Perturbációszámítás alapú módszerek molekulák elektronszerkezetének leírására

MTA doktori értekezés

SZABADOS ÁGNES, PHD BUDAPEST 2020

Szüleimnek.

Tartalomjegyzék

1.	Beve	ezetés: a perturbációszámításról (PT)	3
	1.1.	Egyetlen célfüggvény esete	4
	1.2.	Több célfüggvény esete	10
	1.3.	Méretkonzisztencia és extenzivitás	13
	1.4.	Az elektronkorreláció perturbatív alapú megközelítése	15
		1.4.1. Közismert PT partíciók	17
		1.4.2. Szinteltolás, idegen szóval level shift	23
		1.4.3. Feenberg-skálázás	25
		1.4.4. Többdetermináns alapú PT	27
2.	Mu	ltikonfigurációs perturbációszámítás (MCPT)	38
	2.1.	MCPT szimmetrikus modell-tér projektorral (pMCPT)	41
	2.2.	MCPT ferde projektorral a modell-térben (uMCPT)	43
		2.2.1. Méretkonzisztencia analízis	45
	2.3.	Invariancia a pivot determináns választására	48
	2.4.	Általánosított MP partíció (MCPT-MP)	51
		2.4.1. Méretkonzisztencia analízis	54
	2.5.	Optimált partíció MCPT-ben (MCPT-opt)	56
	2.6.	MCPT-vel rokon eljárások	58
	2.7.	Numerikus alkalmazások	60
		2.7.1. Partíciók összevetése	60
		2.7.2. Méretkonzisztencia	62
		2.7.3. Pivot függés és invariancia illusztrációja	62
		2.7.4. MCPT-MP, rokon eljárások tükrében	67
3.	Mo	lekuláris energiaszintek becslése alulról	70
	3.1.	Alsó korlát formulák	71
	3.2.	Közelítő perturbatív eljárás $f(\mathcal{E})$ számítására $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	75
		3.2.1. Projekció a Davidson-altérbe	78
		3.2.2. A közelítés hibája	79
	3.3.	Numerikus illusztráció	80
4.	Spir	n komponens skálázás mint Feenberg-skálázás	86
	4.1.	HF alapú eset	87

		4.1.1. Numerikus illusztráció	89
	4.2.	Multireferencia eset	92
		4.2.1. Numerikus illusztráció	95
5.	Az	SS-MRPT elmélettel kapcsolatos vizsgálatok	98
	5.1.	Az SS-MRPT spinadaptált változata	100
	5.2.	Az SS-MRPT érzékenység analízise	101
		5.2.1. Numerikus illusztráció	105
	5.3.	Redundancia kezelése kanonikus ortogonalizációval	107
		5.3.1. Numerikus illusztráció	112
6.	Szig	gorúan ortogonális geminál hullámfüggvény korrekciója	115
	6.1.	Szigorúan ortogonális geminál hullámfüggvény	117
	6.2.	Linearizált coupled-cluster eljárás	124
		6.2.1. Numerikus illusztráció	126
	6.3.	Geminál szerkezetre építő PT	130
		6.3.1. Numerikus illusztráció	137

Rövidítésjegyzék

megnevezés

rövidítés

elso lenyegi elolordula	első	lényegi	előfordu	lás
-------------------------	------	---------	----------	-----

РТ	Perturbation Theory	3. oldal
RS PT	Rayleigh–Schrödinger PT	7. oldal
MB	Many-Body	15. oldal
HF	Hartree–Fock	16. oldal
RHF	Restricted HF	16. oldal
UHF	Unrestricted HF	20. oldal
ROHF	Restricted Open shell HF	20. oldal
MP	Møller–Plesset partíció	17. oldal
SCS	Spin Component Scaling	20. oldal
DK	Davidson–Kapuy partíció	21. oldal
EN	Epstein–Nesbet partíció	21. oldal
CSF	Configuration State Function	22. oldal
CI	Configuration Interaction	27. oldal
FCI	Full CI	22. oldal
MR	Multireference	27. oldal
CC	Coupled-Cluster	29. oldal
LCC	Linearized CC	24. oldal
CEPA	Coupled Electron Pair Approximation	24. oldal
MCSCF	Multiconfigurational Self-Consistent Field	44. oldal
CAS(n,m)	Complete Active Space, n aktív elektron, m aktív pálya	28. oldal
RAS	Restricted Active Space	28. oldal
GVB	Generalized Valence Bond	29. oldal
APSG	Antisymmetrized Product	

of Strongly Orthogonal Geminals 117. oldal

rövidítés	megnevezés	első lényegi előfordulás
IC	internally Contracted	30. oldal
MRMP	Multireference Møller-Plesset	31. oldal
CASPT	Complete Active Space PT	31. oldal
NEVPT	<i>n</i> -electron Valence State PT	33. oldal
GVVPT	Generalized Van Vleck PT	35. oldal
SS-MRPT	State Specific MR PT	35. oldal
MCPT	Multiconfiguration PT	38. oldal
рМСРТ	projected PT	41. oldal
uMCPT	unprojected PT	43. oldal
UGA	Unitary Group Approach	100. oldal
SVD	Singular Value Decomposition	103. oldal
DMRG	Density Matrix Renormalization Group	115. oldal
SO	Strongly Orthogonal	117. oldal
RDM	Reduced Density Matrix	119. oldal
PP	Perfect Pairing	120. oldal
RSSG	Restricted Singlet type Strongly Orthogonal Geminals	121. oldal
RUSSG	Restricted Unrestricted SSG	122. oldal
UAP	Unrestriction in Active Pairs	122. oldal
SLG	Strictly Localized Geminal	122. oldal
UNO	UHF Natural Orbital	123. oldal
USLG	UNO pályákon írt SLG	123. oldal
RP	Restricted Pairing	129. oldal
UNO-CAS	UNO aktív pályákon írt CAS	137. oldal
USLGPT	USLG referenciára építő geminál PT	137. oldal

Jelölésjegyzék

mennyiség jele	megnevezés	első lényegi előfordulás
Jere		
\hat{H}	Hamilton-operátor	4. oldal, (4) egyenlet
Ψ	egzakt sajátfüggvény	4. oldal, (4) egyenlet
E	Ψ -hez tartozó egzakt sajátérték	4. oldal, (4) egyenlet
$\hat{H}^{(0)}$	nulladrendű Hamilton-operátor	7. oldal, (12) egyenlet
Φ	nulladrendű sajátfüggvény, referencia függvény; legtöbbször alapállapot, néha gerjesztett állapot	7. oldal, (12) egyenlet
$E^{(0)}$	Φ -hez tartozó nulladrendű sajátérték	7. oldal, (12) egyenlet
Φ_K	$K\text{-}\mathrm{adik}$ nulladrendű sajátfüggvény, $K=0,\ldots$	23. oldal, (55) egyenlet
$E_{K}^{(0)}$	$K\text{-}\mathrm{adik}$ nulladrendű sajátérték, $K=0,\ldots$	23. oldal, (55) egyenlet
ϕ_K	<i>K</i> -adik függvény, nem nulladrendű sajátfüggvény; lehet modell- ill. komplementer-térbeli	10. oldal, (22) egyenlet
Ŵ	perturbációs operátor	7. oldal, (11) egyenlet
λ	perturbációs paraméter	7. oldal, (11) egyenlet
Ô	modell-tér projektora	5. oldal
Ŷ	komplementer-tér projektora	5. oldal
\hat{T}	redukált rezolvens	5. oldal, (6) egyenlet
Ŕ	nulladrendű redukált rezolvens	8. oldal, (17) egyenlet
$\hat{\Omega}$	hullámoperátor	10. oldal, (24) egyenlet
n_e	elektronok száma	16 oldal
n _{occ}	zárthéjú determinánsban betöltött térbeli molekulapályák száma	17. oldal
n _{virt}	zárthéjú determinánsban betöltetlen térbeli molekulapályák száma	20. oldal
n _{bázis}	atomi bázisfüggvények száma	16. oldal

1 //	1/ 1	1//0	/
elso	lenvegi	elotore	niac
C150	icity cgr	cioioi	autus

mennyiség jele megnevezés

h_{ij}	egyelektron integrál	16. oldal
$\langle ij kl\rangle$	kételektron integrál	16. oldal
$\langle ij kl\rangle$	antiszimmetrizált kételektron integrál	19. oldal
\hat{F}	Fock-operátor	16. oldal
f_{ij}	Fock-mátrixelem	17. oldal
	általánosított Fock-mátrixelem	31. oldal
ε_i	pályaenergia	16. oldal, (43) egyenlet
Δ_K	K-adik gerjesztési energia	18. oldal
$ K\rangle$	a CI tér K-adik determinánsa	38. oldal, (84) egyenlet
	legtöbbször $K \neq 0$, azaz gerjesztett determináns	
c_K	$ K\rangle$ koefficiense a Φ CI kifejtésében	38. oldal, (84) egyenlet
$ 0\rangle$	pivot determináns	39. oldal
n _{ref}	a (84) sor hossza	45. oldal
$ K'\rangle$	$ K\rangle$ Schmidt-ortogonalizáltja; $\Phi\text{-re}$ merőleges	40. oldal, (88) egyenlet
$\langle \widetilde{K'} $	$ K'\rangle$ reciprok vektora	41. oldal, (90) egyenlet
$E_{\rm ref}$	a Φ -hez tartozó energia várható érték	42. oldal
$\widetilde{\Phi}$	Φ reciprok vektora	43. oldal, (101) egyenlet
$\langle \widetilde{K} $	$ K\rangle$ reciprok vektora	43. oldal, (102) egyenlet
$\widetilde{E}_{\rm ref}$	Φ -hez tartozó nemszimmetrikus energia	44. oldal, (105) egyenlet
$f(\mathcal{E})$	bracketing függvény	6. oldal, (10) egyenlet
		72. oldal, (141) egyenlet
E_{Rayleigh}	Rayleigh-hányados	70. oldal, (137) egyenlet
$\langle \hat{H} \rangle$	\hat{H} várható értéke Φ -vel	71. oldal
$E_{\rm Weinstein}$	Weinstein-korlát	71. oldal, (138) egyenlet
$\sigma^2(\alpha)$	Hamilton-operátor második momentuma	71. oldal, (139) egyenlet

első lényegi előfordulás

jele

mennyiség

megnevezés

E_{Temple}	Temple-korlát	72. oldal
$\hat{G}(\mathcal{E})$	rezolvens	73. oldal, (142) egyenlet
$\hat{G}^{(0)}(\mathcal{E})$	nulladrendű rezolvens	76. oldal
O _D	Davidson-altérbe vetítő mátrix	79. oldal
$\{oldsymbol{g}^m\}_{m=1}^n$	Davidson-altér vektorai az n-edik lépésben	79. oldal
$ \mathrm{HF}\rangle$	HF determináns	16. oldal, (42) egyenlet
$E_{\rm HF}^{(0)}$	a Fock-operátor HF>-hez rendelt sajátértéke	18. oldal, (46) egyenlet
$E_{\rm HF}$	HF energia	18. oldal
μ	Feenberg skálafaktor	25. oldal, (60) egyenlet
$ T_K\rangle$	parallel spinű, kétszer gerjesztett determináns	87. oldal
$ S_K\rangle$	antiparallel spinű, kétszer gerjesztett determináns	87. oldal
p_S, p_T	$ S_K\rangle$ -hoz ill. $ T_K\rangle$ -hoz rendelt skálafaktorok	20. oldal, (52) egyenlet
p	p_{μ} skálafaktorokat gyűjtő, g dimenziós vektor	94. oldal
$c^{(0)}_{\mu}$	CAS koefficiens	35. oldal, (75) egyenlet
\hat{T}_{μ}	klaszter operátor	35. oldal
ϕ_{μ}	SS-MRPT modell-terébe tartozó függvény;	35. oldal
	lehet determináns vagy CSF	
χ_l	SS-MRPT komplementer-terébe tartozó függvény;	35. oldal
	lehet determináns vagy multikonfigurációs	101. oldal
$oldsymbol{H}_{ ext{eff}}^{[2]}$	SS-MRPT effektív Hamilton-operátor	36. oldal, (80) egyenlet
c_{μ}	relaxált CAS koefficiens	36. oldal, (76) egyenlet
$t_{I}^{(1) u}, t_{I}^{ u}$	elsőrendű SS-MRPT amplitúdó	37. oldal, (81) egyenlet
Ι	összetett index a $\mu \rightarrow l$ átmenetre	37. oldal
$H_{I\mu,\mu}$	Hamilton-operátor mátrixeleme ϕ_{μ} és χ_{l} között	37. oldal
$\boldsymbol{A}(I)$	SS-MRPT együttható mátrix	37. oldal, (82) egyenlet

mennyiség	megnevezés	első lényegi előfordulás
jele		
$E_{\rm CAS}$	CAS referencia függvény energiája	35. oldal
ω	Tyihonov-csillapítás paramétere	99. oldal, (184) egyenlet
\hat{E}_{pq}	spinösszegzett gerjesztő operátor	32. oldal, (70) egyenlet
$\{\cdot\}_c$	normálrendezés; a mögöttes Fermi-vákuum a modell-tér függvényeinek közös core része	100. oldal
S	érzékenységi mátrix	103. oldal, (189) egyenlet
σ	érzékenységek diagonális mátrixa	103. oldal, (190) egyenlet
$C\left(\mu,I;\nu,J ight)$	amplitúdóegyenlet csatolási mátrixa	109. oldal, (198) egyenlet
$\{_{g}\tilde{E}_{I}\}_{c}$	ortonormált függvényeket adó gerjesztés	110. oldal
$_{g} ilde{t}_{I}(\mu)$	$\{_{g}\tilde{E}_{I}\}_{c}$ -hez rendelt amplitúdó	110. oldal
\tilde{T}^{μ}	ortonormált gerjesztésekkel szerkesztett	110. oldal, (201) egyenlet
	klaszter operátor	
$\tilde{C}(\mu, I, f; \nu, J, g)$	ortonormált eset csatolási mátrixa	110. oldal, (203) egyenlet
ψ_{μ}	kételektron-függvény (geminál)	117. oldal, (206) egyenlet
C_{ij}	geminál CI koefficiensek	117. oldal, (206) egyenlet
\hat{H}_{μ}	μ geminál effektív Hamilton-operátora	118. oldal, (212) egyenlet
$h_{ij}^{\mathrm{eff},\sigma}$	effektív egyelektron integrál	119. oldal, (213) egyenlet
$E_{\mu,\xi}$	μ geminál energiája a ξ állapotban	118. oldal, (211) egyenlet
$^{0}\psi_{\mu}$ ill. $^{3}\psi_{\mu}$	szinglet ill. triplet, $s_z = 0$ geminál	120. oldal, (216) egyenlet
^{0}C ill. ^{3}C	szinglet ill. triplet geminál CI mátrix	119. oldal
$^{3}_{\uparrow}\psi_{\mu}$	triplet, $s_z = 1$ geminál	129. oldal
$^{3}_{\downarrow}\psi_{\mu}$	triplet, $s_z = -1$ geminál	130. oldal
$E_{\rm SLG}$	SLG referencia függvény energiája	131. oldal, (234) egyenlet
ϑ^+_{μ}	μ Arai-altéren keltő operátor	132. oldal, (240) egyenlet

Előszó

Ez a munka a 2002. óta eltelt szűk húsz esztendőben, általam végzett kutatások eredményeinek adja rövid kivonatát. A dolgozatban összegzett kutatások a molekulák elektronszerkezetének elméleti leírása, azon belül a perturbációs típusú metodikák alkalmazási köréhez tartoznak. A téma átfogó megjelölése szerteágazó stúdiumokat takar, melyek természetszerűleg nem abban a kontextusban keletkeztek, ahogy itt bemutatásra kerülnek. Egy tematizált összefoglaló szempontjából az évek során, folyóirat publikációkban közreadott kutatási projektek fragmentált munkák, melyek egybe fűzése nem kis feladat.

E dolgozat olvashatóságát több módon igyekeztem biztosítani. A dolgozat első fejezete hivatott azt az irodalmi áttekintést és egyben bevezetést adni, melynek segítségével a 2.-6. fejezetben tárgyalt saját vizsgálatok elhelyezhetők és értelmezhetők. A saját munkákat lehetőség szerint egységes jelölésekkel igyekszem tárgyalni. Ezzel a dolgozat követhetőségét helyeztem előtérbe, elfogadva hogy az eredeti publikációkkal való összevetés válik nehezebbé. A téma természetéből adódóan a dolgozat hangsúlyos részét képezik matematikai alapú meggondolások. A képletek olvasását a dolgozat elejére gyűjtött jelölésjegyzék segíti. A kvantumkémiai munkákban gyakorta elharapózó betűszavak tekintetében igyekeztem az elkerülhetetlenül szükségesekre szorítkozni, ezek feloldását szintén a dolgozat elejére gyűjtöttem. Az irodalomjegyzéket két részre bontottam, [.] jelöléssel hivatkozom a tőlem független irodalmi munkákra, az [S.] jelölés a saját publikációkra utal. Az egységes keretben történő prezentációnak nyilvánvalóan vannak korlátai, és számos hibalehetőséget rejt. Nincs kétségem afelől, hogy minden erőfeszítés ellenére több hiba és hiányosság lelhető ebben a munkában. Remélem ugyanakkor, hogy az egységesítés pozitív hozadéka végeredményben nagyobb, mint a negatív.

A dolgozatban összefoglalt munkák helyszíne az ELTE, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémiai Laboratóriuma volt. Bár a dolgozatban a hangsúly saját eredményeken van, ezek egyéni jellegének megítélése nézőpont kérdése. Rengeteget köszönhetek a nemzetközi szinten kiemelkedő neveket felvonultató magyar kvantumkémiai iskolának. Az általam is művelt szűkebb területet két kivételes kolléga szemüvegén át ismertem meg, ők Mayer István és Surján Péter. Azt gondolom és remélem, hogy a tudomány művelésének tőlük tanult stílusa áttetszik az itt összefoglalt munkákban is.

Szerencsésnek tartom magam abban a tekintetben, hogy számos rátermett diákkal

dolgoztam együtt az évek során. A dolgozatban szereplő munkákban közreműködő nevek sora nem rövid, időrendben Rolik Zoltán, Jeszenszki Péter, Nagy Péter, Zoboki Tamás, Tóth Zsuzsanna és Földvári Dominic említendő. Ők képzésük befejeztével ugyan elhagyták az Elméleti Kémiai Laboratóriumot, de többük sikeres természettudományos kutatói karriert folytat azóta is. Két, jelenleg is aktív doktorandusszal, Mihálka Éva Zsuzsannával és Margócsy Ádámmal közösen végzett stúdiumok terjedelmi korlátok miatt csak érintőlegesen szerepelnek a dolgozatban.

Budapest, 2020. június 22.

Szabados Ágnes

1. Bevezetés: a perturbációszámításról (PT)

Bár a perturbációszámítás (Perturbation Theory, PT) napjainkban gyakran kvantummechanikai alkalmazásban fordul elő, az elmélet kidolgozása egy klasszikus fizikai problémához, a bolygómozgás leírásához köthető[1]. A "perturbáció" szó a latin "turba, turbae" főnévből származik, jelentése zavar. Az elnevezés jól kifejezi a módszer alapgondolatát, miszerint első megközelítésben a domináns effektust vesszük figyelembe (pl. tömegvonzás egy bolygó és a Nap között), majd egy következő lépésben a domináns effektushoz képest kis zavarnak tekinthető, másodlagos effektus (pl. két bolygó tömegvonzása) leírására korrekciókat szerkesztünk. A korrekciókat rendről rendre, tipikusan rekurzív módon számítjuk.

A PT kvantummechanika könyvekben jellemzően előforduló levezetése Rayleigh[2] és Schrödinger[3, 4] nevéhez fűződik. Lord Rayleigh is klasszikus problémával, rezgések leírásával foglalkozott. A PT kvantummechanikai alkalmazásának kezdetét Schrödinger neve fémjelzi. A Schrödinger-egyenletet PT segítségével kezelve egy ún. nulladrendű Hamilton-operátor, $\hat{H}^{(0)}$ tartozik a domináns effektushoz. Megközelítésünk kiindulópontja szerint $\hat{H}^{(0)}$ Schrödinger-egyenletének megoldása ismert, a \hat{H} egyenletének megoldását azon az alapon keressük, hogy eltérése $\hat{H}^{(0)}$ -tól valamilyen értelemben kicsiny. A különbség operátort

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}$$

perturbációs operátornak nevezzük. Szokás megkülönböztetni időfüggetlen és időfüggő formulációt. Az előbbi esetben célunk a stacionárius megoldások előállítása, az utóbbi esetén \hat{V} függ az időtől, az elsődleges cél ilyen esetben a hullámfügvény nemtriviális, időbeli viselkedésének leírása.

