

Válasz Fogarasi Géza opponensi véleményére

Köszönöm Fogarasi Géza professzornak értekezésem bírálatát és elismerő szavait. A professzor úr által felvetett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

1. A korrelációs járulékok konvergenciájának vizsgálata valóban meglehetősen nehéz dupla- ζ -nál nagyobb bázisokban. Néhány esetben azonban végeztünk ilyen számításokat. A BH molekula teljes energiájára és NMR paramétereire vonatkozó számítások eredményei a dolgozat 3. hivatkozásában található meg, a 27. és 29. közleményekben a CH^+ ion polarizálhatóságait, illetve hiperpolarizálhatóságait vizsgáltuk, míg a 28. hivatkozásban a LiH és BH molekulák mágnesezhetőségét és forgási g-tenzorját határoztuk meg. A fenti számításokban tripla- ζ minőségű bázisokat használtunk. Az eredmények azt mutatják, hogy a dupla- ζ -típusú bázisokban tapasztalt tendenciák a nagyobb bázisban is érvényesülnek, azaz a CC közelítés hibája durván egy nagyságrenddel csökken, ha eggyel magasabb szintű gerjesztéseket is figyelembe veszünk a klaszteroperatorban.
2. Módszerünkben nem közvetlenül a lokalizált molekulapályákat használjuk a korrelációs számításban, hanem közelítő MP2 természetes pályákat. Ezért a módszer teljesítménye vélhetően kisebb mértékben függ a lokalizációs eljárástól, mint más lokális korrelációs módszerek esetében. Ennek igazolására tesztszámításokat végeztünk 1–4 glicin egységből álló peptidekre cc-pVTZ bázisban $\varepsilon = 10^{-6}$ -os küszöbértékkel [a geometriát lásd: M. Schütz, J. Yang, G. K.-L. Chan, F. R. Manby, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **138**, 054109 (2013)]. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adatai támogatják sejtésünket: a két lokalizációs eljárással kapott eredmények közötti eltérés nagyon kicsi, egy nagyságrenddel kisebb, mint a lokális közelítés hibája. Ezek alapján a Pipek–Mezey-féle eljárás alkalmazható, de általános esetben nem előnyösebb, mint a Boys-lokalizáció. A Pipek–Mezey módszer alkalmazása akkor lehet előnyös, ha a Boys-féle eljárás nem konvergál vagy a pályák lokalizáltsága nem megfelelő.
3. A dolgozat 2.2., 2.3. és 2.5. ábráihoz tartozó full CI értékeket a 2. táblázatban, a 2.4. és 2.6. ábrákra vonatkozó számokat pedig a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Budapest, 2013. május 15.

Kállay Mihály

1. táblázat. Kanonikus és lokális CC módszerrel számított CCSD és CCSD(T) korrelációs energiák valamint (T) korrekciók (atomi egységben) és azok relatív hibája (százalékban) a Gly_n ($n = 1 - 4$) peptidekre cc-pVTZ bázisban.

	Gly ₁		Gly ₂		Gly ₃		Gly ₄	
	Energia	Hiba	Energia	Hiba	Energia	Hiba	Energia	Hiba
Kanonikus CC								
CCSD	-1.02463	-	-1.78690	-	-2.54942	-	-3.31201	-
CCSD(T)	-1.06627	-	-1.86332	-	-2.66074	-	-3.45824	-
(T)	-0.04164	-	-0.07642	-	-0.11131	-	-0.14623	-
Lokális CC, Boys-lokalizáció								
CCSD	-1.02477	0.01	-1.78643	0.03	-2.54814	0.05	-3.30977	0.07
CCSD(T)	-1.06590	0.03	-1.86151	0.10	-2.65720	0.13	-3.45282	0.16
(T)	-0.04113	1.22	-0.07508	1.76	-0.10906	2.02	-0.14304	2.18
Lokális CC, Pipek–Mezey-lokalizáció								
CCSD	-1.02468	0.01	-1.78632	0.03	-2.54804	0.05	-3.30978	0.07
CCSD(T)	-1.06574	0.05	-1.86128	0.11	-2.65695	0.14	-3.45264	0.16
(T)	-0.04106	1.38	-0.07496	1.81	-0.10892	2.15	-0.14287	2.30

2. táblázat. Full CI energiák (atomi egységben) a vízmolekulára cc-pVDZ bázisban az O–H kötéstávolság ($R_{\text{O-H}}$) függvényében, $R_e = 1.84345$ bohr.

$R_{\text{O-H}}$	Energia
R_e	-76.241860
$1.5R_e$	-76.072348
$2.0R_e$	-75.951665
$2.5R_e$	-75.917991
$3.0R_e$	-75.911946

3. táblázat. Full CI energiák (atomi egységben) a nitrogénmolekulára cc-pVDZ bázisban az N–N kötéstávolság ($R_{\text{N-N}}$, atomi egységben) függvényében.

$R_{\text{N-N}}$	Energia
2.118	-109.278339
2.400	-109.238397
2.700	-109.160305
3.000	-109.086209
3.600	-108.994906
4.200	-108.966950