum Press, New York, p 65. (1992)

\* A témáról a dolgozat elkészültéig megjelent és leadott publikációk

Ezúton mondok köszönetet:

Dr Kapuy Edének munkám irányításáért,

Dr Bartha Ferencnek akivel együtt dolgoztam,

a JATE Elméleti Fizikai Tanszékén munkatársaimnak, akik hasznos tanácsaikkal hozzájárultak a dolgozat elkészültéhez,

Dr Varga Zsuzsannának az ábrák elkészítésében nyújtott segítségéért,

A JATE Számítóközpont és a BKE Számítóközpont dolgozóinak és az IBM Academic Initiative-nak