A perturbációs operátorban λ skálaparamétert bevezetve

$$\hat{V} = \lambda \hat{W}, \qquad (1)$$

az egzakt megoldást Taylor-sor alakjában írjuk

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi^{(n)} .$$
⁽²⁾

A sor tagjait, $\Psi^{(n)}$ -eket PT korrekcióknak nevezzük. A PT korrekciók levezetéséhez rendszerint a (2) PT sort a Schrödinger-egyenletbe helyettesítjük és az egyenletet

rendenként külön írjuk. A szokásostól eltérő levezetést fogalmazott meg Kutzelnigg[5, 6] és Davidson[7] az időfüggetlen esetre. Az utóbbi munka kiindulópontja az energia

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)}$$
(3)

Taylor-sora, melynek $E^{(n)}$ tagjai, az energia PT korrekciói az

$$E^{(n)} = \frac{1}{n!} \frac{\mathrm{d}^n E}{\mathrm{d}\lambda^n} ,$$

Taylor-formulával adhatók meg. Az energia PT korrekcióit Davidson a szekuláris determináns λ -szerinti deriváltjaból vezeti le.

Az (1) egyenletben bevezetett λ skálaparaméter rendszerint levezetési segédeszköz szerepét játssza, a PT rendjeinek azonosítását teszi lehetővé, a végső kifejezésekben $\lambda = 1$ helyettesítéssel élünk. A (2) és (3) PT sorok konvergencia vizsgálatánál ennél többről van szó, ilyen stúdiumokban a $\lambda \neq 1$ értékek is érdekesek, sőt hasznosnak bizonyul komplex λ esetét is tekintetbe venni[8, 9].

Perturbációs közelítéssel változatos helyzetekben találkozunk a kvantumkémiában. Jelentős alkalmazási területként említhető az intermolekuláris kölcsönhatások leírása[10, 11], relativisztikus effektusok figyelembevétele[12, 13], elektronkorreláció leírása[14, 15], molekulák anharmonikus rezgéseinek leírása[16, 17] vagy a fény-anyag kölcsönhatás kezelése[18, 19]. Ebben a bevezetőben a PT egy szűk szeletével foglalkozunk csupán. A dolgozat további részeihez szükséges ismeretekre fókuszálva, a

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{4}$$

időfüggetlen egyenlet perturbatív megoldásának néhány metodológiai aspektusát és ezen technikák elektronkorrelációs alkalmazását tárgyaljuk röviden. A PT e fejezeteinek bővebb ismertetését adja az [S1] referencia modul.

1.1. Egyetlen célfüggvény esete

A PT valójában összefoglaló terminológia, számos megközelítést takar, amelyek közös jellemzője a rendenkénti korrekciók szerkesztése, jellemzően rekurzív módon. Ebben a bevezetőben az ún. partíciós technikát vesszük alapul, ami több eljárás együttes tárgyalására ad módot. A partíciós technika Löwdin "Studies in PT"[20–22] című, alapvetéseket tárgyaló publikáció sorozata nyomán honosodott meg a kvantumkémiában.

A partíció, magyarul felosztás, szó arra utal, hogy az egységoperátort két ortogonális (és hermitikus) projektorra, \hat{O} -ra és \hat{P} -re bontjuk. Ezek matematikailag a következő összefüggéseknek tesznek eleget

$$\hat{O}^2 = \hat{O},$$

 $\hat{P}^2 = \hat{P},$
 $\hat{O} + \hat{P} = \hat{I},$

illetve ezek következtében

$$\hat{O}\hat{P} = \hat{0}.$$

A fentiekben \hat{I} az egységoperátor. Az $(\hat{O} + \hat{P})\Psi = \Psi$ összefüggés alkalmazásával a (4) Schrödinger-egyenletet \hat{O} -val és \hat{P} -vel történő vetítjük és a két egyenlet egymásba helyettesítjük. Így jutunk[20] az

$$\hat{O}\hat{H}\left[\hat{O} + \hat{T}\hat{H}\hat{O}\right]\hat{O}\Psi = E\hat{O}\Psi$$
(5)

egyenletre, ahol \hat{T} az ún. redukált rezolvens, amit sokszor

$$\hat{T} = \frac{\hat{P}}{E - \hat{H}}, \qquad (6)$$

alakban írunk,¹ szavakban az $E - \hat{H}$ operátor \hat{P} -térbeli inverzének mondjuk. Az \hat{O} projektor meghatározta altér neve modell- vagy referencia-tér, a \hat{P} projektor meghatározta alteret komplementer-térnek hívjuk.

Az (5) egyenlet jelentősége abban áll, hogy az eredetinél kisebb dimenziós térben, a modell-térben írt sajátérték-egyenlet, amely az egzakt sajátértéket szolgáltatja. Amennyiben egyetlen állapotot szeretnénk megkapni, a modell-teret választhatjuk egydimenziósnak, amit az

$$\hat{O} = |\Phi\rangle\langle\Phi|, \qquad (7)$$

¹A (6) egyenlet nem teljesen helytálló, mivel az $E - \hat{H}$ operátor nem invertálható. A redukált rezolvens matematikailag korrekt definíciója $\hat{T} = \hat{P} \left[\eta \hat{O} + \hat{P} \left(E - \hat{H} \right) \hat{P} \right]^{-1} \hat{P}$, ahol η tetszőleges szám[20].

öszefüggés ír le, feltéve hogy Φ , az ún. referencia függvény, normált. Az egzakt függvényre szokás az ún. közbülső normálás feltételével élni, képlettel kifejezve

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = 1. \tag{8}$$

Az (5) egyenletet $\langle \Phi |$ -vel balról szorozva és a (7), (8) összefüggéseket kihasználva kapjuk a partíciós technika egyik alap összefüggését, az energia

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} \hat{T} \hat{H} | \Phi \rangle \tag{9}$$

kifejezését, ami számos meggondolás, többek között a pertubációs közelítések bevezetésének kiindulópontja. Érdemes megfigyelni, hogy a (9) egyenlet az energia implicit egyenlete, hiszen \hat{T} függ *E*-től, cf. (6).

Tegyünk egy rövid kitérőt a pertubációs közelítések levezetése előtt. Tekintsük a (9) jobb oldalát, az E sajátértéket \mathcal{E} változóra cserélve

$$f(\mathcal{E}) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} \frac{\hat{P}}{\mathcal{E} - \hat{H}} \hat{H} | \Phi \rangle .$$
(10)

Nyilvánvaló, hogy $\mathcal{E} = E$ esetén a (9) jobb oldalán álló kifejezést, tehát az egzakt energiát kapjuk. Az a tény, hogy E kielégíti a (4) Schrödinger-egyenletet, ekvivalens² azzal a kijelentéssel, hogy E fixpontja $f(\mathcal{E})$ -nek, azaz

$$f(E) = E$$

A (10) függvény további említésre méltó tulajdonsága[23], hogy

- i) $f(\mathcal{E})$ -nek pólusa van a $\hat{P}\hat{H}\hat{P}$ operátor sajátértékeinél;
- ii) $f(\mathcal{E})$ intervallumonként monoton csökkenő (az egyes intervallumokat a $\hat{P}\hat{H}\hat{P}$ operátor szomszédos sajátértékei jelölik ki).

A fentiekből következik, hogy az $f(\mathcal{E})$ függvény és az $\mathcal{E}(\mathcal{E})$ identitás függvény intervallumonként egy metszéspontot ad, \hat{H} -nak egy sajátértékénél. A függvény lefutása azt is biztosítja, hogy az adott intervallumban $E < \mathcal{E}$ helyettesítési értéknél az $f(\mathcal{E}) < E$ egyenlőtlenség fennáll. Ezt illusztrálja az 1. ábra. Hasonlóképp $\mathcal{E} < E$ esetén $E < f(\mathcal{E})$. Az \mathcal{E} és $f(\mathcal{E})$ értékek mindkét esetben közrefogják az egzakt E értéket, ennek alapján nevezte Löwdin az $f(\mathcal{E})$ függvényt bracketing, azaz közrefogó függvénynek.

 2 Feltéve, hogy az E-hez tartozó Ψ sajátfüggvény átfedése a Φ referencia függvénnyel nem nulla.



1. ábra. Az $f(\mathcal{E})$ bracketing függvény közrefogó tulajdonságának illusztrációja. Az egzakt sajátérték E. Adott \mathcal{E} esetén, mely E-t felülről becsli $(E < \mathcal{E})$, az $f(\mathcal{E})$ alsó becslést ad $(f(\mathcal{E}) < E)$.

A (10) szerinti $f(\mathcal{E})$ függvény közrefogó tulajdonsága lehetőséget teremt az energia közelítés hibájának becslésére. Jelentősége inkább elvi, mint gyakorlati, mivel $f(\mathcal{E})$ egzakt kiértékelését a \hat{T} redukált rezolvens jelentette operátor inverz túlontúl költségessé teszi. Löwdin nyomdokain haladva az $f(\mathcal{E})$ közelítő kiértékelését több munka célozta[24, 25], a közrefogó tulajdonság fenntartását azonban csak modell rendszerekre sikerült biztosítani[26]. A bracketing függvénnyel a dolgozat 3. fejezete foglalkozik részletesebben.

Térjünk most vissza a (9) egyenlethez, a Rayleigh-Schrödinger (RS) PT korrekciók levezetése céljából. Ehhez bevezetjük a Hamilton-operátor perturbációs partícióját, magyarul felosztását

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W} \tag{11}$$

alakban, és feltesszük, hogy a nulladrendű operátor sajátfüggvénye a referencia függvény

$$\hat{H}^{(0)}\Phi = E^{(0)}\Phi.$$
(12)

Az energia nulladik közelítése (12)-nek megfelelően $E^{(0)}$. A \hat{T} redukált rezolvensben megjelenik a Hamilton-operátor perturbációs partíciója, amit az

$$(\hat{A} - \hat{B})^{-1} \equiv \hat{A}^{-1} + \hat{A}^{-1}\hat{B}(\hat{A} - \hat{B})^{-1}$$
(13)

általános operátor azonosság segítségével kezelünk,

$$\hat{A} = \hat{P} \left(E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right) \hat{P}$$
(14)

$$\hat{B} = \lambda \hat{P} \hat{W} \hat{P} - \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E^{(j)}$$
(15)

választással élve. A (13) összefüggést iteratív módon alkalmazzuk, első lépésben \hat{A}^{-1} , következő lépésben $\hat{A}^{-1} + \hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1}$ adódik, és így tovább. Az energia *n*-edik RS PT korrekciójához (n-1) iterációs lépést teszünk \hat{T} -re és a λ -ban *n*-edfokú tagokat gyűjtjük. A perturbációs paraméterre $\lambda = 1$ -et helyettesítve kapjuk az energia PT tagjait. Az első néhány korrekció kifejezése

$$E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{W} | \Phi \rangle , \qquad (16a)$$

$$E^{(2)} = \langle \Phi | \hat{W} \hat{R} \hat{W} | \Phi \rangle , \qquad (16b)$$

$$E^{(3)} = \langle \Phi | \hat{W} \hat{R} (\hat{W} - E^{(1)}) \hat{R} \hat{W} | \Phi \rangle , \qquad (16c)$$

$$E^{(4)} = \langle \Phi | \hat{W} \hat{R} (\hat{W} - E^{(1)}) \hat{R} (\hat{W} - E^{(1)}) \hat{R} \hat{W} | \Phi \rangle - E^{(2)} \langle \Phi | \hat{W} \hat{R}^2 \hat{W} | \Phi \rangle .$$
(16d)

A fenti képletekben \hat{R} jelöli a nulladrendű redukált rezolvenst, (14) inverzét, amit szokás

$$\hat{R} = \frac{\hat{P}}{E^{(0)} - \hat{H}^{(0)}} \tag{17}$$

alakban írni.³

A partíciós technika keretében a sajátfüggvény

$$(\hat{O} + \hat{P})\Psi = \Phi + \hat{T}\hat{H}\Phi, \qquad (18)$$

alakban áll elő. Az *n*-edik hullámfüggvény korrekcióhoz a (13) összefüggést *n* lépésben iteráljuk és a λ -ban *n*-edfokú tagokat gyűjtjük. Az *n*-edik tag általános képlete

$$\Psi^{(n)} = \hat{R}(\hat{W} - E^{(1)})\Psi^{(n-1)} - \sum_{i=2}^{n-1} E^{(i)}\hat{R}\Psi^{(n-i)}.$$
(19)

A (18) és (9) kifejezéseket összevetve leolvasható, hogy Φ -vel és Ψ -vel kifejezve az ³ A \hat{T} -re vonatkozó korábbi megjegyzés \hat{R} -re is érvényes. A matematikailag korrekt definíció $\hat{R} = \hat{P} \left[\eta \hat{O} + \hat{P} \left(E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right) \hat{P} \right]^{-1} \hat{P}$, ahol η tetszőleges szám. energia képlete

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Psi \rangle \tag{20}$$

nem szimmetrikus, ún. átmeneti mátrixelemként adódik. A közbülső normálás, és a nulladrendű egyenlet felhasználásával kapjuk (20)-ból az *n*-edrendű energia korrekció

$$E^{(n)} = \langle \Phi | \hat{W} | \Psi^{(n-1)} \rangle \tag{21}$$

tömör kifejezését. A PT korrekciók rendenkénti generálása a fenti képletek alapján a $\Psi^{(1)}$ majd $E^{(2)}$ majd $\Psi^{(2)}$, majd $E^{(3)}$... úton halad. Megjegyzendő, hogy a hullámfüggvény korrekciókat *n*-ed rendig előállítva az enegia 2n + 1 rendig megkapható. Az ezt kimondó tétel Wigner nevét viseli[27, 28], az explicit képletek megtalálhatók pl. a [29] monográfiában.

A nulladrendű Hamilton-operátorról az esetek többségében feltételezzük, hogy hermitikus, de ez nem szükségszerű. A fent megadott képletek azon a feltevésen alapulnak, hogy a nulladrendű Hamilton-operátornak Φ bal- és jobboldalról is sajátfüggvénye. Nemhermitikus nulladrendű operátor esetén ún. biortogonális PT alkalmazandó, ilyen szituációval találkozhatunk intermolekuláris kölcsönhatás leírása kapcsán[11, 30], és erre szolgáltatnak példát a 2. fejezetben tárgyalt elméletek is.

Bár a dolgozatban tárgyalt munkákban nem kerül alkalmazásra, a teljesség kedvéért említést érdemel, hogy a \hat{T} redukált rezolvensben megjelenő inverz kifejtésére az

$$\hat{A} = \hat{P} \left(E - \hat{H}^{(0)} \right) \hat{P}$$
$$\hat{B} = \lambda \hat{P} \hat{W} \hat{P}$$

választásal élve a (13) formulában, a Brillouin-Wigner (BW) perturbációs elmélethez jutunk, amit Brillouin[31] és Wigner[27] egymástól függetlenül javasolt az 1930-as években. Fontos különbség a BW és az RS PT között, hogy az utóbbi adja az energia és a hullámfüggvény Taylor-sorát. A BW képletek mátrixelemeiben az energia sorfejtés nélkül jelenik meg, így minden rendben külön iteráció eredményeképp áll elő egy önkonzisztens energia érték.

1.2. Több célfüggvény esete

Amennyiben több stacionárius állapotot szeretnénk egy eljárás keretén belül kapni, többdimenziós modell-teret tekintünk, melyhez az

$$\hat{O} = \sum_{K=1}^{p} |\phi_K\rangle \langle \phi_K|$$
(22)

projektort rendeljük, feltéve hogy a $\{\phi_K\}_{K=1}^p$ függvények ortonormáltak. Feltételezzük azt is, hogy a modell-teret alkotó függvények nem jelentenek szingulárisan rossz közelítést, azaz a keresett, egzakt $\{\Psi_K\}_{K=1}^p$ függvények modell-térbeli projekciója nem nulla

$$\hat{O}\Psi_K = \Phi_K \neq 0 \quad K = 1, \dots, p .$$
(23)

A komplementer-tér projektora a korábbiakkal egyezően $\hat{P} = \hat{I} - \hat{O}$.

Bloch nyomán[32] hullámoperátonak nevezzük azt mennyiséget, amely a (23) leképezés inverzét valósítja meg, azaz Φ_K -ból kiindulva generálja Ψ_K -t

$$\Psi_K = \hat{\Omega} \Phi_K \quad K = 1, \dots, p .$$
(24)

Bloch megközelítésében az $\hat{\Omega}$ hullámoperátor csak a modell-tér felett értelmezett, tehát fennáll az

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{O} \tag{25}$$

összefüggés, ebből következően $\hat{\Omega}\hat{P} = 0$. A Bloch-féle hullámoperátor emellett idempotens

$$\hat{\Omega}^2 = \hat{\Omega}, \qquad (26)$$

ám nem hermitikus, ezért ferde projektornak nevezzük.

A több függvényt célzó megközelítés a $\{\Psi_K\}_{K=1}^p$ függvények helyett a hullámoperátor és a $\{\Phi_K\}_{K=1}^p$ függvények előállítására koncentrál, amihez a (24) összefüggést a (4) Schrödinger-egyenletbe helyettesítjük. Felhasználva a hullámoperátor fent sorolt tulajdonságait az egyenlet

$$\hat{H}\hat{\Omega}\Phi_K = \hat{\Omega}\hat{H}\hat{\Omega}\Phi_K \quad K=1,\dots,p$$
(27)

alakra hozható, amiből következtethetünk a

$$\hat{H}\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{H}\hat{\Omega}, \qquad (28)$$

egyenletre, mivel a (27) egyenlőség a hullámoperátor értelmezési tartományába tartozó bármely függvényre érvényes. A (28) egyenlet az az alap összefüggés, amely a hullámoperátort meghatározza.

Szükségünk van még a $\{\Phi_K\}_{K=1}^p$ függvényekre. Ezek előállításához megint a Schrödinger-egyenletbe helyettesítjük a (24) relációt, majd ezt követően az \hat{O} térbe vetítünk. Felhasználva, hogy $\hat{O}\hat{\Omega} = \hat{O}$, ami a hullámoperátor korábban említett tulajdonságaiból következik, az

$$\hat{O}\hat{H}\hat{\Omega}\Phi_K = E_K\Phi_K \quad K=1,\dots,p, \qquad (29)$$

összefüggéshez jutunk, ami a

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{O}\hat{H}\hat{\Omega} \tag{30}$$

effektív Hamilton-operátor sajátérték-egyenlete. A (29) egyenlet a több célfüggvényt tekintő megközelítés másik kulcs képlete, az 1.1. fejezetben látottakhoz hasonlóan egy modell-térbeli sajátérték-egyenlet, amely az egzakt sajátértékeket állítja elő.

A következő lépésben (28) megoldását perturbációszámítás segítségével keressük. Ehhez bevezetjük a Hamilton-operátor (11) partícióját és feltesszük, hogy a nulladrendű operátor kommutál az \hat{O} projektorral, képletben $[\hat{H}^{(0)}, \hat{O}] = 0$. Behelyettesítéssel kapjuk a

$$[\hat{H}^{(0)},\hat{\Omega}] = -\lambda \hat{W}\hat{\Omega} + \lambda \hat{\Omega} \hat{W}\hat{\Omega}$$
(31)

összefüggést, felhasználva, hogy $\hat{\Omega}\hat{H}^{(0)}\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{H}^{(0)}\hat{O}$. A (31) egyenletet a szakirodalom általánosított Bloch-egyenletnek nevezi[33–35].

A hullámoperátor

$$\hat{\Omega} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \, \hat{\Omega}^{(n)} , \qquad (32)$$

Taylor-sorát a (31) egyenletbe helyettesítve kapjuk a a (32) sor *n*-edik tagját meghatározó,

rekurziós összefüggést

$$[\hat{H}^{(0)}, \hat{\Omega}^{(n)}] = -\hat{W}\hat{\Omega}^{(n-1)} + \sum_{i=0}^{n-1}\hat{\Omega}^{(i)}\hat{W}\hat{\Omega}^{(n-1-i)} , n \ge 1 .$$
(33)

A fenti egyenlet bal és jobb oldalán álló operátorokat $\hat{H}^{(0)}$ sajátfüggvényére alkalmazva $\hat{\Omega}^{(n)}$ hatása kifejezhető, így adódik az 1.1. fejezet (19) rekurziós képletének többdimenziós modell-tér esetén érvényes megfelelője.

Az eddigiekben nem szóltunk a modell-tér $\{\phi_K\}_{K=1}^p$ függvényeinek megválasztásáról. Ennek kapcsán említendő az a gyakori alkalmazás, amikor valójában csak egy állapot meghatározása a cél, mégis a $\hat{H}^{(0)}$ kiszemelt sajátfüggvénye mellett a spektrumban ehhez közel eső szintek ϕ_K sajátfüggvényeiből építjük a modell-teret. Ennek nyomán terjedt el az elmélet kvázi-degenerált PT (quasi-degenerate PT, QDPT) elnevezése.

A kvázi-degenerált szintek modell-térbe gyűjtését az 1.1. fejezet nulladrendű redukált rezolvensének segítségével lehet alátámasztani. A (17) szerinti \hat{R} tudniillik nem jól értelmezett, amennyiben $E^{(0)}$ degenerált sajátfüggvénye a $\hat{H}^{(0)}$ -nak. Ilyenkor az RS PT hagyományos képletei nem alkalmazhatók, épp ezt a helyzetet kezelte Bloch eredeti munkája a többdimenziós modell-térre vonatkozóan[32]. Képlet szinten nem jelent problémát ha a célállapot nulladrendű energiája nem pontosan degenerált, csak kvázidegenerált, ugyanakkor az RS PT közelítés hibája rendkívül naggyá válik ilyen esetben. A gondot a redukált rezolvensben megjelenő nulla közeli nevezők okozzák, melyek a kvázi-degenerált szintek modell-térbe gyűjtésével elkerülhetők. Ennek megmutatásához tegyük fel, hogy

$$\hat{H}^{(0)}\phi_K = E_K^{(0)}\phi_K \quad K = 1, \dots, p$$

fennáll és értékeljük ki $[\hat{H}^{(0)}, \hat{\Omega}^{(n)}]$ hatátását egy ϕ_K , modell-térbeli nulladrendű függvényen. A (33) egyenlet szerint kapjuk a

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_K^{(0)}\right)\hat{\Omega}^{(n)}\phi_K = -\hat{W}\hat{\Omega}^{(n-1)}\phi_K + \sum_{i=0}^{n-1}\hat{\Omega}^{(i)}\hat{W}\hat{\Omega}^{(n-1-i)}\phi_K$$
(34)

összefüggést. Ebből az $\hat{\Omega}^{(n)}\phi_K$ komplementer-térbeli komponensét tudjuk meghatározni, mivel a modell-térbeli komponens a hullámoperátor tulajdonságaiból következően $\hat{O}\hat{\Omega}^{(n)}\phi_K = \phi_K$. A keresett, komplementer-térbeli komponens előállításához a (34) egyenletet szorozzuk az

$$\hat{R}_K = \frac{\hat{P}}{E_K^{(0)} - \hat{H}^{(0)}}, \qquad (35)$$

nulladrendű redukált rezolvenssel. Látható, hogy (35) szerint az operátor inverzet most is a komplementer-térre redukáljuk, amely most nem tartalmazza a K-indexű állapottal kvázi-degnerált, ún. intruder állapotokat. Így az \hat{R}_K -ban megjelenő nevezők egyike sem nulla közeli.

A hullámoperátor Bloch-féle specifikációja nem az egyetlen lehetőség a többdimenziós modell-teret kezelő módszerek körében. A blokk-diagonalizáció gondolatán alapuló, alternatív megközelítéssel élt Van Vleck[36], aki az \hat{U} -val jelölt hullámoperátort a modell- és a komplementer-tér felett is értelmezi. A modell-tér függvényeinek az \hat{U} transzormációval vett képe (24)-nek megfelelően $\Psi_K = \hat{U}\Phi_K$, míg a komplementer (P) térbe eső függvényeket a hullámoperátor a $\{\Psi_K\}_{K=1}^p$ függvények meghatározta tér komplementerébe viszi. A hullámoperátorra Van Vleck az

$$\hat{O}\hat{H}\hat{P} = 0, \qquad (36)$$

$$\hat{P}\overline{H}\hat{O} = 0 \tag{37}$$

követelményt teszi, ahol

$$\hat{\overline{H}} = \hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{U} , \qquad (38)$$

a Hamilton-operátor hasonlósági transzformáltja. A (36) és (37) egyenletek mögöttes tartalma nyilvánvalóan az, hogy a $\{\Psi_K\}_{K=1}^p$ függvények és az ezek meghatározta tér komplementerébe eső függvények a Hamilton-operátoron keresztül nem kölcsönhatók. A Van Vleck elméletben $\hat{O}\hat{H}\hat{O}$ az az effektív Hamilton-operátor, melynek sajátértékei az egzakttal megegyezők. A többdimenziós modell-tér Bloch- illetve Van Vleck-féle kezelése nem ekvivalens, az utóbbi általánosabb abban az értelemben, hogy \hat{U} megfelelő választása a Bloch-féle elmélet egyenleteihez vezet.

1.3. Méretkonzisztencia és extenzivitás

A termodinamikai extenzivitás értelmezése egy kvantumkémia közelítés kapcsán nem teljesen egyértelmű. Pople vezette be az ún. méretkonzisztencia fogalmát[37], amely az energia addivitását követeli meg egymással nem kölcsönható alrendszerekből álló öszetett

rendszer esetén. Bartlett javaslata az extenzivitás fogalmának kvantumkémiai tartalmára az energia helyes skálázódásának követelménye a rendszer méretével[38, 39]. A helyes skálázódást ismétlődő egységekből álló molekuláris rendszer esetén könnyű felismerni, egy polimer esetén például azt várjuk, hogy a monomerek számával (N) végtelenhez tartva a polimer energiája N-nel arányos. Szokás a kvantumkémiai extenzivitás fogalmát az energia elektronok számával való skálázódásával is megragadni, ám ennek pontos megfogalmazása részletekbe menő meggondolást igényel[40]. Az extenzivitás és a méretkonzisztencia rokon fogalmak, bizonyos feltételek mellett következtethetünk az egyikből a másikra, és viszont[41, 42]. Áttekintő irodalomként javasolható Nooijen, Shamasundar és Mukherjee munkája[40] illetve Bartlett összefoglaló munkájának bevezetője[43].

A PT alkalmazása önmagában nem biztosítja sem a méretkonzisztencia sem az extenzivitás teljesülését, de bizonyos feltételek mellett tehetők kijelentések.

A méretkonzisztencia vizsgálata céljából rendszerint két nemkölcsönható alrendszert (A és B) és összetett rendszerként ezek együttesét (AB) tekintjük. Az összetett rendszer Hamilton-operátora röviden⁴

$$\hat{H}(AB) = \hat{H}(A) + \hat{H}(B) .$$
(39)

Feltérve, hogy a nulladrend Hamilton-operátora additív

$$\hat{H}^{(0)}(AB) = \hat{H}^{(0)}(A) + \hat{H}^{(0)}(B) , \qquad (40)$$

a Taylor sor tulajdonságainak következményeként adódik[29]

$$E_{\rm RS}^{(n)}(AB) = E_{\rm RS}^{(n)}(A) + E_{\rm RS}^{(n)}(B)$$

azaz a Rayleigh-Schrödinger energia méretkonzisztenciája rendről-rendre. Érdemes megfigyelni, hogy a (40) feltétel sérülése esetén a PT korrekciók méretkonzisztencia sértők lehetnek, erre szolgáltat példát az 1.4.1. fejezetben említésre kerülő Epstein-Nesbet partíció[44, 45][S2] és ebből erednek a 2. fejezetben folytatott mértekonzisztencia vizsgálatok.

Az energia additív szeparabilitása mellett természetesnek tűnhet a hullámfüggvény

⁴ Szigorú értelemben az *AB* rendszer Hamilton-operátora az alrendszerek Hilbert-terének direkt szorzata felett értelmezett, ennek megfelelően $\hat{H}(AB) = \hat{H}(A)\hat{I}(B) + \hat{I}(A)\hat{H}(B)$ a korrekt jelölés. A (39)-(40) egyenletekben az egyszerűség kedvéért alkalmazzuk az alrendszerek egységoperátorát elhagyó, rövid jelölést.

multiplikatív szeparabilitásának megkövetelése nemkölcsönható alrendszerek esetén. Érdemes ezért megjegyezni, hogy ez a követelmény nem egyeztethető össze a hullámfüggvény Taylor sorfejtésével. Az RS PT hullámfüggvény korrekciói a (40) feltétel mellett sem mutatnak szorzat alakot az alrendszerek hullámfüggvény korrekciói adta tényezőkkel. Az elsőrendű hullámfüggvény korrekciót véve példaként, az összetett rendszer első rendig pontos hullámfüggvényének kifejezése

$$\Psi_{\rm RS}^{[1]}(AB) = \Psi^{(0)}(A)\Psi^{(0)}(B) + \Psi_{\rm RS}^{(1)}(A)\Psi^{(0)}(B) + \Psi^{(0)}(A)\Psi_{\rm RS}^{(1)}(B) ,$$

ahol a másodrendű $\Psi_{RS}^{(1)}(A)\Psi_{RS}^{(1)}(B)$ tag hiánya miatt nem egyezik a fenti $\Psi_{RS}^{[1]}(AB)$ kifejezés a $\Psi_{RS}^{[1]}(A)\Psi_{RS}^{[1]}(B)$ szorzattal.

A méretkonzisztencia gondolatköréhez tartozó érdekes adalék, hogy az additív (39) alak valóban multiplikatív szeparabilitást implikál a perturbációs közelítés nélkül kapott, egzakt hullámfüggvényre. Ugyanakkor az is természetesnek tűnik, hogy az összetett rendszer $\Psi(AB)$ hullámfüggvénye tükrözi az AB rendszer szimmetria tulajdonságait. A két állításban rejlő ellentmondás feloldása megtalálható a [29] monográfiában, az antiszimmetria példáját tekintve. A meggondolás lényege, hogy szimmetriasértő $\Psi(A)\Psi(B)$ szorzatból kiindulva megmutatható, hogy A és B Coulomb kölcsönhatásának hiányában az alrendszerek közötti antiszimmetria helyreállításának nincs energetikai következménye.

A méretkonzisztencia és az extenzivitás fogalmai közül a dolgozat az előbbire vonatkozóan tartalmaz képlet szintű analízist. A teljesség kedvéért érdemel említést az extenzivitás ellenőrzésére alkalmas eszköz, az elmélet diagrammatikus megfogalmazása. Az extenzivitás teljesülésére az energia diagramok ún. "linked" tulajdonságából lehet következtetni. Molekuláris rendszerekre alkalmazott RS PT extenzivitás analízisét az elmélet ún. many-body (MB) megfogalmazásában Brueckner és Goldstone nevéhez köti az irodalom[46, 47]. Az ún. "unlinked" diagramok kiesése az MBPT energia kifejezésében megtalálható például Shavitt és Bartlett monográfiájában is[48]. A QDPT diagrammatikus megfogalmazása és extenzivitás analízise terén úttörő munkát végzett Brandow[49], Lindgren[33, 50], Kvasnička[34, 51].

1.4. Az elektronkorreláció perturbatív alapú megközelítése

Ebben a fejezetben a molekuláris elektronszerkezet, azon belül az elektronkorreláció perturbatív leírásával kapcsolatos, a dolgozat további részében gyakran előforduló fogalmak kerülnek tárgyalásra. Az elektronszerkezet számítás az ún. elektronikus

Hamilton-operátor[29] stacionárius állapotainak meghatározását takarja. Az operátor alakja másodkvantált formalizmusban[48, 52], atomi egységeket feltételezve

$$\hat{H} = \sum_{i,j=1}^{n_{\text{bázis}}} h_{ij} \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^{+} a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{n_{\text{bázis}}} \langle ij|kl \rangle \sum_{\sigma,\sigma'} a_{i\sigma}^{+} a_{j\sigma'}^{+} a_{l\sigma'} a_{k\sigma} , \qquad (41)$$

ahol az $a_{i\sigma}^+$ ill. $a_{i\sigma}$ keltő ill. eltüntető operátorok a $\psi_i \sigma$ alakú egyelektron pályákhoz tartoznak, ψ_i a pálya ún. térbeli (t.i. r térkoordinátáktól függő) része míg $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$ a spinfüggvény. A $\{\psi_i\}_{i=1}^{n_{\text{bázis}}}$ függvényekről feltesszük, hogy ortonormált rendszert képeznek. A Hamilton-operátor másodkvantált kifejezésében előforduló egyelektron integrálok képlettel

$$h_{ij} = -\frac{1}{2} \langle \psi_i | \hat{\Delta} | \psi_j \rangle - \sum_{\mu} \langle \psi_i | \frac{Z_{\mu}}{|\boldsymbol{r}_{\mu} - \boldsymbol{r}|} | \psi_j \rangle ,$$

alakban adhatók meg, ahol μ index az atommagokra utal, Z_{μ} a mag töltése. A kételektron integrálok rövid jelölésének feloldása

$$\langle ij|kl \rangle = \langle \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_2)|rac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}|\psi_k(\boldsymbol{r}_1)\psi_l(\boldsymbol{r}_2) \rangle$$

A (41) Hamilton-operátor sajátérték-problémáját az elektronok kölcsönhatását leíró, jobb oldali második tag miatt nem triviális megoldani. Az alapállapot megkeresésére a legegyszerűbb közelítő eljárás a Hartree–Fock (HF) módszer. Eszerint a megoldásfüggvényre egyelektron pályákkal épített determináns Ansatz-ot feltételezünk, aminek optimális alakját a variációs elv segítségével határozzuk meg. Az ún. megszorított HF (restricted HF, RHF) Ansatz az alábbi Slater-determináns

$$|\text{HF}\rangle = \varphi_{\frac{n_e}{2}\beta}^+ \dots \varphi_{2\beta}^+ \varphi_{2\alpha}^+ \varphi_{1\beta}^+ \varphi_{1\alpha}^+ |\text{vac}\rangle , \qquad (42)$$

ahol a keltő-operátorokat Longuet–Higgins jelölésben írtuk, és az elektronok számát n_e -vel jelöltük. Az utóbbiról feltesszük, hogy páros szám. A variációs elvet kielégítő pályakészletek körében kitüntetett az ún. kanonikus pályák rendszere, ezek a determináns Ansatz-cal számított várható érték minimalizálásán túl az

$$F\varepsilon_i = \varepsilon_i \varphi_i$$
 (43)

sajátérték-egyenletnek is eleget tesznek. Az ε_i sajátértéket pályaenergiának hívjuk. Az \hat{F}

Fock-operátor mátrix reprezentációjának elemei az optimális φ_i pályák bázisán

$$\langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_j \rangle = f_{ij} = h_{ij} + \sum_{k}^{n_{occ}} \left(2 \langle ik | jk \rangle - \langle ik | kj \rangle \right) ,$$
 (44)

ahol $n_{occ} = n_e/2$ a (42) determinánsban betöltött térbeli pályák száma. Az elektronok kölcsönhatását a HF közelítés ún. átlagtér szinten veszi figyelembe, az átlagos kölcsönhatást a (44) jobb oldalán álló második tag írja le. A HF módszert független elektron módszernek is mondjuk, azon az alapon, hogy egyelektron függvények szorzata szerepel a (42) Ansatz-ban és az optimális pályák effektív egyelektron-operátor sajátfüggvényeiként adódnak. Löwdin nyomán[53, 54] elektronkorrelációnak hívjuk az elektronok kölcsönhatásának HF szinten túlmutató leírását.

Bármely jelenség PT alapú leírásának első feladata a partíció meghatározása. A probléma természetéből sokszor adódik egy kézenfekvő mód a Hamilton-operátor nulladrendre és perturbációra bontására. Az elektronkorreláció tárgyalásakor nem egészen ez a helyzet. Kézenfekvő partícióról ugyan beszélhetünk, de ilyenből többet is említhetünk, még akkor is, ha a nulladrendű függvény a megszorított HF determináns.

A fejezet hátralevő része először azokra a perturbatív elektronkorrelációs megközelítésekre fókuszál, melyek referencia függvénye a megszorított HF determináns. Az utolsó alfejezet foglalkozik a több determináns lineáris kombinációjaként előálló nulladrendű függvény esetével.

1.4.1. Közismert PT partíciók

Møller–Plesset (MP) partíció ◆ Møller és Plesset[55] alkalmazta először elektronkorreláció leírására a

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{W} \tag{45}$$

partíciót,5 amely a

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^{n_{\text{bázis}}} \varepsilon_i \sum_{\sigma} \varphi_{i\sigma}^+ \varphi_{i\sigma}^-$$

Fock-operátort tekinti nulladrendű operátornak. Az operátor fenti kifejezésében felhasználtuk, hogy a kanonikus pályák bázisán a (44) Fock-mátrix diagonális és $f_{ii} = \varepsilon_i$.

⁵ Az áttekinthetőség kedvéért a λ perturbációs paramétert itt és a továbbiakban 1-nek vesszük és csak akkor tüntetjük fel, ha a gondolatmenethez elengedhetetlenül szükséges.

A Fock-operátor, mint nulladrend kézenfekvő választás az elektronok kölcsönhatásának átlagtér-közelítésen túli leírására, hiszen a HF determináns sajátfüggvénye \hat{F} -nek⁶

$$\hat{F} |\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{HF}}^{(0)} |\mathrm{HF}\rangle . \tag{46}$$

A nulladredű sajátérték, $E_{\rm HF}^{(0)}$ a $|\rm HF\rangle$ determinánsban betöltött pályák energiájának összege. A (45) partíció praktikus azért is, mivel rendelkezésre áll a nulladrendű gerjesztett állapotok rendszere. Ennek elemeit a HF determinánsból egyszeres, kétszeres, stb. gerjesztéssel állíthatjuk elő. A kétszeres gerjesztésekre fókuszálva:

$$|K(\sigma,\sigma')\rangle = b_{\sigma}^{+} a_{\sigma'}^{+} i_{\sigma'}^{-} j_{\sigma}^{-} |\text{HF}\rangle, \qquad (47)$$

ahol az a, b, \ldots indexek virtuális, az i, j, \ldots indexek pedig betölött pályák térbeli koordintátáktól függő részét jelöli. A spinfüggvényekre σ, σ', \ldots utal. Az

$$\hat{F} | K(\sigma, \sigma') \rangle = E_K^{(0)} | K(\sigma, \sigma') \rangle , \qquad (48)$$

sajátérték-egyenletnek eleget tevő $E_K^{(0)}$ gerjesztett nulladrendű energiaszint a $|K\rangle$ determinánsban betöltött pályák energiájának összegeként adódik. Az $E_K^{(0)}$ képlete helyett érdemes közvetlenül a Δ_K -val jelölt nulladrendű gerjesztési energiát megadni, amely a pályaenergiák segítségével

$$\Delta_K = E_K^{(0)} - E_{\rm HF}^{(0)} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j \,.$$

alakban írható.

Az energia a PT első rendjéig bezárólag

$$E_{\rm MP}^{[1]} = \langle {\rm HF} | \hat{F} + \hat{W} | {\rm HF} \rangle = E_{\rm HF} \,,$$

a HF energia. A PT korrekciók levezetéséhez praktikus felírni az \hat{R} redukált rezolvens (17) képletét, ami megadható az

$$\hat{R} = -\sum_{K}^{2 \times \text{gerj.}} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{|K(\sigma, \sigma')\rangle \langle K(\sigma, \sigma')|}{\Delta_{K}} - \sum_{L}^{1 \times , 3 \times , \dots \text{gerj.}} \frac{|L\rangle \langle L|}{\Delta_{L}}$$
(49)

⁶ Az operátorok másodkvantált reprezentációja elektronszám független, ezért tekinthetjük a (43) és a (46) egyenletben szereplő Fock-operátort ugyanannak. Elsőkvantált formalizmusban meg kell különböztetni az egyelektronos függvények tere felett ható operátort cf. (43) és az n_e elektronos determinánsok tere felett értelmezett operátort, cf. (46).

spektrális alakban, annak köszönhetően, hogy ismerjük a nulladrendű operátor sajátfüggvény-rendszerét. A (49) képletben a kétszeres gerjesztéseket azért írjuk külön, mivel csak ezek adnak járulékot az

$$E_{\rm MP}^{(2)} = -\sum_{K}^{2\times \text{gerj.}} \sum_{\sigma,\sigma'} \frac{\langle \text{HF}|\hat{W}|K(\sigma,\sigma')\rangle\langle K(\sigma,\sigma')|\hat{W}|\text{HF}\rangle}{\Delta_K}, \qquad (50)$$

másodrendű energia korrekcióhoz. Minden más esetben a $\langle HF|\hat{W}|L\rangle$ mátrixelem nulla. Ez egyszeres $|L\rangle$ gerjesztett állapot esetén a Brillouin-tételre vezethető vissza[29], háromszoros és magasabban gerjesztett állapot esetén annak következménye, hogy a perturbációs operátor nem tartalmaz kételektron kölcsönhatásnál bonyolultabb (t.i. három- vagy többelektron) tagot.

Az (50) kifejezés a σ és σ' spinfüggvények viszonya szerint két tagra írható,

$$E_{\rm MP}^{(2)} = -\sum_{K}^{2\times \text{gerj.}} \sum_{\sigma} \frac{|\langle \rm HF|\hat{W}|K(\sigma,\sigma)\rangle|^2}{\Delta_K} - \sum_{K}^{2\times \text{gerj.}} \sum_{\sigma} \frac{|\langle \rm HF|\hat{W}|K(\sigma,\overline{\sigma})\rangle|^2}{\Delta_K}$$

az elsőben $\sigma' = \sigma$ (parallel spin elrendezés) a másodikban $\sigma' = \overline{\sigma}$, ez utóbbi σ duális függvényét (anti-parallel spin elrendezés). A perturbációs operátort (45)-ből, a $|K(\sigma, \sigma')\rangle$ gerjesztett determinánst (47)-ből behelyettesítve és a mátrixelemeket a Wick-tétel[52] segítségével kiértékelve kapjuk a közismert[56]

$$E_{\rm MP}^{(2)} = -\sum_{ijab}^{\prime} \frac{\langle ij|ab\rangle\langle ij||ab\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} - \sum_{ijab}^{\prime} \frac{\langle ij|ab\rangle^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}$$
(51)

,

kifejezést, ahol $\langle ij||ab \rangle = \langle ij|ab \rangle - \langle ij|ba \rangle$, a szummán megjelenő vessző pedig az indexek megszorított voltára utal, konkrétan *i*, *j* betöltött, míg *a*, *b* virtuális pálya. A (16c) és (16d) képletek alapján látható, hogy a harmadrendű MP energiához szintén csak a kétszeres gerjesztések járulnak hozzá, míg a negyedrendű formulához az egyszeres gerjesztésektől a négyszeres gerjesztésekig kapunk járulékot.

Az MP partícióban számított PT-re MP PT[57] illetve (many-body, MB) MB PT[14] rövidítés is használatos a kvantumkémiai irodalomban[15]. Másodrendje az egyik legelterjedtebben alkalmazott elektronkorrelációs módszer a hullámfüggvény alapú eljárások közül, köszönhetően annak hogy a korrelációs módszerek között szerénynek mondható számításidő-igény mellett jó közelítést ad molekulák alapállapoti energiájára és az energia geometriai paraméterek szerinti deriváltjaira az egyensúly körüli tartományban. Előnyére válik, hogy megfelel az extenzivitás és méretkonzisztencia követelményének és

invariáns a degenerált pályák rotációjára.

A fent részletezett, megszorított HF determinánsra építő eljárás megfogalmazható a megszorítás nélküli HF (unrestricted HF, UHF) determinánsból kiindulva is[37]. Az erre alapozó UMP eljárás közel sem olyan sikeres, mint a zárthéjú determinánsból kiinduló változat. Az eredmények pontossága a várakozást alulmúlja különösen az alacsony spinű UHF megoldásból kiindulva[58–60]. A probléma hátterében az UHF hullámfüggvény spin-sértése áll[61]. Az MP partíció kiterjeszthető az ún. restricted open shell HF (ROHF) függvényre[62, 63] és az ún. "extended" HF (EHF) hullámfüggvényre is[64].

Az MP partíció másodrendjének számításigénye az (51) képletből kiolvasható, $O(n_{occ}^2 n_{virt}^2)$ nagyságrendű, ahol $n_{virt} = n_{bázis} - n_{occ}$. Érdemes megjegyezni, hogy a kanonikus pályákon írt másodrendű MP formula számításának költsége kisebb az ezt szükségszerűen megelőző integráltranszformációs lépés $O(n_{bázis}^5)$ számításigényénél. A számítás hatékonyságának növelésére Pulay az elsők között kezdeményezte lokalizált pályák használatát[65, 66]. Az MP energia korrekciókat lokalizált pályákon számítva nem támaszkodhatunk a rezolvens (49) spektrális alakjára, így a (17) formulának megfelelően mátrix invertálási feladattal állunk szemben valahányszor \hat{R} szerepel a képletben. A gyakorlatban a mátrix invertálás helyett lineáris egyenletrendszerként szokás tekinteni a problémára. A lineáris egyenletrendszer megoldása során jól kiaknázható, hogy lokalizált pályák bázisán az $(E_{HF}^{(0)} - \hat{F})$ mátrix ritka szerkezetű[65, 66]. Az MP korrekciók hatékony számítása a mai napig aktív kutatási téma, a dolgozatnak ugyanakkor nem tárgya, e területen való tájékozódás kiindulópontjaként javasolható Cremer áttekintő munkája[67].

Az MP partíció eredményeinek javítására Grimme egy empírikus módisítást javasolt[68], a másodrendű energia (51) kifejezését véve alapul. Az (51) jobb oldalán álló két taghoz egy-egy paramétert rendelt, ami a megfelelő tagot skálázza:

$$E_{\text{SCS-MP}}^{(2)} = -p_T \sum_{ijab}' \frac{\langle ij|ab \rangle \langle ij||ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} - p_S \sum_{ijab}' \frac{\langle ij|ab \rangle^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} .$$
(52)

A p_T és p_S paramétert rendszerfüggetlen állandónak tekinti. Kételektron rendszereket vizsgálva (ahol a parallel spin komponens járuléka nulla) $p_S = 6/5$ javaslat született az anti-parallel spinű gerjesztést tartalmazó tag skálafaktorára. A parallel komponens skálafaktorának meghatározására legkisebb négyzetes illesztés szolgált, reakcióenergiák QCISD(T)[69] szintű, valence quadruple- ζ bázison számított értékeit véve alapul. Eredményül $p_T = 1/3$ adódott a paraméter értékére[68]. A spin komponens skálázás (spin component scaling, SCS) névre keresztelt eljárás sikerét számos numerikus teszt igazolta[70–73]. Az SCS-MP2 módszer hamar elterjedt a gyakorlatban, köszönhetően annak, hogy implementációja igen egyszerű, az MP2-nél rendszerint pontosabb eredmény szolgáltat, mindemellett megőrzi az MP2 előnyös tuljadonságát a méretkonzisztenciát és a degenerált pályák forgatását illetően. Grimme eredeti felvetése nyomán több irányban történt továbblépés. Felmerült, hogy elegendő kizárólag az anti-parallel spinű tagot számítani, ami költségcsökkentésre ad alkalmat[74, 75], intermolekuláris kölcsönhatások leírására új paraméterek kerültek meghatározásra[76-78], és történt meggondolás gerjesztett állapotok[79-81] és ionizációs energiák számítására is[82], spin komponens skálázással. Fink foglalkozott a skálázott elsőrendű függvény spin-szennyezésének kérdésével és javaslatott tett tiszta spinű hullámfüggvény korrekciókat generáló kétparaméteres skálázásra[83]. Történtek vizsgálatok Grimmetípusú skálafaktorok alkalmazására a coupled-cluster elmélet keretében is[84-86]. Molekuláris rendszerek egyensúlytól távoli geometriájánál is alkalmas skálaparaméterek meghatározásával foglalkozott Varandas [87], a paramétereket a geometria és a részecskeszám függvényeként kezelve. Az SCS témakörhöz kapcsolódik a dolgozat 4. fejezete, amely a Grimme-féle skálázás elméleti megalapozásának egy lehetőségét mutatja be.

Davidson–Kapuy (DK) partíció A lokalizált pályákkal épített HF determináns perturbatív korrekciójára kínálkozik egy alternatív út, amit Davidson[88] és Kapuy[89] is vizsgált, egy áttekintő munkát Pipek és Bogár készített a témában[90]. A megközelítés lényege, hogy megmarad a (49) spektrális alak, ami azzal jár hogy a (44) Fock-mátrix elemeiből csak a diagonálisban állók tartoznak a nulladrendhez, a diagonálison kívül esők a perturbációhoz járulnak hozzá. Ez természetesen a Hamilton-operátor egy új partícióját jelenti. Jellegzetes eltérés a lokalizált pályákat alkalmazó Davidson–Kapuy eljárás és Pulay módszere[65, 66] között, hogy utóbbi az MP járulékokat állítja elő míg az előbbi, az eltérő partícióból fakadóan, nem egyezik rendről-rendre az MP korrekciókkal. A Davison–Kapuy partíciót újabban Head-Gordon is vizsgálta[91], olyan pályákat keresve, melyekkel a Fock-mátrix diagonálison kívül eső elemei kellően kicsik, ugyanakkor a pályák kellően lokalizáltak. Az előbbi feltétel a PT járulékok MP energiáktól való kis eltéréséhez szükséges, az utóbbi a numerikus számítás hatékony megvalósításának kulcsa.

Epstein-Nesbet (EN) partíció • Az elektronikus Hamilton-operátor sokelektronos függvények terében vett mátrix reprezentációját veszi alapul az a partíció, amit Epstein[92] és Nesbet[93] javasolt. A nulladrendet ebben a megközelítésben a mátrix diagonális része jelenti, a perturbációt a mátrix diagonálison kívül eső (off-diagonal)

elemei adják

$$H^{(0)} = H_{\text{diagonal}}$$
(53)
$$W = H_{\text{off-diagonal}}.$$

Az energia a PT első rendjéig bezárólag ebben az esetben is a HF kifejezés

$$E_{\rm EN}^{[1]} = \langle {\rm HF} | \hat{H} | {\rm HF} \rangle = E_{\rm HF} ,$$

a másodrendű korrekció alakja determináns bázison

$$E_{\rm EN}^{(2)} = -\sum_{K}^{2\times \rm gerj.} \int_{\sigma} \left(\frac{|\langle \rm HF|\hat{H}|K(\sigma,\sigma)\rangle|^2}{\langle K(\sigma,\sigma)|\hat{H}|K(\sigma,\sigma)\rangle - E_{\rm HF}} + \frac{|\langle \rm HF|\hat{H}|K(\sigma,\overline{\sigma})\rangle|^2}{\langle K(\sigma,\overline{\sigma})|\hat{H}|K(\sigma,\overline{\sigma})\rangle - E_{\rm HF}} \right),$$
(54)

az MP partíciónál bevezetett (47) jelölést alkalmazva.

A mátrix reprezentációra támaszkodó definíció következménye, hogy az EN partíció rendről rendre nem invariáns a bázis unitér transzformációjára. Más eredményt kapunk pl. lokalizált pályákkal és kanonikus pályákkal épített determinánsokkal. Eltérők a korrekciók akkor is, ha determinánsok helyett spin adaptált konfigurációkat (configuration state function, CSF) tekintünk a bázis elemeinek. A méretkonzisztencia követelményét az EN partíció csak lokalizált bázison elégíti ki, kanonikus pályákkal sérülés léphet fel[44, 45][S2]. Az EN partíció másodkvantált alapú megfogalmazása Kvasnička nevéhez fűződik[94].

Bár másodrendben sokszor jó becslést ad[95–97], az elektronkorreláció számítás gyakorlatában az EN partíció az MP partíciónál jóval kevéssé elterjedt, minden bizonnyal az unitér invariancia hiányából fakadóan. Jellemző numerikus tapasztalat, hogy a másodrendig pontos EN energia alulról becsli az adott bázisban egzakt (full configuration interaction, FCI) értéket. Ezzel kapcsolatban érdekes megjegyezni, hogy a másodrendű EN energia a (10) bracketing függvény $E_{\rm HF}$ helyen vett értéke a redukált rezolvens azon közelítésében, melyben a Hamilton mátrixot az (53) szerinti EN nulladrendű mátrixra cseréljük. Ez a helyettesítés ugyan nem garantája a szigorú alsó korlát tulajdonság fennmaradását, de ebből a nézőpontból nem meglepő, hogy a közelítő bracketing függvény értéke alsó korlát $E_{\rm HF}$ helyén, tekintve hogy ez utóbbi felső korlát. Szintén jellemző, hogy az egymásra következő EN energia korrekciók előjele alternál[98].
1.4.2. Szinteltolás, idegen szóval level shift

A Hamilton-operátor egy partíciójából, pl. $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}$ kiindulva, ahol

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{K} E_{K}^{(0)} |\Phi_{K}\rangle \langle \Phi_{K}|, \qquad (55)$$

a nulladrendű energiaszintek additív módosításával újabb partíció vezethető le

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}^{(0)} + \sum_{K} \eta_{K} |\Phi_{K}\rangle \langle \Phi_{K}|}_{\hat{H}^{(0)'}} + \underbrace{\hat{W} - \sum_{K} \eta_{K} |\Phi_{K}\rangle \langle \Phi_{K}|}_{\hat{W}'}$$
(56)

szerint. Az (56) egyenletben megjelenő, tetszőleges η_K valós számokat szinteltoló, idegen szóval level shift paraméternek nevezzük. A partíciót (56) szerint újra definiálva a nulladrendű operátor sajátvektor-rendszere nem változik ($\hat{H}^{(0)}$ és $\hat{H}^{(0)'}$ spektrális alakjában a nulladrendű függvények megegyezők), emiatt a PT képletekben csak az energia nevezők és a diagonális perturbációs mátrixelemek módosulnak.

Az egyszerűség kedvéért élhetünk az $\eta_0 = 0$ választással, η_0 értéke ugyanis nem befolyásolja sem az elsőrendig pontos energiát (hiszen $E^{[1]'} = E^{[1]} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$), sem a PT járulékokat $\Psi^{(1)}$ -től ill. $E^{(2)}$ -től kezdve. A másodrendű energia az eltolt partícióban

$$E^{(2)'} = -\sum_{K \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | \hat{W} | \Phi_0 \rangle}{E_K^{(0)} - E_0^{(0)} + \eta_K},$$

alakot ölt, a harmadrendű korrekció kifejezése

$$E^{(3)'} = \sum_{K,L\neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | \hat{W} - W_{00} + \eta_K | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | \hat{W} | \Phi_0 \rangle}{(E_K^{(0)} - E_0^{(0)} + \eta_K)(E_L^{(0)} - E_0^{(0)} + \eta_L)},$$

kihasználva \hat{W}' alakját (56) szerint. Látható, hogy a másodrendű korrekció csak a képlet nevezőjében módosul. A másodrendű energiát, $E^{(2)'}$ -t mint a szinteltoló paraméterek függvényét vizsgálva azt találjuk, hogy az $E^{(2)'}(\eta_K)$ függvény nem korlátos. Ebből következően megfelelő η_K választással a $[-\infty, \infty]$ E_h tartományban tetszőleges $E^{(2)'}$ értéket beállíthatunk. A harmadrendű energia viselkedése a szinteltoló paraméterek függvényében nem ennyire nyilvánvaló, mivel a nevezők a paraméterek másodfokú kifejezését tartalmazzák és egyes tagok számlálója is η_K -függő.

Megfelelő paraméterválasztással az EN és az MP partíció formális kapcsolata értelmezhető szinteltolásként[56]. Level shift paramétereket gyakran a kvázi-degeneráció elkerülése céljából alkalmaz a kvantumkémiai irodalom[99, 100][S3]. A PT sor konvergenciájának javítása egy másik, az előbbitől nem teljesen független szempont, amely kapcsán level shift paraméterek meghatározása felmerült[101, 102][S4]. A kvantumkémia gyakorlatában jellemzően csak az első néhány PT tagot állítjuk elő, így érthető, hogy az alacsony rendek hibájának csökkentése is célszerű kritérium. Az utóbbi megközelítésből ered a

$$\frac{\partial}{\partial \eta_K} \left(E^{(2)} + E^{(3)} \right) = 0 \tag{57}$$

feltétel a szinteltoló paraméterekre. Az (57) feltételről megmutattuk, hogy ekvivalens a harmadrendű energia tagonkénti nullázásával és MP partícióból kiindulva a kétszeres gerjesztések járulékainak végtelen rendű felösszegzéséhez vezet[S5], ez utóbbi közelítés DMBPT- ∞ néven ismert a szakirodalomban[103]. Az MP tagok szisztematikus parciális felösszegzésének lehetőségeit vizsgálva a DMBPT- ∞ energia kifejezéshez jutottak Hess és munkatársai is[101, 102]. A DMBPT- ∞ energia nem perturbatív alapon is megkapható, Kutzelnigg megfogalmazásával élve ez "a legstabilabb attraktor a HF közelítésből az egzakt megoldás felé haladva"[104]. Legegyszerűbb módon az ún. csatolt elektronpár elmélet nulladik közelítéseként (coupled electron pair approximation 0, CEPA0)[105] vagy a kétszeres gerjesztéseket figyelembe vevő coupled-cluster módszer linearizált közelítéseként (linearized coupled-cluster doubles, LCCD)[39] vezethető le. A korrelációs energia képlete ezen elméletekben

$$E_{\text{korrelációs}} = \sum_{K,L}^{2 \times \text{gerj.}} \langle \text{HF} | \hat{H} | \Phi_K \rangle R_{KL} \langle \Phi_L | \hat{H} | \text{HF} \rangle$$
(58)

alakú, ahol ${m R}={m A}^{-1}$ és az ${m A}$ mátrix elemeinek kifejezése

$$A_{KL} = \langle \Phi_K | E_{\rm HF} - \hat{H} | \Phi_L \rangle, \quad \Phi_K, \Phi_L : 2 \times \text{ gerj.}$$
(59)

Az (58) és (59) képletek szerkezete sugallja, hogy a determinánsok bázisán blokk-diagonális nulladrendű mátrixszal írt, másodrendű energia formulával állunk szemben[106]. A level shift technika segítségével ugyanakkor diagonális nulladrendű mátrix kapunk, amely az (58) képletet szolgáltatja. Egy harmadik megközelítés Finktől származik, aki másodkvantált megfogalmazást adott a mögöttes nulladrendű operátorra[107]. Blokk-diagonális nulladrendből kiindulva Adams mutatta meg, hogy a PT páratlan rendjei szisztematikusan nullává tehetők[108]. Ezek a változatos

nulladrendek eltérő partíciót jelentenek, melyek energia járulékai harmadrendig megegyeznek. A negyed és magasabb rendek eltérnek, így nem kerülünk ellentmodásba a Taylor-sorok egyértelműségéről szóló tétellel.

Az (58) szerinti korrelációs energiát a nulladrendű, HF energiával kiegészítve a bracketing függvénnyel is kapcsolatot teremthetünk. A redukált rezolvens itt az (59) szerinti közelítésben áll előttünk, tehát a Hamilton-mátrix kétszeresen gerjesztett determinánsok terében vett blokkjára szorítkozik az invertálás. A bracketing függvény közelítő értékét $E_{\rm HF}$ argumentumnál kapjuk, így alsó korlát jelleget várhatunk amennyiben a rezolvens (59) közelítése kellően pontos. (Bár az energia (58) képletében csak a kétszeresen gerjesztett determinánsok jelenthetnek meg K és L szerepében, a kétszerek gerjesztések terében vett **R** mátrixelemek természetesen tartalmaznák a magasabb gerjesztések hatását a bracketing függvény egzakt kiértékelésekor.)

Érdemes megjegyezni, hogy az (57) feltétellel meghatározott level shift paraméterek egyértelműen rögzítik a partíciót azon gerjesztett állapotok tekintetében, melyek az alapállapottal a Hamilton-operátoron keresztül kölcsönhatók. Eltérő, pl. MP vagy EN kiindulóponból ugyanarra az eltolt nulladrendű energiaszint készletre jutunk a kétszeresen gerjesztett determinánsok körében. Az (57) feltétellel kapott nulladrendű operátor meghatározta perturbatív felosztást optimált partíciónak neveztük el[S5, S6]. A dolgozat további részeiben optimált partíció alatt a blokk-diagonális nulladrendű operátort értjük. A megfelelő korrelációs energia kifejezésre szerepel a CEPA0 illetve az LCCD energia megnevezés is.

1.4.3. Feenberg-skálázás

A level shift technika a nulladrendű energiaszinteket additív alapon módosítja. Természetesen felmerül a multiplikatív alapú módosítás gondolata, amit skálázásnak nevezünk. Viszonylag széles körben ismert a kvantumkémiában az a skálázási eljárás, ami Feenberg nevéhez fűződik[109]. Ennek alapgondolata a következő. A Hamilton operátor egy kezdeti partíciójából kiindulva

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W} ,$$

a nulladrendű és perturbációs operátort egy μ valós paraméter segítségével módosítjuk

$$\hat{H}^{(0)\prime} = \frac{1}{1-\mu} \hat{H}^{(0)} \tag{60}$$

és

$$\hat{W}' = \hat{W} - \frac{\mu}{1-\mu} \hat{H}^{(0)}$$
(61)

szerint. A skálázott nulladrendű és perturbációs operátor összege továbbra is a teljes Hamilton-operátort adja

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)\prime} + \hat{W}'.$$
(62)

A skálázott partícióhoz tartozó energia járulékok könnyen megkaphatók az eredeti járulékok és a μ skálaparaméter segítségével. A nullad- és elsőrendű tag összege invariáns, a másod- és harmadrendű korrekció kifejezése

$$E^{(2)} = (1-\mu)E^{(2)}$$
(63)

$$E^{(3)\prime} = (1-\mu)^2 E^{(3)} + \mu (1-\mu) E^{(2)} .$$
(64)

Feenberg követelménye a μ skálaparaméter meghatározására

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mu} \left(E^{(2)\prime} + E^{(3)\prime} \right) = 0 , \qquad (65)$$

ami ekvivalens az

$$E^{(3)\prime} = 0 (66)$$

feltétellel és az

$$1 - \mu = \frac{E^{(2)}}{E^{(2)} - E^{(3)}}$$

kifejezésre vezet a skálaparamétert illetően. Behelyettesítve a (63) formulába az

$$E^{(2)\prime} = \frac{\left(E^{(2)}\right)^2}{E^{(2)} - E^{(3)}}$$
(67)

másodrendű korrekció adódik a skálázott partícióban. Érdekes megfigyelni, hogy a (67) kifejezése megegyezik az eredeti partíció tagjaival számított [2/1] Padé approximáns-sal[110]. Az előző fejezetben, a level shift paraméterekre kirótt (57) feltétel szintén rokonságot mutat a (65) Feenberg-kondícióval. Az (57) lényegében a Feenberg-kritérium megfogalmazása level shift gondolatkörben, egyben általánosítás több paraméter esetére.

A méretkonzisztencia kérdését a Feenberg-skálázás kapcsán laboratóriumunkban

vizsgáltuk[S7]. Egyszerű behelyettesítéssel ellenőrizhető, hogy két egyforma, egymással nem kölcsönható alrendszer, $A \dots A$ esetén a dimer Feenberg-skálázott másodrendű járuléka megegyezik a monomer másodrendű korrekciójának kétszeresével

$$E^{(2)'}(A...A) = 2E^{(2)'}(A).$$

Ugyanez nem mondható el két különböző, egymással nem kölcsönható alrendszerből álló dimerre. Az $A \dots B$ rendszert tekintve

$$E^{(2)}'(A \dots B) \neq E^{(2)}'(A) + E^{(2)}'(B)$$

adódik Feenberg (65) kondíciója mellett. A Feenberg-skálázás általános esetben tehát sérti a méretkonzisztencia követelményét.

Több munka foglalkozik a Feenberg-skálázás hatásával MP partícióból kiindulva, felmerült a (65) kondíció magasabb rendre vonatkozó kiterjesztése is[111–113]. Goodson vizsgálta a μ skálaparaméter meghatározását annak alapján, hogy a skálázott partíció PT sorának konvergencia sugara legyen nagyobb a kiindulásinál[114].

1.4.4. Többdetermináns alapú PT

A HF referencia függvényre alapozó megközelítések után foglalkozzunk röviden a nulladrendben több determinánst tekintő, ún. multireferencia (multireference, MR) PT eljárásokkal. Az utóbbi módszerekre olyan helyzetben van szükség, amikor az egzakt hullámfüggvény determináns sorfejtése⁷ két vagy több domináns tagot is tartalmaz. Az elektronkorreláció kezelése szempontjából ez a szituáció markánsan különbözik az egyetlen domináns determinánssal jellemezhető hullámfüggvény esetétől. Terminológia szintjén szokás ún. sztatikus illetve dinamikus korrelációt megkülönböztetni. Az előbbi takarja attól a néhány determinánstól származó járulékot, melyek a HF determinánssal összemérhető súlyúak. Ezek elengedhetetlenek a vizsgált jelenség kvalitatíve helyes leírásához. A dinamikus korrelációt a konfigurációs (configuration interaction, CI) tér összes többi, nagy számú, de egyenként kis járulékot generáló determinánsa adja. Ennek figyelembevétele a kvantitatív pontosság eléréséhez nélkülözhetetlen.⁸ A PT jellemzően nem képes egy eljárásban korrigálni a sztatikus és dinamikus korreláció együttes hatását.

⁷ A pályák rögzítése céljából gondolhatunk az ún. természetes pályákra, amelyek bázisán az elsőrendű redukált sűrűségmátrix diagonális.

⁸ A sztatikus és dinamikus korreláció gyakorta használt fogalom annak ellenére, hogy mérhető fizikai mennyiség hiányában nehéz egyértelmű definíciójukat adni. Kvantifikálásukra több alternatív javaslat született a közelmúltban[115, 116].

A problémát gyakorta intruder állapotok[117] megjelenése jelzi, melyek a referencia állapottal kvázi-degeneráltak a nulladrendű spektrumban. Ez hívta életre a HF referencián túllépő, MR PT megközelítéseket.

Az 1.4.1.-1.4.3. fejezetekben láttuk, hogy a HF alapú perturbációs metodikák körében a partíció választása egyfajta flexibilitást jelent. Az MR PT lehetőségeit tovább bővíti a referencia függvény választásának szabadsága, a szelekció az egy- ill. többdimenziós modell-tér alapú megközelítések körében és a modell-tér specifikálása az utóbbi esetben. A lehetőségek széles skálájából fakadóan az MR PT⁹ eljárások arzenálja rendkívül gazdag, az egyes módszerek többféle szempont szerint kategorizálhatók. Az 1.1. és 1.2. fejezetnek megfelelően szokás két nagy csoportot megkülönböztetni. Hagyományos RS PT alapú módszert takar (cf. 1.1. fejezet) a "single-but-multi" megjelölés, olyan egydimenziós modell-térre utalva, ami mögött több determináns lineáris kombinációjaként előálló modell függvény húzódik. Használatos az 1.1. fejezetbe illő módszerekre a "diagonalize-then-perturb" terminológia is, kifejezetten olyan esetben, ahol a referencia függvény a CI tér egy alterében írt sajátérték probléma megoldásaként áll elő. Példaként említhető az ún. komplett aktív tér (complete active space, CAS)[118] vagy a megszorított aktív tér (restricted active space, RAS)[119, 120] eljárással kapott referencia függvény. A "diagonalize-then-perturb" megjelöléssel párba állítva szokás az 1.2. fejezeten alapuló megközelítéseket "perturb-then-diagonalize" technikáknak hívni, a perturbáció nyomán módosított, (30) effektív Hamilton-operátor (29) sajátértékegyenletére utalva.

Az MR PT jellemző vonásainak mentén tekint át néhány kiszemelt módszert ez a fejezet, elsősorban a "single-but-multi" megközelítésre fókuszálva. Ehhez a típushoz sorolhatók a dolgozat 2., 4.2. és 6. fejezetében ismertetett, PT tematikájú vizsgálatok. E fejezet végén röviden bemutatunk egy konkrét "perturb-then-diagonalize" módszert, amelyhez a dolgozat 5. fejezete kapcsolódik.

Elöljáróban megjegyezzük, hogy bár vannak határozottan széles körben elterjedt MR PT technikák, a HF alapú MP PT-hez fogható népszerűségű módszerről nem beszélhetünk. Ennek oka elsősorban az, hogy ideálisnak mondható MR PT eljárás szerkesztése rendkívül nehéznek bizonyul. Egy ilyen módszertől elvárás az MP PT-hez hasonló számítási igény és az intruder mentesség mellett a méretkonzisztencia és extenzivitás követelményének teljesítése és invariancia a referencia függvényt helyben hagyó unitér transzformációkra. Szinte nincs olyan MR PT módszer, ahol ne lehetne

⁹ Az MR PT rövidítés irodalmi használata nem teljesen egységes. A dolgozatban átfogó értelemben szerepel, egydeterminánsnál komplikáltabb szerkezetű referencián alapuló PT megközelítést jelöl.

javítani az egyik vagy másik tulajdonság terén kötött kompromisszumon. Ennek megfelelően az MR PT nem mondható lezárt tudományterületnek, új megközelítések megjelenése az 1970-es évektől napjainkig folyamatos. A tájékozódást segítő áttekintő munkák születtek például Davidson és Jarzęcki[121], Malrieu és munkatársai[122], Roos és munkatársai[123, 124], Pariser és Ellinger[125, 126] és Shavitt[127] tollából. Lischka és munkatársai molekulák gerjesztett állapotainak számítására alkalmas MR PT módszereket tekintettek át egy közelmúltban megjelent összefoglaló munkában[128].

A referencia függvény szerkezete * Az MR PT kiindulópontját jelentő referencia függvény vonatkozásában rendkívüli változatosságot találunk az irodalomban. A nulladrendű operátor megfogalmazásával kapcsolatos nehézségek már az MP elmélet ROHF referenciára történő kiterjesztésénél felmerültek[62, 63, 121]. A referencia aktív tér alapú szerkesztése igen népszerű, hatékony numerikus implementációja a közelmúltban kapott új lendületet. Ide sorolhatók például a párhuzamos programozáson[129], sűrűségmátrix renormálási csoporton[130, 131] vagy sztochasztikus algoritmuson[132] alapuló megvalósítások. A CAS módszer a rendszer méretével (t.i. aktív elektronok és pályák száma) előnytelen, faktoriális skálázódást mutat, ami alternatív eljárások kidolgozását indukálta. Példaként említhetők az egyelektron pályákat több aktív térre osztó módszerek [133–135] vagy a párfüggvény alapú referencia konstrukciók[136–138]. A két kategóriát ötvözi a Generalized Valence Bond (GVB) hullámfüggvény[139], amely a párfüggvényekhez legfeljebb kétdimenziós aktív tereket rendel. A GVB hullámfüggvény kiterjesztésének tekinthető az ún. Antisymmetrized Product of Strongly orthogonal Geminals (APSG) hullámfüggvény[140][S8], amely kétdimenziósnál nagyobb aktív teret is megenged a kételektronos fragmens (geminál) szintjén. Többszörös kovalens kötés disszociáációjának leírására GVB alapú megszorított CI referenciát tekint Murphy és Messmer[141, 142]. A referencia függvény választásakor nem feltétlenül a költséghatékonyság a döntő szempont. Ismerünk például coupled-cluster (CC) alapú referenciára építő MR PT eljásokat is[143–147][S9–S11].

Bázis a CI térben ◆ A változatos szerkezetű referencia függvényeket tekintő MR PT technikák közös vonása, hogy jellemzően nem áll rendelkezésre olyan bázis a CI térben, amely egy kézenfekvő nulladrendű operátor sajátfüggvény rendszere volna. Ez markáns különbség az RHF alapú MP eljárással összevetve, ahol a kanonikus pályákkal szerkesztett alapállapotú és gerjesztett determinánsok kielégítik a Fockoperátor sajátérték egyenletét, cf. (48). Az MR PT eljárásokban ezért választást kell tenni a CI térben alkalmazott bázisra, ami egyben a $\hat{H}^{(0)}$ operátor sajátfüggvény rendszere is lehet, ám ez a tulajdonság nem szükségszerű. A referencia és az erre merőleges sajátfüggvények rendszere kézenfekvő ortonormált bázist jelent CAS ill. RAS kiindulópont esetén, kiegészítve az aktív térre merőleges determinánsokkal vagy CSFekkel.¹⁰ Ilyen függvényrendszert alkalmaz pl. Davidson[148], Hirao és munkatársai[149, 150], Murphy és Messmer[141, 142] és Casanova[151].

Tetszőleges szerkezetű referencia függvény esetén alkalmazható az ún. belső kontrakciót tartalmazó (internally contracted, IC) gerjesztett állapotok rendszere, melyek a referencia függvényt $1\times$, $2\times$, etc. gerjesztő operátorok segítségével állnak elő. Ez a metódus Wolinsky, Sellers, és Pulay nyomán terjedt el az MR PT-ben[152, 153]. Az IC gerjesztett vektorok átfedését jellemzően több lépésben kezelik. Először a különböző gerjesztési szintek között szüntetik meg Gram-Schmidt ortogonalizációval, ezután következik az egyes gerjesztési szinteken belüli átfedés kezelése. Az utóbbira találunk példát Löwdin szimmetrikus eljárása szerint[154], Löwdin kanonikus eljárása szerint[155, 156] vagy Gram-Schmidt procedúrával[157]. Werner foglalkozott részben IC, másrészben nemkontrahált vektorok használatával, ezzel elkerülve a kezelhetetlenül nagy méretűvé váló átfedési mátrix blokkokat[154, 158].

Partíció A nulladrendű Hamilton-operátor választásával kapcsolatos követelmény a (12) sajátérték-egyenlet teljesülése a referencia függvényre. Ettől eltekintve $\hat{H}^{(0)}$ tetszőleges, megjegyezve hogy specifikációja befolyással van az elmélet jellemzőire, például az intruder állapotok megjelenésére vagy a méretkonzisztencia és extenzivitás tejlesülésére. Amennyiben a CI térben választott bázist $\hat{H}^{(0)}$ sajátfüggvényei adják, a redukált rezolvens (49)-hez hasonlóan, diagonális alakban írható. Előfordulhat, hogy a CI térben választott függvények bázisán $\hat{H}^{(0)}$ ábrázolása nem diagonális. A PT korrekciók számításához ilyen esetben a (17) általános alak tekintendő, a nemdiagonális rezolvens hatása minden újabb rendben egyszer kiértékelendő.

Az 1.4.1 fejezetben ismertetett partíciók közül az EN nulladrend viszonylag egyszerűen megfogalmazható az MR formalizmus keretei között. A vezérfonal a Hamilton-mátrix diagonális ill. diagonálison kívül eső elemeket tartalmazó tagokra bontása. Komplett aktív tér referencia és a fent említett bázis választásával dolgozott ki MR PT elméletet EN partícióban Mitrushenkov[96], Davidson és munkatársai[63, 159–164], Cimiraglia[165], Witek és munkatársai[166]. Párfüggvény kontextusban

¹⁰ Érdemes megjegyezni, hogy az aktív térbeli gerjesztett sajátvektorok a hullámfüggvény első és az energia második korrekciójához nem járulnak hozzá, mivel a referenciára ortogonális és azzal a \hat{H} -n keresztül nem kölcsönható állapotok.

alkalmaz EN partíciót Murphy és Messmer[142] és Rassolov[167]. Gerjesztett állapotok számításakor tapasztalt anomáliák elkerülésére javasolta Malrieu az EN partíció ún. baricentrikus változatát MR esetben[168].

Az MP partíció MR általánosítása egy átlagtér kölcsönhatást tartalmazó egyelektron operátor megfogalmazását igényli. Az egyes formulációk a Fock-operátor és az ennek segítségével épített $\hat{H}^{(0)}$ konkrét alakjában térnek el. Az RHF determinánshoz tartozó (44) Fock-mátrix gyakran alkalmazott általánosítása[169]

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{sr} \left(\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right)$$
(68)

alakú, ahol

$$D_{sr} = \sum_{\sigma} \langle \Phi | a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} | \Phi \rangle$$

a referencia függvénnyel számított spinösszegzett elsőrendű sűrűségmátrix és p, q, r, stérbeli pályákat jelöl. A (68) általánosított Fock-mátrix diagonálison kívüli elemei általában nem nullák. A referencia függvény pályarotációs szabadságának rögzítésére szokás alkalmazni azt a transzformációt, ami Fock-mátrix megfelelő blokkját diagonalizálja. Az így előállt pályákra használatos a pszeudo-kanonikus megnevezés, a dolgozat is ezzel a megjelöléssel él a későbbiekben.

A Hirao és munkatársai által kidolgozott MRMP[149, 170, 171] módszer például CAS referenciára építve, a 30. oldalon említett CI térbeli bázison diagonális $\hat{H}^{(0)}$ operátort feltételez. A $\hat{H}^{(0)}$ diagonális mátrixelemei (azaz sajátértékei) a (68) általánosított Fock-mátrix diagonális elemeiből épülnek

$$E_K^{(0)} = \sum_p D_{pp}^K f_{pp} ,$$

szerint, ahol

$$D_{pp}^{K} = \sum_{\sigma} \langle \Phi_{K} | a_{p\sigma}^{+} a_{p\sigma} | \Phi_{K} \rangle$$

a *K*-adik nulladrendű gerjesztett állapottal (CAS gyök ill. determináns) konstruált spinösszegzett elsőrendű sűrűségmátrix. Hirao MRMP eljárása az 1.4.2. fejezetben említett level shift segítségével kapcsolatba hozható a Davidson és Bender nevéhez köthető MR PT EN partíciójával[148].

Roos és munkatársai nevéhez fűződik a CASPT módszer[124, 172], amely a

Wolinsky és munkatársai által javasolt[152, 153]

$$\hat{H}^{(0)} = E^{(0)}\hat{O} + \hat{P}_S\hat{F}\hat{P}_S + \hat{P}_D\hat{F}\hat{P}_D + \dots$$
(69)

alakban fogalmazza meg a nulladrendű Hamilton-operátort, a (68) szerinti általánosított Fock-operátort alkalmazva. A (69) egyenletben \hat{P}_S az egyszeresen gerjesztett függvények terének projektora, melyet a spinösszegzett egyszeres gerjesztés

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^{+} a_{q\sigma}$$
(70)

segítségével előállított

$$\hat{E}_{pq}|\Phi\rangle$$
, (71)

állapotokkal építenek. A kétszeres gerjesztések teréhez rendelt \hat{P}_D operátor analóg módon a

$$\hat{E}_{rs}\hat{E}_{pq}|\Phi\rangle\tag{72}$$

függvények segítségével épül. A (71) és (72) szerint generált, IC gerjesztett függvények ortogonalizációjáról korábban volt szó. Érdemes megjegyezni, hogy a bázis ortogonalizálása helyett megjeleníthető az átfedési mátrix a PT képletekben, ezt a megoldást választották Van Dam és munkatársai[173].

A Hirao és Roos nevével fémjelzett MP partíciót összevetve látható, hogy az utóbbi igényesebb, amennyiben az általánosított Fock-mátrix diagonálison kívül eső elemeit is tekinti nulladrendben. Az előbbi kizárólag az f_{pp} diagonális elemekre szorítkozik $\hat{H}^{(0)}$ megfogalmazásakor, a komplementer-tér vonatkozásában DK partíciónak tekinthető. Látható ugyanakkor, hogy Roos megközelítésében sem kerül a Fock-operátor CI térben épített mátrixának minden eleme figyelembevételre nulladrendben. Hiányoznak ugyanis a Fock-operátoron keresztül vett kölcsönhatási mátrixelemek az egyes gerjesztési szintek között a (69) nulladrendű Hamilton-operátorban. Ez a blokk-diagonális szerkezet elsősorban a a számításigény csökkentése miatt került bevezetésre. Az idők során a Wolinsky-Pulay eljárásban több blokkosítási sémát is vizsgáltak[155, 157], de számításra került másodrendű energia korrekció a blokk-diagonális alak feltételezése nélkül is[158]. Érdekes eredmény, hogy a nulladrend blokk-diagonális karakterének növelése a Wolinsky-Pulay MR PT korrekciók méretkonzisztencia sértésének csökkenésével

jár[157, 173]. A CASPT nagy aktív térre alkalmas, sűrűségmátrix renormálási csoport alapon szerkesztett referencián alapuló implementációjával több csoport foglalkozott a közelmúltban[174, 175].

Mind az MRMP, mind a CASPT olyan általánosítását adja az MP partíciónak, amely a referencia függvény szintjén megoldott probléma egy részét a perturbációhoz sorolja. Ez fontos eltérés a HF alapú MP partíciótól, ahol a referencia függvényt generáló effektív Hamilton-operátor (a Fock-operátor) egyben a nulladrendű operátor. Az utóbbi jellegzetesség biztosítására javasolta Dyall[176], CAS referencia mellett az

$$\hat{\mathcal{F}} = \sum_{ij}^{\text{core}} f_{ij} \hat{E}_{ij} + \sum_{ab}^{\text{virt}} f_{ab} \hat{E}_{ab} + \sum_{pq}^{\text{active}} h_{pq}^{\text{eff}} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs}^{\text{active}} \langle pq | rs \rangle (\hat{E}_{pr} \hat{E}_{qs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps})$$
(73)

nulladrendű operátort, ahol i, j, ..., a, b, ... és p, q, ... rendre ún. core inaktív, virtuális inaktív és aktív térbeli pályákat jelölő indexek. A (73) kifejezésben szereplő aktív-pályás effektív egyrészecske mátrixelemek képlete

$$h_{pq}^{\text{eff}} = h_{pq} + \sum_{i}^{\text{core}} (2\langle pi|qi \rangle - \langle pi|iq \rangle) .$$

Dyall $\hat{\mathcal{F}}$ operátorának lényegi újdonsága a (73) jobb oldalán álló, $\langle pq|rs \rangle$ integrálokat tartalmazó, negyedik tag ami az elektronok kölcsönhatásának átlagtér-jellegen túlmutató leírását adja. Innen ered az $\hat{\mathcal{F}}$ sajátfüggvényeinek többdetermináns jellege. A CI térbeli bázist Dyall esetében a (72) konstrukció szerinti, IC gerjesztett állapotok jelentik. A gerjesztésben érintett pályák típusa szerint altereket definiál, a nulladrendet az $\hat{\mathcal{F}}$ operátor altereken blokk-diagonális ábrázolása adja.

Dyall $\hat{\mathcal{F}}$ operátorának blokk-diagonális ábrázolását tekinti nulladrendnek Malrieu "*n*electron valence state PT" (NEVPT)[177] néven kidolgozott megközelítése is. Malrieu kisebb altereket konstruál a CI térben és kihasználja, hogy az $\hat{\mathcal{F}}$ ábrázolása bizonyos alterekben lényegében megegyező, csak konstansban különbözik. A NEVPT eljárás a közelmúltban került implementálásra sűrűségmátrix renormálási csoport technikával előállított referencia függvény kiindulóponttal[178, 179].

Nem korlátozódik CAS referenciára a kételektron kölcsönhatás explicit figyelembevétele a nulladrendű operátor szintjén. Ebbe az irányba mutató stúdiumot közöltek párfüggvény szerkezetű referenciára alapozva például Rosta és Surján[180] és Rassolov és munkatársai[167]. Kételektron kölcsönhatást tekint nulladrendben Rolik és Kállay[181] munkája is, melynek egyedi vonása az operátor kvázirészecske alapú megfogalmazása.

Az 1.4.2. fejezetben említett optimált partíció első MR szintű megvalósítását Witek és Hirao közölte, a kiterjesztés elvi alapjául a harmadrendű energia tagonkénti nullázását választották[166, 182]. A szerzőpáros azt is megmutatta, hogy az így kapott másodrendű energia ekvivalens a Laidig és Bartlett megfogalmazta MR LCCD formulával[183, 184]. Érdekes adalék, hogy a Hylleraas funkcionál alapú variációs MR PT[185] is közel ekvivalensnek mutatkozik az MR LCCD módszerrel. Linearizált CC megközelítést alkalmaz Boguslawski és Ayers[186], Boguslawski és Tecmer[187] geminál referencia esetére. Az utóbbi években kifejezetten nagy aktív teret alkalmazó CAS függvényekre is számítottak MR LCCD jellegű korrekciót[188–190], sűrűségmátrix alapú renormálás vagy kvantum Monte Carlo úton, adott numerikus pontosság erejéig előállított referencia függvénnyel dolgozva.

"perturb-then-diagonalize" • Az elmélet egy-egy aspektusát érintő, előbbiekben részletezett lehetőségek az 1.2. fejezeten alapuló MR PT technikákra is érvényesek és számos változat kidolgozását indukálták[63, 164, 185, 191–194]. A betűszóval említett eljárások legtöbbjének született effektív Hamilton-operátor alapú változata, ilyen például az MRMP[195], az ún. "multistate" CASPT[196] és a QD NEVPT[197].

A "perturb-then-diagonalize" esetben további flexibilitást jelent a modell-tér választása, ami szorosan kapcsolódik az intruder állapotok kérdésköréhez. Az effektív Hamilton-operátor alapú elmélet eredeti megfogalmazásában ugyanis akkor intruder mentes, ha a modell-térhez tartozó nulladrendű spektrum jól szeparált a komplementer-tér nulladrendű spektrumától. Ellenkező esetben létezik olyan K index, melyre a (35) szerinti rezolvens kvázi-degenerációs problémát okoz, az egydimenziós modell-tér esetével analóg módon.

A nulladrendű spektrum \hat{O} és \hat{P} térhez tartozó részének szeparálása nehézségekbe ütközhet például magasan gerjesztett energiájú állapotok közelítéseit is magába foglaló CAS esetén. Ez a helyzet orvosolható ún. inkomplett modell-tér választással[42, 198, 199], de ennek kezelésére született az ún. multiparticionálás javaslata is[200, 201]. A multiparticionálás minden modell-térbeli referencia függvényhez a teljes Hamiltonoperátor más-más felosztását rendeli, ezzel biztosítva az éppen kiszemelt állapot energetikai szeparációját a komplementer állapotoktól. A probléma megoldható ún. közbülső Hamilton-operátor megfogalmazásával is[122, 202, 203]. Ebben az esetben a modell-tér egy alteréhez tartozó gyökökre kapunk csupán fizikailag értelmes megoldást, ugyanakkor csak ezekre az állapotokra kell a nulladrendű energetikai szeparációt biztosítani. Közbülső Hamilton-operátoron alapuló elméletre példa a Hoffmann és munkatársai által kidolgozott általánosított Van Vleck PT (Generalized Van Vleck PT, GVVPT)[204] . A közbülső Hamilton-operátor speciális esetét valósítja meg az ún. állapotspecifikus elmélet, amely esetén az effektív operátor modell-térbeli sajátértékproblémájának egyetlen gyöke bír valós fizikai tartalommal. Ilyen módszerre szolgáltat példát a Mukherjee és munkatársai által kidolgozott állapotspecifikus MR PT (state specific MRPT, SS-MRPT)[205–212]. Ezt a fejezetet az SS-MRPT determináns alapú változatának ismertetése zárja, a spin-adaptált elméletre vonatkozó saját vizsgálatokat az 5. fejezet tartalmazza.

Az SS-MRPT az 1.2. fejezetben bevezetett Bloch-egyenleten alapuló CC elmélet perturbatív közelítéseként adódik. A módszer CC változata[213] a hullámoperátor Jeziorski és Monkhorst[214] nevéhez fűződő paraméterezésével állítja elő az egzakt hullámfüggvényt

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mu} e^{\hat{T}_{\mu}} |\phi_{\mu}\rangle c_{\mu}$$
(74)

alakban, ahol ϕ_{μ} aktív térbeli determinánsokat jelöl, a \hat{T}_{μ} klaszter operátor pedig olyan gerjesztéseket tartalmaz, melyek a ϕ_{μ} determinánsban betöltött pályákról indulnak és ϕ_{μ} szempontjából virtuális pályákra érkeznek. A mögöttes CAS referencia függvény kifejezése

$$|\Phi\rangle = \sum_{\mu} |\phi_{\mu}\rangle c_{\mu}^{(0)} , \qquad (75)$$

a referencia állapot energiája E_{CAS} . A modell-teret az aktív tér determinánsai feszítik

$$\hat{O} = \sum_{\mu} |\phi_{\mu}\rangle \langle \phi_{\mu}|$$

szerint, a komplementer-tér egy ortonormált bázisát a χ_l -lel jelölt, aktív térre merőleges determinánsok adják (cf. a 30. oldalon említett CI térbeli bázis). A megfelelő projektor a determinánsokkal kifejezve

$$\hat{P} = \sum_{l} |\chi_l\rangle \langle \chi_l|$$

A perturbatív megközelítés levezetésének kiindulópontja a CC egyenletek linearizált

alakja. Ez jelenti egyrészt az ún. relaxált c_{μ} koefficienseket meghatározó modell-térbeli

$$\sum_{\nu} (H_{\rm eff})_{\mu\nu} \ c_{\nu} = E \ c_{\mu}$$
(76)

Schrödinger-egyenletet, ahol

$$(H_{\rm eff})_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_{\nu}] | \phi_{\nu} \rangle +$$

Az amplitúdókra a

$$\langle \chi_l | \hat{H} | \phi_\mu \rangle c_\mu + \langle \chi_l | \left[\hat{H}, \hat{T}_\mu \right] | \phi_\mu \rangle c_\mu + \sum_\nu \langle \chi_l | \hat{T}_\nu - \hat{T}_\mu | \phi_\mu \rangle H_{\mu\nu} c_\nu = 0$$
(77)

linearizált egyenlet vonatkozik, ahol $H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle$ és μ ill. l tetszőleges modell- ill. komplementer-térbe tartozó determinánst indexel.

Bevezetve a Hamilton-operátor (11) perturbációs partícióját,

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{\mu} E^{(0)}_{\mu} |\phi_{\mu}\rangle \langle \phi_{\mu}| + \sum_{l} E^{(0)}_{l} |\chi_{l}\rangle \langle \chi_{l}|$$
(78)

nulladrend választással az amplitúdók elsőrendű korrekciója a (77) egyenletből

$$\sum_{\nu} \left[H_{\mu\nu} + \left(E_l^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} - E_{\text{CAS}} \right) \delta_{\mu\nu} \right] c_{\nu}^{(0)} t_{l\mu}^{(1)\nu} = -H_{l\mu} c_{\mu}^{(0)}$$
(79)

alakban adódik[208], ahol $t_{l\mu}^{(1)\nu} = \langle \chi_l | \hat{T}_{\nu}^{(1)} | \phi_{\mu} \rangle$ és $H_{l\mu} = \langle \chi_l | \hat{H} | \phi_{\mu} \rangle$. A relaxált koefficiensek első közelítését és az energia másodrendig pontos értékét az elsőrendű amplitúdókkal írt

$$(H_{\rm eff}^{[2]})_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_{\nu}^{(1)}] | \phi_{\nu} \rangle$$
 (80)

effektív Hamilton-mátrix sajátértékproblémája szolgáltatja, (76) szerint.

A (78) spektrális alakban szereplő nulladrendű sajátértékek választása a partíciót befolyásolja, ennek megfelelően kidolgozásra került EN és MP változat is. Az elmélet állapotspecifikus jellegét a (79) egyenlet bal oldalán, a kerek zárójeles tagban álló E_{CAS} energia adja. A célállapot változásával ezen a ponton módosulnak az egyenletek. Érdekes megfigyelni, hogy bár a CI térben választott bázison a (78) nulladrendű operátor ábrázolása diagonális, a (79) elsőrendű egyenlet mégis lineáris egyenletrendszer megoldását igényli. Ez a bal oldalon álló $H_{\mu\nu}$ tagnak köszönhető, melynek megjelenése az

eredeti CC elmélet Jeziorski-Monkhorst parametrizációjára vezethető vissza. A (79) bal oldalán álló $H_{\mu\nu}$ tag a \hat{T}_{ν} klaszter operátorok adott $\mu \rightarrow l$ átmenetet megvalósító tagjaihoz rendelt $t_{l\mu}^{(1)\nu}$ amplitúdók között teremtenek csatolást. A (79) lineáris egyenletrendszer együttható mátrixa tehát blokk-diagonális, a blokkok a $\mu \rightarrow l$ átmenetet megvalósító gerjesztésekhez tartoznak és méretük legfeljebb akkora, mint a modell-tér dimenziója. Bevezetve az I összetett indexet a $\mu \rightarrow l$ átmenetet megvalósító gerjesztésre, a $t_I^{(1)\nu}$ -vel jelölt amplitúdók kifejezhetők a (79) egyenletből

$$t_{I}^{(1)\nu} = -\frac{1}{c_{\nu}^{(0)}} \sum_{\mu}' A_{\nu\mu}^{-1}(I) c_{\mu}^{(0)} H_{I\mu,\mu} , \qquad (81)$$

alakban, ahol

$$A_{\mu\nu}(I) = H_{\mu\nu} + \left(E_l^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} - E_{\text{CAS}}\right)\delta_{\mu\nu} , \qquad (82)$$

 $H_{I\mu,\mu} = H_{l\mu}$ és a (81) jobb oldalán álló szummára tett vessző a modell-tér azon determinánsainak elhagyására utal, melyekre az *I* összetett indexszel jelölt gerjesztés hatása nulla. Az ilyen indexekhez tartozó sorok és oszlopok nem kerülnek figyelembevételre a (82) együttható mátrix felépítésekor.

2. Multikonfigurációs perturbációszámítás (MCPT)

eljárás család kerül bemutatásra. mely tetszőleges Egy szerkezetű, multidetermináns referencia függvény perturbációs korrekciójára alkalmas. Az eljárás család tagjainak közös jellemzője, hogy a gerjesztett nulladrendű függvények kiindulópontját determinánsok jelentik. A referencia függvény és a gerjesztett determinánsok átfedése zárt képletek segítségével kezelhető. Az így előállt függvényekkel a nulladrendű Hamilton-operátor spektrális alakban írható. Az elmélet egyes válfajai az átfedés kezelésében és a spektrális alakhoz szükséges, energia jellegű mennyiségek konkrét meghatározásában térnek el. Az eljárás családra jellemző a nem hermitikus nulladrendű Hamilton-operátor, ami biortogonális perturbációszámítás alkalmazását teszi szükségessé.

Ez a fejezet azokat a munkákat tekinti át, melyek tetszőleges szerkezetű hullámfüggvény perturbációszámítás alapú korrekcióját célozzák. A kihívást ilyen esetben az jelenti, hogy nem feltétlenül áll a referenciának tekintett függvény mögött olyan Hamilton-operátor, mellyel a nulladrendű sajátérték-egyenlet kielégülne. Ezzel párhuzamosan nulladrendű gerjesztett állapotok sem adódnak kézenfekvő módon a perturbációs korrekciók szerkesztéséhez. A perturbációszámítás eszköztárának alkalmazásához ezekre választást kell tennünk. Az általunk kidolgozott, multikonfigurációs perturbációszámításnak (multiconfiguration PT, MCPT) keresztelt eljárás család egy viszonylag egyszerű, fekete doboz jelleggel használható eszközt szolgáltat ilyen esetben.

Kiindulásként vegyünk egy tetszőleges szerkezetű, normált¹¹ referencia állapotot, jelölje ezt Φ . Erről feltesszük, hogy átfedése az egzakt hullámfüggvénnyel, Ψ -vel nem nulla

$$\langle \Psi | \Phi \rangle \neq 0 , \tag{83}$$

azaz nem szingulárisan rossz közelítés, Azt is feltételezzük, hogy a referencia állapot $|K\rangle$ -val jelölt determináns függvényeken vett kifejtése ismert

$$\Phi\rangle = c_0|0\rangle + \sum_{K \neq 0} c_K|K\rangle , \qquad (84)$$

azaz tudjuk a c_K együtthatók értékét. A (84) sor hosszát, ami a nem nulla c_K -val rendelkező determinánsok számát jelenti, a gyakorlatban igyekszünk korlátok között

¹¹ A normáltság követelménye feloldható, lásd [S11].

tartani. Ennek a számítás időigénye szempontjából van jelentősége. A K = 0 esetet praktikus ok miatt írjuk külön (84)-ben. Szerepe az alábbiakban eltérő lesz a $K \neq 0$ indexű determinánsokétól. (Természetesen c_0 -ról is megköveteljük, hogy nem nulla.) A $|0\rangle$ -t pivot determinánsnak nevezzük, a $K \neq 0$ indexű determinánsokra sokszor a gerjesztett determináns megjelölést használjuk.

A multikonfigurációs PT (multiconfiguration PT, MCPT) jellegzetessége, hogy a perturbációs eljáráshoz szükséges nulladrendű operátort spektrális alakban állítjuk elő, a CI tér vektorainak segítségével. A nulladrendű operátor kifejezését a referencia függvényhez, Φ -hez szabjuk. Az egyes MCPT formulációk a nulladrendű operátor konkrét alakjában térnek el.

Az MCPT változatok bemutatása előtt tekintsük át röviden a spektrális alak szerkesztésére kínálkozó lehetőségeket. Szükségünk van egyrészt egy bázisra a CI térben. A spektrális alak és a

$$\hat{H}^{(0)} \left| \Phi \right\rangle = E^{(0)} \left| \Phi \right\rangle,\tag{85}$$

nulladrendű egyenlet együttesen megköveteli, hogy a bázis egyik eleme a referencia függvény legyen. A determinánsok Φ -vel kiegészített halmaza

$$\{|\Phi\rangle\} \cup \{|K\rangle \mid K = 0, \dots\}$$
(86)

kézenfekvő választásnak tűnik, ez a vektorrendszer azonban lineárisan összefüggő. A (86) vektorainak száma pontosan eggyel nagyobb a teljes CI tér dimenziójánál. Ezt orvosolandó, a K = 0 indexszel jelölt determinánst elhagyjuk és a

$$\{|\Phi\rangle\} \cup \{|K\rangle \mid K = 1, \dots\}$$

$$(87)$$

halmazból indulunk ki $\hat{H}^{(0)}$ spektrális alakjának szerkesztéséhez. A (87) halmaz elemei alkotta vektorrendszer ugyan teljes, nem lineárisan összefüggő, de nem ortogonális, mivel

$$\langle K | \Phi \rangle = c_K.$$

Hogy dolgozni tudjunk a (87) elemeivel, redundanciát már nem, de az átfedést kezelnünk kell. Ez megtehető numerikusan, bármely ismert ortogonalizációs procedúra alkalmazásával. A jelen helyzet érdekessége, hogy az átfedési mátrix egyszerű szerkezete zárt formulák alkalmazását is lehetővé teszi. Zárt formulák jelentősége az átfedés kezelésére nem pusztán formális. Míg numerikus eljárás alkalmazásának határt szab az átfedési mátrix nem egység blokkjának mérete (amit a (84) sor hossza határoz meg), zárt

formulák esetén a (84) sor hossza nem támaszt olyan akadályt, ami az átfedés kezeléséből fakadna.

A (87) vektorrendszer átfedésének kezelésére több, zárt alakban előálló megoldást is adtunk, melyek az alábbiak szerint rendszerezhetők. Itt és a továbbiakban $|K\rangle$, $|L\rangle$, etc. gerjesztett determinánsra utal, azaz $K, L \neq 0$, akkor is, ha ez külön nem kerül említésre.

1) Első lépésként Schmidt-ortogonalizácó segítségével megszerkesztjük a Φ -re merőleges $|K'\rangle$ vektorokat:

$$|K'\rangle = (1 - |\Phi\rangle\langle\Phi|) |K\rangle.$$
(88)

Ennek következményeképp $\langle \Phi | K' \rangle = 0$ lesz, viszont általában $\langle L' | K' \rangle \neq 0$, ez utóbbival tovább kell foglalkozni.

- a) Második lépésben előállítjuk a {|K'⟩ | K = 1,...} reciprok rendszerét, {(K̃'| | K = 1,...}-t.¹² Az elméletnek erre a válfajára pMCPT (projected MCPT) utal a továbbiakban.
- b) Második lépésben Löwdin-féle szimmetrikus ortogonalizációnak vetjük alá a $\{|K'\rangle \mid K = 1, ...\}$ rendszert. A nulladrendű operátor ebben a verzióban szimmetrikus.
- 2) Nem hajtunk végre Schmidt-ortogonalizácót, a Φ -t is tartalmazó (87) halmaz reciprok rendszerét szerkesztjük meg, ezt $\{\langle \tilde{\Phi} | \} \cup \{\langle \tilde{K} | | K = 1, ... \}$ -ként írjuk. Az elméletnek erre a válfajára uMCPT (unprojected MCPT) utal a továbbiakban.

Az 1a) és 2) megközelítés közös vonása hogy a nulladrendű operátor nemszimmetrikus. Ebből fakadóan biortogonális perturbációs eljárással korrigálandó a nulladrendű közelítés. Érdemes megjegyezni, hogy az egydimenziós modell-térhez rendelt projektor alakjában ugyanakkor eltérés mutatkozik, ennek kifejezése az egyes esetekben

1a) $\hat{O} = |\Phi\rangle\langle\Phi|$, szimmetrikus projektor;

2) $\hat{O} = |\Phi\rangle\langle\widetilde{\Phi}|$, ún. ferde projektor.

A dolgozat a nemszimmetrikus nulladrendű operátorra épülő 1a) azaz pMCPT[S12] és 2) azaz uMCPT[S13] változatokat részletezi. Az 1b) lehetőséggel az [S14] publikáció foglalkozik, e helyt terjedelmi korlátok miatt nem kerül ismertetésre. Megjegyzésre

 12 A dolgozatban kígyó utal egy $\{|f\rangle\}$ vektorrendszer reciprok rendszerére, amire $\langle \widetilde{g}|f\rangle = \delta_{gf}$ fennáll.

érdemes ugyanakkor, hogy az 1b) megközelítésben jelenti a legnagyobb kihívást az ortogonalizáció képleteinek felírása zárt alakban. Érdekes adalék, hogy a Gram-Schmidt majd Löwdin lépés eredményeképp előálló vektorok megegyeznek a Mayer István által, más úton levezetett ortonormált rendszer elemeivel[215].

A dolgozat kitér a Fermi-vákuum szerepét játszó determináns választásának kérdésére[S15] és foglalkozik az MP partíció[S16] illetve az optimált partíció megfogalmazásával az MCPT keretei között. Terjedelmi korlátok miatt nem kerül részletes bemutatásra az MCPT többdimenziós modell-tér irányába mutató kiterjesztése, aminek lehetőségét egy újabb átfedési probléma analitikus kezelésének kidolgozása nyitotta meg[S17]. Az MCPT módszercsalád egyes válfajait illusztráló numerikus alkalmazások egy rövid kivonatát tartalmazza a dolgozat, a fejezet végére gyűjtve, az MCPT irodalmi eljárásokkal való rövid összevetését követően. A dolgozatban idézett példáknál szélesebb körű alkalmazásokkal az egyes változatokat bemutató eredeti publikációk és a közreműködésünkkel folytatott összehasonlító stúdiumok[S18, S19] szolgálnak.

2.1. MCPT szimmetrikus modell-tér projektorral (pMCPT)

A determinánsokat (88) szerint ortogonalizálva kapjuk a

$$|K'\rangle = |K\rangle - c_K |\Phi\rangle \tag{89}$$

vektorokat. Közvetlen behelyettesítéssel ellenőrizhető, hogy a $|K'\rangle$ reciprok vektorai

$$\langle \widetilde{K}' | = \langle K | - \frac{c_K}{c_0} \langle 0 | \tag{90}$$

alakban adhatók meg. (Látható, hogy nulla c_K esetén $|K'\rangle = |K\rangle$ és $\langle K'| = \langle K|$.)

Az energia kifejezését első rendig bezárólag a szokásos szimmetrikus formula adja

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle.$$
 (91)

A nemtriviális PT korrekciók levezetéséhez a nulladrendű operátort a fenti vektorokkal, spektrális felbontásban adjuk meg

$$\hat{H}_{pMCPT}^{(0)} = E^{(0)} |\Phi\rangle \langle\Phi| + \sum_{K \neq 0} E_K |K'\rangle \langle\widetilde{K'}|$$
(92)

ahol $E^{(0)}$ és E_K a választásunkra bízott paraméterek. Ezek specifikálása rögzíti a partíciót a pMCPT-ben. A nulladrendű energiára az

$$E^{(0)} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E_{\text{ref}}$$
(93)

választás kézenfekvő, ez $E^{\left(1\right)}=0\,$ értéket von maga után.

A gerjesztett determinánsokhoz rendelt nulladrendű energiákat, E_K -kat választhatjuk az EN partíció szellemében pl.

$$E_K = \langle K | \hat{H} | K \rangle , \qquad (94)$$

vagy

$$E_K = \langle \widetilde{K'} | \hat{H} | K' \rangle \tag{95}$$

módon, élhetünk a DK választással

$$E_K = E^{(0)} + \Delta \varepsilon_K \,, \tag{96}$$

ahol $\Delta \varepsilon_K$ valamely egyrészecske energiák összege és különbsége, vagy követhetünk más, a fentiektől eltérő elvet. A partíció választásának lehetőségeivel az MCPT-ben az [S20] publikáció foglalkozik, ezt a dolgozat részleteiben nem ismerteti.

Térjünk most rá az első nem triviális PT korrekciók szerkesztésére. Közbülső normálás, azaz

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = 1 \tag{97}$$

mellett az elsőrendű hullámfüggvényre a

$$\langle \Phi | \Psi^{(1)} \rangle = 0$$

feltételt kapjuk, a $\Psi^{(1)}$ kifejtése így

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{K \neq 0} c_{K'}^{(1)} |K'\rangle$$
(98)

alakot ölt. A $c_{K'}^{(1)}$ együtthatók kifejezése a diagonális redukált rezolvens esetén kapható formula, azzal az eltéréssel, hogy "bra" vektorként a reciprok rendszer elemei jelennek

meg

$$c_{K'}^{(1)} = -\frac{\langle \widetilde{K'}|\hat{H}|\Phi\rangle}{E_K - E_{\text{ref}}}.$$
(99)

A másodrendű energiát

$$E_{\text{pMCPT}}^{(2)} = -\sum_{K \neq 0} \frac{\langle \Phi | \hat{H} | K' \rangle \langle \bar{K'} | \hat{H} | \Phi \rangle}{E_K - E_{\text{ref}}}$$
(100)

adja.

2.2. MCPT ferde projektorral a modell-térben (uMCPT)

A 2.1. fejezetben vázolt korrekció méretkonzisztencia sérülést okoz a PT energiákban[S12], ami a $|K'\rangle$ szerkesztéséhez használt projekciós operátorra vezethető vissza. Ebből a felismerésből indult ki az a vizsgálat, mely a (88) ortogonalizációs lépés elhagyását célozta a nulladrend szerkesztésekor[S13]. Ebben a megközelítésben a (87) elemeinek reciprok vektorait kell előállítanunk. Közvetlen behelyettesítéssel ellenőrizhető, hogy ezeket a

$$\langle \tilde{\Phi} | = \frac{1}{c_0} \langle 0 | \tag{101}$$

és

$$\langle \widetilde{K} | = \langle K | - \frac{c_K}{c_0} \langle 0 | \tag{102}$$

formulák adják. Érdekes megfigyelni, hogy a gerjesztett reciprok determinánsok kifejezése a két eljárásban megegyező, $\langle \widetilde{K} | = \langle \widetilde{K'} |$.

A 2.1 fejezettől eltérően itt a referencia függvény is részese a biortogonális rendszer generálásának. Így "bra" vektorban a Φ reciprok vektora jelenik meg pl. a nullad- és elsőrendű energia összegében

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \widetilde{\Phi} | \widehat{H} | \Phi \rangle.$$
(103)

A PT korrekciók szerkesztéséhez szükséges nulladrendű operátor alakja az elmélet ezen változatában

$$\hat{H}_{uMCPT}^{(0)} = E^{(0)} |\Phi\rangle \langle \tilde{\Phi} | + \sum_{K \neq 0} E_K |K\rangle \langle \widetilde{K} | .$$
(104)

A korábbiakhoz hasonlóan a nulladrendű energiák, $E^{(0)}$ és E_K megválasztása definiálja a partíciót az uMCPT-ben. A nulladrendű referencia energiára ebben a változatban az

$$E^{(0)} = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \Phi \rangle = \tilde{E}_{\text{ref}}$$
(105)

választással élünk, ebből $E^{(1)} = 0$ következik. Érdemes megjegyezni, hogy a (105)beli \tilde{E}_{ref} energia megegyezik a (93) szerint kapott E_{ref} kifejezéssel, amennyiben a referencia függvényt a \hat{H} mátrixának diagonalizálása szolgáltatja a CI tér egy alterében. Ez a helyzet pl. ha a Φ multikonfigurációs önkonzisztens tér (Multiconfigurational Self-Consistent Field, MCSCF) eljárással illetve egydetermináns vagy multireferencia alapú CI módszer¹³ eredményeképp áll elő. Általában nem ez a helyzet a dolgozatban többször alkalmazott, a 6.1. fejezetben részletezett geminál szorzat referencia esetében.

A nulladrendű gerjesztett energiákra itt is érvényesek a 2.1 fejezetben tett megállapítások. Az érdemel külön említést, hogy az uMCPT-ben bázisként használt vektorrendszerhez az

$$E_K = \langle \widetilde{K} | \hat{H} | K \rangle$$

választás illeszkedik az EN partíció nemszimmetrikus általánosításaként.

A közbülső normálás alakja ebben az esetben

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = 1 , \qquad (106)$$

amiből

$$\langle \widetilde{\Phi} | \Psi^{(1)} \rangle = 0$$

adódik. Az elsőrendű hullámfüggvény sorfejtése így

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{K \neq 0} c_K^{(1)} |K\rangle .$$
 (107)

A $c_K^{(1)}$ paraméterek kifejezése

$$c_K^{(1)} = -\frac{\langle \widetilde{K} | \hat{H} | \Phi \rangle}{E_K - \widetilde{E}_{\text{ref}}}, \qquad (108)$$

¹³ MR esetben belső kontrakció mentes

a másodrendű energia alakja

$$E_{\rm uMCPT}^{(2)} = -\sum_{K \neq 0} \frac{\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | K \rangle \langle \tilde{K} | \hat{H} | \Phi \rangle}{E_K - \tilde{E}_{\rm ref}} .$$
(109)

Ezen a ponton érdemes formálisan összevetni a pMCPT és uMCPT verzióban kapott másodrendű kifejezéseket. Tekintve, hogy a referencia függvény reciprok vektora uMCPT-ben a pivot determinánssal arányos (lásd a (101) képlet), (109)-hez a pivot determinánssal egy- ill. kétszeres gerjesztett viszonyban lévő determinánsok járulhatnak hozzá. Az uMCPT másodrendű energia számítása ezért egyszerűbb pMCPT-nél, hiszen ott a teljes referencia függvényhez (t.i. a Φ -ben szereplő összes determinánsokat. A számítás időigénye szempontjából a (100) ill. a (109) formulához járulékot adó K indexek száma a meghatározó, amely rendre $n_{\rm ref}n_{\rm occ}^2n_{\rm virt}^2$, ahol $n_{\rm occ}$ ill. $n_{\rm virt}$ a pivot determinánsban betöltött ill. virtuális pályák száma, $n_{\rm ref}$ pedig a (84) sor hossza. Adott K-hoz tartozó kontribúció számítása annyival időigényesebb a hagyományos MP-nél, amennyivel több időt vesz igénybe a $\langle K|\hat{H}|\Phi\rangle$ mátrixelem számítása a $\langle K|\hat{H}|0\rangle$ mátrixelemnél. Ez a faktor legrosszabb esetben $n_{\rm ref}$, így azt mondhatjuk, hogy a számítás időigénye a MP másodrendhez képest legfeljebb $n_{\rm ref}^2$ ill. $n_{\rm ref}$ faktorral nagyobb pMCPT ill. uMCPT esetén.

2.2.1. Méretkonzisztencia analízis

A méretkonzisztencia vizsgálatához tekintsünk két, egymással nem kölcsönható rendszert, *A*-t és *B*-t. Az együttes rendszer (dimer) Hamilton-operátora

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_A + \hat{H}_B . \tag{110}$$

Pople konzisztencia definíciója[37] alapján az energia additív szeparabilitását

$$E_{AB} = E_A + E_B$$

vizsgáljuk. Az 1.3. fejezet alapján azt kell megmutatnunk, hogy (110) teljesül a nulladrendű operátorokkal, $\hat{H}_{AB}^{(0)}$ -vel, $\hat{H}_{A}^{(0)}$ -val és $\hat{H}_{B}^{(0)}$ -vel írva is. Esetünkben a nulladrendű operátor spektrális alakban adott, így a nulladrendű sajátértékek additív szeparabilitását és a nulladrendű sajátfüggvények multiplikatív szeparabilitását kell vizsgáljuk A következőkben látni fogjuk, hogy ezek a feltételek általában nem

teljesülnek. Ugyanakkor az uMCPT másodrendű energia méretkonzisztenciája képlet szinten megmutatható, megfelelő partícióban.

Induljunk ki a dimerből, és tegyük fel hogy a referencia függvény helyesen viselkedik, tehát

$$|\Phi\rangle = |\Phi_A \Phi_B\rangle$$
.

Ez a kiindulópont sok esetben igaznak bizonyul. Az egyszerűség kedvéért gondoljunk szinglet monomer rendszerekre, és tegyük fel, hogy a molekulapályák monomerekre lokalizáltak. A referencia reciprok vektora, a pivot determináns szorzat szeparabilitása

$$\langle \widetilde{\Phi} | = \frac{\langle 0_A 0_B |}{c_{0_A} c_{0_B}} = \langle \widetilde{\Phi}_A \widetilde{\Phi}_B |$$

szintén feltehető. Ezekből, és a bázisvektoraink biortogonális tulajdonságából a nulladrendű alapállapotú energia additív szeparabilitása

$$\widetilde{E}_{\mathrm{ref},AB} = \langle \widetilde{\Phi}_A \widetilde{\Phi}_B | \hat{H}_A + \hat{H}_B | \Phi_A \Phi_B \rangle = \widetilde{E}_{\mathrm{ref},A} + \widetilde{E}_{\mathrm{ref},B}$$

következik.

A jól viselkedő nulladrendű gerjesztett állapotok $|\Phi_A K_B\rangle$, $|K_A \Phi_B\rangle$ vagy $|K_A L_B\rangle$ alakúak lennének, de ezek közül csak az utóbbi egydetermináns. A $|\Phi_A K_B\rangle$ és $|K_A \Phi_B\rangle$ alakú vektorok IC gerjesztések, több determináns lineáris kombinációjával állnak elő. Ilyenek az uMCPT konstrukcióban nem elemei a dimer "ket" vektor rendszerének. Bár a nulladrendű operátorokkal írt (110) szerinti szeparabilitás ezen a ponton sérül, érdemes tovább vizsgálódni.

A reciprok rendszer vektorai esetén a $\langle \tilde{0}_A \widetilde{K}_B |$, $\langle \widetilde{K}_A \tilde{0}_B |$ és $\langle \widetilde{K}_A \widetilde{L}_B |$ alak lenne kívánatos. Kiindulva a dimer $|0_A K_B\rangle$ gerjesztett determinánsából, a reciprok vektort a (102) szerint előállítva

$$\widetilde{\langle 0_A K_B |} = \langle 0_A K_B | - \frac{c_{0_A} c_{K_B}}{c_{0_A} c_{0_B}} \langle 0_A 0_B | = \langle 0_A \widetilde{K}_B | = c_{0_A} \langle \widetilde{0}_A \widetilde{K}_B |$$

a c_{0_A} konstanstól eltekintve a kívánt alakot kapjuk. Hasonló a helyzet a $|K_A 0_B\rangle$ determináns esetén, aminek reciprok vektorára a fentivel megegyező módon

$$\widetilde{\langle K_A 0_B |} = \langle \widetilde{K}_A 0_B |$$

adódik. A harmadik esetet, $|K_A L_B\rangle$ -t tekintve a reciprok vektor

$$\langle \widetilde{K_A L_B} | = \langle K_A L_B | - \frac{c_{K_A} c_{L_B}}{c_{0_A} c_{0_B}} \langle 0_A 0_B | \neq \langle \widetilde{K}_A \widetilde{L}_B |.$$

megintcsak nem a kívánt alakú.

A nulladrendű hullámfüggvények között tehát egy gerjesztés típust találtunk (egyik monomeren pivot, másik monomeren gerjesztett determináns), amely számfaktortól eltekintve megfelelően szeparálódik a "bra" vektorban. A nulladrendű energiákat már csak ennél a gerjesztés típusnál vizsgáljuk. Az alapállapot energiájára tett (105) választás mellett a $|K_A 0_B\rangle$ típusú gerjesztett vektorhoz a

$$E_{K_A 0_B} = \tilde{E}_{\text{ref},AB} + \Delta_{K_A} \tag{111}$$

definíció kedvező, mivel így az $(E_{K_A 0_B} - \tilde{E}_{ref,AB})^{-1}$ energianevező alrendszerhez rendelhető. A (111) alakot biztosítja például a (96) szerinti DK partíció, amennyiben a $\Delta \varepsilon_K$ tagot a pivot és a $|K_A 0_B\rangle$ determinánsban eltérő betöltésű pályák energiáiból konstruáljuk.

A másodrendű energia (109) kifejezését vizsgálva a dimerre a

$$E_{AB}^{(2)} = -\sum_{K\neq 0}^{(A)} \frac{\langle \tilde{\Phi}_A \tilde{\Phi}_B | \hat{H}_A + \hat{H}_B | K_A 0_B \rangle \langle \widetilde{K}_A 0_B | \hat{H}_A + \hat{H}_B | \Phi_A \Phi_B \rangle}{\Delta_{K_A}} + \{A \leftrightarrow B\}$$

kifejezést kapjuk, ahol a szumma jelén (A) a monomerre utal. Fontos megjegyezni, hogy $|K_A L_B\rangle$ típusú gerjesztett determinánsok nem jelennek meg a fenti képletben mivel a Hamilton-operátor (110) alakja miatt nem kölcsönhatók $\langle \tilde{\Phi}_A \tilde{\Phi}_B |$ -vel. A másodrendű energia kifejezése tovább egyszerűsíthető

$$E_{AB}^{(2)} = -\sum_{K\neq 0}^{(A)} \frac{\langle \tilde{\Phi}_A | \hat{H}_A | K_A \rangle \langle \tilde{\Phi}_B | 0_B \rangle \langle 0_B | \Phi_B \rangle \langle \widetilde{K}_A | \hat{H}_A | \Phi_A \rangle}{\Delta_{K_A}} + \{A \leftrightarrow B\}$$

szerint, mivel pedig $\langle \widetilde{\Phi}_B | 0_B \rangle \langle 0_B | \Phi_B \rangle = 1$,

$$E_{AB}^{(2)} = E_A^{(2)} + E_B^{(2)}$$

a monomerek járulékainak összegét kapjuk. Ezzel megmutattuk a másodrendű energia korrekció helyes viselkedését.

Kimutatható, hogy az uMCPT harmadrendű energia járuléka már sérti a

méretkonzisztencia követelményét[S13]. A méretkonzisztencia sérülést mértékét egy példa illusztrálja a 2.7.2. fejezetben.

2.3. Invariancia a pivot determináns választására

Nem került eddig szóba, hogy a pMCPT és uMCPT eljárások egyik hátulütője a pivot választás szükségessége. Bár pivot determinánsként a (84) sor bármely, nem nulla koefficiensű tagja megfelel elvben, a számszerű eredmények függnek a pivot választástól. A gyakorlatban rendszerint azt a determinánst választjuk pivotnak amely (84)-ben a legnagyobb súllyal szerepel, ez azonban nem mentesít minden problémától. Nem egyértelmű például a választás ha legnagyobb súlyú determinánsból kettő vagy több van. Gondot okoz az is, ha a vizsgált potenciális energia felület mentén a legnagyobb és egy kisebb súlyú determináns szerepet cserél. Ilyenkor a pivot váltás törést okozhat a görbén, a váltás pontjában a potenciális energia felület nem deriválható.

Ez a fejezet a pivot függést tekinti át a képletek szintjén és bevezet egy átlagolási eljárást a pivot invariancia biztosítására[S15].

A direkt- és reciprok térbeli vektorok alakját a másodrendű energia kifejezésekbe helyettesítve kapjuk a

$$E_{\text{pMCPT}}^{(2)}(0) = -\sum_{K \neq 0} \frac{\left(\langle \Phi | \hat{H} | K \rangle - c_K E_{\text{ref}} \right) \left(\langle K | \hat{H} | \Phi \rangle - c_K \tilde{E}_{\text{ref}} \right)}{E_K - E_{\text{ref}}}$$
(112)

$$E_{\rm uMCPT}^{(2)}(0) = -\frac{1}{c_0} \sum_{K \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{H}|K\rangle \left(\langle K|\hat{H}|\Phi\rangle - c_K \tilde{E}_{\rm ref}\right)}{E_K - \tilde{E}_{\rm ref}} \,.$$
(113)

formulákat, ahol a bal oldalon zárójelben a pivot indexét tüntettük fel. A képletek jobb oldalán, a szumma megszorítása mindkét formulának pivot függést ad. Amennyiben $\tilde{E}_{ref} = E_{ref}$, a tagok számlálója pivot invariáns pMCPT esetén. A $\langle 0|\hat{H}|K\rangle/c_0$ tag megjelenése miatt az uMCPT járulékoknál a számláló is pivot függő. Az energianevezők viselkedése a partíció választásának függvénye. Legkevésbé hangsúlyos pivot függést EN partícióban, a (94) szerint számítva kapunk, így pMCPT esetén a nevező pivot invariáns. A DK partíció jellemzően pivot függést visz a nevezőbe azáltal, hogy a $\Delta \varepsilon_K$ gerjesztési energiához járulékot adó egyrészecske indexeket a pivot és a K determinánsban eltérő betöltési számú pályák adják. Konkrét esetben vizsgálni kell az egyrészecske energiák kifejezését is. Nem szükségszerű, de elképzelhető, hogy ezek is mutatnak pivot függést. Összességében markánsabb pivot függést várunk uMCPT-ben, pMCPT-vel összevetve.

A pivot függés kiküszöbölésének egy egyszerű módja, ha az összes lehetséges pivot

választás súlyozott átlagát képezzük. Vizsgáljuk előbb a pMCPT-t ebből a szempontból. Súlyfaktorként a (84)-beli koefficiensek négyzetét alkalmazzuk, mivel ezek összege normált függvényre egy. Az elsőrendű hullámfüggvényt és a másodrendű energiát a

$$\overline{\Psi}_{pMCPT}^{(1)} = \sum_{K}' c_{K}^{2} \Psi_{pMCPT}^{(1)}(K)$$
 (114)

$$\overline{E}_{pMCPT}^{(2)} = \sum_{K}' c_{K}^{2} E_{pMCPT}^{(2)}(K)$$
(115)

kifejezés adja, ahol zárójelben megintcsak a pivot indexe szerepel a jobb oldalon, felülvonás pedig az átlagolásra utal. A szummákon szereplő vessző a (114) és (115) kifejezésekben az összegzés megszorított voltára utal, mivel az átlagolás a (84) sorban nem nulla koefficienssel rendelkező determinánsokat, vagy akár azoknak is csak egy részét érinti. Amennyiben az energianevező pivot-független, a másodrendű átlagolt pMCPT energiát a

$$\overline{E}_{pMCPT}^{(2)} = \langle \Phi | \hat{H} - \hat{H}_{pMCPT}^{(0)} | \overline{\Psi}_{pMCPT}^{(1)} \rangle$$
(116)

átmeneti mátrixelemmel számítva a (115)-vel ekvivalens alakra jutunk. A direkt- és reciprok gerjesztett vektorokat megjelenítve a

$$\overline{E}_{pMCPT}^{(2)} = -\sum_{K}' c_{K}^{2} \sum_{L \neq K} \frac{\langle \Phi | \hat{H} | L' \rangle \langle \widetilde{L'}(K) | \hat{H} | \Phi \rangle}{E_{L} - E_{ref}} .$$
(117)

munkaképlet adódik. A (117) jobb oldalán az $\langle \widetilde{L'}(K) |$ jelölés arra utal, hogy a (90) képletben 0 helyében K (és K helyében L) értendő. Röviden szólva a reciprok vektor K pivottal számítandó. Ezen kívül az $(E_L - E_{ref})^{-1}$ energianevező is K-függő lehet (117)-ben (pl. DK partíció esetén).

Térjünk most rá az uMCPT kifejezések pivot független alakjára. A vizsgálatot itt a nulladrendű energiával kezdjük, mivel a (105) szerinti \tilde{E}_{ref} nem feltétlenül pivot invariáns. A c_K^2 súlyfaktorral számított

$$\overline{\tilde{E}}_{\text{ref}} = \sum_{K}' c_{K}^{2} \ \widetilde{E}_{\text{ref}}(K) = \sum_{K}' c_{K} \langle K | \hat{H} | \Phi \rangle = E_{\text{ref}}$$

megegyezik a pivot invariáns pMCPT nulladrendű energiával, (93)-mal. Az átlagolt

elsőrendű hullámfüggvényt és másodrendű energiát a korábbival analóg módon kapjuk

$$\overline{\Psi}_{uMCPT}^{(1)} = \sum_{K}' c_{K}^{2} \Psi_{uMCPT}^{(1)}(K) ,$$

$$\overline{E}_{uMCPT}^{(2)} = \sum_{K}' c_{K}^{2} E_{uMCPT}^{(2)}(K) .$$

A modell-tér projektorának nemszimmetrikus volta miatt itt nincs értelme a (116)-tal analóg képlet számításának, mivel ez pivot függést generálna. A másodrendű átlagolt uMCPT energia részletesebb alakja

$$\overline{E}_{uMCPT}^{(2)} = -\sum_{K}' c_{K} \sum_{L \neq K} \frac{\langle K | \hat{H} | L \rangle \langle \tilde{L}(K) | \hat{H} | \Phi \rangle}{E_{L} - \tilde{E}_{ref}(K)} , \qquad (118)$$

ahol c_K az első hatványon szerepel, mivel $|\Phi\rangle$ reciprok vektora $c_K^{-1}\langle K|$, midőn Kjátssza a pivot szerepét. A (118) képlet számításakor nem lehet K-ra felösszegezve $\langle \Phi|$ -t megjeleníteni, az L = K tag kivonása mellett sem, mivel $\langle \tilde{L}(K)|$ és $(E_L - \tilde{E}_{ref}(K))^{-1}$ is pivot-, azaz K-függő.

A pivot invariáns kifejezésekkel kapcsolatban megjegyzésre érdemes az a tény, hogy az átlagolás következményeképp a számítási költségbeli eltérés elvész. Az átlagolt uMCPT és pMCPT is ugyanazt az $n_{ref}^2 n_{occ}^2 n_{virt}^2$ számításigényt mutatja, amennyiben az átlagolás az összes, nullától eltérő koefficiensű determinánst érinti (84)-ben.

Mindkét formula multipartíciós természetű, tekintve hogy az energianevezők pivot függők. Külön odafigyelés nélkül így könnyen intruder problémába futunk, amennyiben egy pivotként kezelt K determinánshoz tartozó nulladrendű energia közel kerül egy gerjesztett determináns szerepét játszó L nulladrendű energiájához. Ilyen helyzet állhat elő például DK partícióban, egy nyílthéjú determináns párt képzelve a fenti K és L szerepbe, tehát $|K\rangle = |j_{\beta}i_{\alpha}...\rangle$ és $|L\rangle = |j_{\alpha}i_{\beta}...\rangle$. Egyetlen nyílthéjú pályapár esete kezelhető a determinánsok spinadaptálásával, de ezen az úton nem jutunk előre, ha több spinfüggvény is tartozik a referenciának megfelelő multiplicitáshoz. Megoldást jelenthet az intrudert okozó K determináns elhagyása az átlagolásból, ez azonban csak akkor célravezető, ha a vizsgált rendszerben K sosem válik a legsúlyosabb determinánssá a (84) sorban.

Az uMCPT és pMCPT változatok pivot függését és a pivot átlagolt módszerek teljesítőképességét a 2.7.3. fejezet numerikus példái szemléltetik.

2.4. Általánosított MP partíció (MCPT-MP)

Az egydetermináns referencia esetén leggyakoribb MP partíció megfogalmazható az MCPT gondolatkörében Wolinsky, Sellers és Pulay nyomán[152, 153]. Az általánosított MP partícióhoz tartozó nulladrendű operátort ebben a megközelítésben

$$\hat{H}^{(0)} = E^{(0)}\hat{O} + \hat{P}\hat{F}\hat{P} \tag{119}$$

alakban írjuk, ahol \hat{O} a 40. oldalon írt 1a) esetben szimmetrikus, 2) esetben ferde projektor. A megfelelő $\hat{P} = 1 - \hat{O}$ komplementer projektorok alakja pMCPT és uMCPT esetén

1a) $\hat{P} = \sum_{K \neq 0} |K'\rangle \langle \widetilde{K'}|;$ 2) $\hat{P} = \sum_{K \neq 0} |K\rangle \langle \widetilde{K}|.$

Érdemes megjegyezni, hogy \hat{P} kifejezése az 1a) esetben ferde projektor benyomását keltheti, szimmetrikus volta ugyanakkor a $\hat{P} = 1 - \hat{O}$ kifejezésből levezethető, tekintve hogy \hat{O} szimmetrikus az 1a) esetben.

Azt is érdekes meggondolni, hogy a modell- és a komplementer-tér projektorának összege, $\hat{O} + \hat{P} = 1$ invariáns a bázisvektorok választására. A nulladrendű operátort ugyanakkor (119)-ben \hat{O} -val és \hat{P} -vel fogalmazzuk meg (tehát nem ezek összegével). Ez szükségszerű, hiszen a (119) jobb oldalán álló, \hat{O} -t tartalmazó első tag biztosítja a (85) nulladrendű egyenlet igaz voltát. Mivel \hat{O} és \hat{P} alakja eltér pMCPT és uMCPT esetén, az MP partíció általánosítása is eltérő a két verzióban.

Az általánosított MP partíció[S16] bemutatását kezdjük a két MCPT verzióban közös elemmel, a Fock-operátor kifejezésével. Ennek spinpályás alakja

$$\hat{F} = \sum_{ij} f_{ij} i^+ j^- = \sum_{ij} \left(h_{ij} + \sum_{k}^{\text{occ in}|0\rangle} \langle ik||jk\rangle \right) i^+ j^-, \qquad (120)$$

ahol a k-t tartalmazó összegzés a pivot determinánsban betöltött pályákon fut. Közös a két verzióban a nulladrendű energia kifejezése is, amit a Fock-operátor pivot determinánssal vett várható értékeként definiálunk

$$E^{(0)} = \langle 0|\hat{F}|0\rangle, \qquad (121)$$

az egydetermináns alapú MP elmélettel egyező módon. A fenti $E^{(0)}$ választás és (91) ill.

(103) következménye, hogy az elsőrendű energia nem nulla és egymástól eltérő a pMCPT és uMCPT általánosított MP partíciójában.

Az elsőrendű hullámfüggvényt a

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(1)}\rangle = \left(E^{(1)} - \hat{W}\right) |\Phi\rangle$$
(122)

egyenletből kapjuk. Az elmélet pMCPT változatában a hullámfüggvény (98) kifejtésében szereplő $c_{K'}^{(1)}$ koefficienseket a

$$\sum_{K \neq 0} \langle \tilde{L}' | \hat{F} - E^{(0)} | K' \rangle c_{K'}^{(1)} = - \langle \tilde{L}' | \hat{H} | \Phi \rangle$$
(123)

lineáris egyenletrendszer határozza meg. Az \hat{F} mátrix reprezentációja a pMCPT-ben használt "bra" és "ket" vektorokkal építve nem diagonális, így $c_{K'}^{(1)}$ ezen a bázison nem adható meg (99)-cel analóg, energianevezőt tartalmazó alakban. A $c_{K'}^{(1)}$ paraméterek a (123) egyenletből formálisan mátrix invertálással kaphatók meg. A gyakorlatban az együttható mátrix inverzét nem számítjuk, mivel számításigénye a dimenzió köbével arányos. Ehelyett az eredményvektort iteratív úton állítjuk elő, ami a mátrix inverz diagonális nulladrenddel írt perturbatív konstrukcióját implikálja. Ez az eljárás csak a dimenzió négyzetével arányos számításigényű műveletet (t.i. mátrix vektor szorzást) kíván, amit annyiszor kell végrehajtanunk ahány iterációs lépést teszünk. További költség csökkentésre ad lehetőséget az együttható mátrix ritka szerkezete, ezt Pulay is kihasználja az általa javasolt lokális MP eljárásban[65, 66].

A $|K'\rangle$ és $\langle \tilde{L}'|$ (89) és (90) kifejezését (123)-ba helyettesítve kapjuk a

$$\sum_{K \neq 0} \langle L | \hat{F} - E^{(0)} | K \rangle c_{K'}^{(1)} - \langle L | \hat{F} - E^{(0)} | \Phi \rangle \sum_{K \neq 0} c_K c_{K'}^{(1)}$$
(124a)

$$- \frac{c_L}{c_0} \sum_{K \neq 0} \langle 0|\hat{F} - E^{(0)}|K\rangle c_{K'}^{(1)} + \frac{c_L}{c_0} \langle 0|\hat{F} - E^{(0)}|\Phi\rangle \sum_{K \neq 0} c_K c_{K'}^{(1)}$$
(124b)

$$= -\langle L|\hat{H}|\Phi\rangle + c_L \tilde{E}_{\text{ref}}$$
(124c)

egyenletet, amit praktikus okokból tovább egyszerűsítünk.

Szinglet csatolt geminál szorzat referencia esetén, naturális bázison dolgozva a (84) kifejtésben kizárólag zárthéjú determinánsok szerepelnek, melyek páros számú elektront gerjesztve vihetők egymásba. Ezt és a nulladrendű energiára tett (121) választást figyelembe véve a (124b)-beli második tag kontribúciója nulla. Megszorítjuk emellett az elsőrendű hullámfüggvény (98) expanzióját úgy, hogy a K index csak a pivot

determinánshoz képest kétszeres gerjesztéseken fusson. Ezzel kiiktatjuk a (124b) első tagját is. Az egyszerűsítések eredményeképp a

$$\sum_{K}^{2x \text{ exc.}} \langle L|\hat{F} - E^{(0)}|K\rangle c_{K'}^{(1)} - \langle L|\hat{F} - E^{(0)}|\Phi\rangle \sum_{K}^{2x \text{ exc.}} c_{K}c_{K'}^{(1)} = -\langle L|\hat{H}|\Phi\rangle + c_{L}\tilde{E}_{\text{ref}}$$
(125)

egyenletet kapjuk, lényegében a (123) egyenlet bal oldalán cseréltük $\langle \tilde{L}'|$ -t $\langle L|$ -re.

A (125) megoldásával kapott $c_{K'}^{(1)}$ koefficiensekkel a másodrendű pMCPT energiát

$$E_{\rm pMCPT}^{(2)} = \langle \Phi | \hat{H} | \Psi^{(1)} \rangle = \sum_{K}^{2x \, \text{exc.}} \langle \Phi | \hat{H} - c_K E_{\rm ref} | K \rangle c_{K'}^{(1)}$$
(126)

szerint számítjuk általánosított MP partícióban. Alkalmazásainkban a módszer neve pMCPT-MP.

Térjünk most rá az elmélet uMCPT verziójára, általánosított MP partícióban. A $\Psi^{(1)}$ helyébe ekkor a (107) képletet írva és a (122) elsőrendű egyenletet $\langle \tilde{L} |$ -val vetítve kapjuk a

$$\sum_{K \neq 0} \langle \tilde{L} | \hat{F} - E^{(0)} | K \rangle c_K^{(1)} = - \langle \tilde{L} | \hat{H} | \Phi \rangle$$
(127)

koefficiens egyenletet. A korábbiakhoz hasonlóan (127) bal oldalán $\langle \tilde{L} |$ helyett $\langle L |$ írható, ha az összegzéssel a pivot determinánshoz képest kétszeresen gerjesztett altérre szorítkozunk. A koefficiens egyenlet uMCPT alakja így

$$\sum_{K}^{2x \text{ exc.}} \langle L|\hat{F} - E^{(0)}|K\rangle c_{K}^{(1)} = -\langle L|\hat{H}|\Phi\rangle + c_{L}\widetilde{E}_{\text{ref}} .$$
(128)

A másodrendű energia uMCPT kifejezése

$$E_{\rm uMCPT}^{(2)} = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{c_0} \sum_{K}^{2x \, \text{exc.}} \langle 0 | \hat{H} | K \rangle c_K^{(1)}$$
(129)

szerint írható általánosított MP partícióban. Alkalmazásainkban a módszer neve uMCPT-MP.

Látható, hogy MP partícióban markáns pivot függést viszünk az elméletbe azon a ponton, ahol az elsőrendű hullámfüggvény kifejtésében a pivot determinánshoz képest kétszeresen gerjesztett altérre szorítkozunk. Ezt a lépést a számításidő indokolja, hiszen a koefficiensek iteratív előállításának időigénye (125) illetve (128) szerint $n_{occ}^4 n_{virt}^4$ -nel

arányos, ha nem aknázzuk ki az együttható mátrix ritkaságát. Amennyiben a Hamiltonoperátoron keresztül a teljes Φ -vel csatoló determinánsokat mind figyelembe vennénk (ahogy a koefficiens egyenletek jobb oldala kívánja), a számításigény további n_{ref}^2 -tel szorzódna.

A pMCPT és uMCPT koefficiens egyenleteket MP partícióban összevetve látható, hogy a lineáris egyenletrendszer együttható mátrixában mutatkozik csak különbség, amennyiben hiányzik a (125) bal oldalán álló második tag a (128)-ból. A másodrendű energia járulékok (126) és (129) kifejezése között lényegibb eltérés mutatkozik, ami a referencia eltérő szerepéből fakad a két megközelítésben (t.i. részese a reciprok rendszer generálásnak avagy nem).

Az MCPT-MP változatokkal készített numerikus vizsgálatok közül két olyan példát idéz a 2.7.4. fejezet, melyben rokon eljárásokkal vetettük össze az eredményeket.

2.4.1. Méretkonzisztencia analízis

Az általánosított MP partíció esetében is érdemes foglalkozni az uMCPT változat méretkonzisztenciájának kérdésével az első nem triviális rendben. Kiindulópontunk a nulladrendet illetően megegyezik a 2.2.1 fejezetben látottakkal. Eltérő a másodrendű energia kifejezése, itt ugyanis a nemdiagonális rezolvensnek megfelelő (129) formulát alkalmazzuk. A gerjesztések klasszifikációját és a mátrixelem számítást a 2.2.1 fejezet szerint elvégezve az

$$E_{AB}^{(2)} = \frac{1}{c_{0_A} c_{0_B}} \sum_{K}^{2x \text{ exc.}} \langle 0_A | \hat{H}_A | K_A \rangle c_{K_A 0_B}^{(1)} + \{A \leftrightarrow B\}$$
(130)

kifejezésre jutunk. Látható, hogy általánosított MP partícióban sem adnak közvetlen járulékot a másodrendű energiához a $|K_A L_B\rangle$ típusú gerjesztések. Nem tudunk azonban a (130) kifejezés méretkonzisztenciájáról nyilatkozni, amíg nem vizsgáljuk a $c_{K_A 0_B}^{(1)}$ koefficienseket meghatározó egyenletet. Azt kell megmutatnunk, hogy a dimer $c_{K_A 0_B}^{(1)}$ -re vonatkozó egyenlete (c_{0_B} szorzó erejéig) egyezik a monomer $c_{K_A}^{(1)}$ -t meghatározó egyenletével.

Első lépésként bevezetjük a gerjesztések osztályozását a dimerre írt (107) elsőrendű hullámfüggvényben

$$|\Psi_{AB}^{(1)}\rangle = \sum_{K\neq0}^{(A)} c_{K_A 0_B}^{(1)} |K_A 0_B\rangle + \sum_{K\neq0}^{(B)} c_{0_A K_B}^{(1)} |0_A K_B\rangle + \sum_{K\neq0}^{(A)} \sum_{I\neq0}^{(B)} c_{K_A I_B}^{(1)} |K_A I_B\rangle .$$
(131)

A (131) kifejezés három tagja a (128) egyenlet jobb oldalán generál három tagot. A további egyszerűsítéshez az L gerjesztett determináns szerkezetét kell vizsgálnunk. Ez lehet

- (i) kétszer gerjesztett az egyik alrendszeren (lokális);
- (ii) egyszer gerjesztett mindkét alrendszeren (delokalizált).

Az (i) esetben

$$\langle L| = \langle L_A 0_B |$$

alakot helyettesítve a (128) egyenletbe, (131)-et kihasználva kapjuk a

$$\sum_{K\neq0}^{(A)} \langle L_A | \hat{F}_A - E_A^{(0)} | K_A \rangle c_{K_A 0_B}^{(1)} + \sum_{I\neq0}^{(B)} \langle 0_B | \hat{F}_B | I_B \rangle c_{L_A I_B}^{(1)} = - \langle L_A | \hat{H}_A - \tilde{E}_{\text{ref},A} | \Phi_A \rangle c_{0_B} (132)$$

egyenletet. Mivel az A rendszeren gerjesztett determinánssal vetítettünk, azt várjuk, hogy a (132) egyenletben csak az A-hoz tartozó mennyiségek szerepelnek. Látható, hogy a (132) bal oldalán álló a második tag a B rendszer Fock-operátorának mátrixelemeit tartalmazza, ami általános esetben méretkonzisztencia sértést generál. (A (132) jobb oldalán álló c_{0_B} koefficiens szükséges, ennek szerepe az energia (130) kifejezésének jobb oldali első tagjában a $c_{0_B}^{-1}$ tényező egyszerűsítése.)

Vizsgáljuk most a (ii) esetet, amihez

$$\langle L| = \langle L_A J_B|$$

gerjesztett determináns és

$$\langle J_B | \hat{F}_B | 0_B \rangle c_{L_A 0_B}^{(1)} + \langle L_A | \hat{F}_A | 0_A \rangle c_{0_A J_B}^{(1)}$$
(133a)

+
$$\sum_{K\neq 0}^{(A)} \langle L_A | \hat{F}_A - E_A^{(0)} | K_A \rangle c_{K_A J_B}^{(1)} + \sum_{I\neq 0}^{(B)} \langle J_B | \hat{F}_B - E_B^{(0)} | I_B \rangle c_{L_A I_B}^{(1)}$$
 (133b)

$$= -\langle L_A | \hat{H}_A - \tilde{E}_{\text{ref},A} | \Phi_A \rangle c_{J_B} - \langle I_B | \hat{H}_B - \tilde{E}_{\text{ref},B} | \Phi_B \rangle c_{L_A}$$
(133c)

koefficiens egyenlet tartozik. Ebben az esetben mindkét alrendszeren gerjesztett determinánssal vetítettünk, amely nem járul hozzá az energia (130) kifejezéséhez, ezért azt várjuk, hogy a (133) egyenletben nem jelenik meg lokális gerjesztéshez tartozó koefficiens. Látható, hogy (133a) tagjai a várakozásunkkal épp ellentétesek.

Az (i) és (ii) eset összegzésében a 2. ábra nyújt segítséget. Az együttható mátrix pontozással jelölt, konzisztencia sértő elemei az (A, AB) és (B, AB) blokkban a (132) egyenletből, az (AB, A) és (AB, B) blokkban a (133) egyenletből származnak. Amennyiben a pontozással jelölt blokkok csak nulla elemeket tartalmaznának, a delokalizált gerjesztések nem hatnának kölcsön a lokalizált gerjesztésekkel, így a dimer koefficiens egyenlete a monomerekre kapott értékeket eredményezné (c_{0B} szorzó erejéig). A (132) és (133) egyenletekből kiolvasható, hogy a méretkonzisztenciát sértő blokkokhoz kizárólag a Fock-mátrix betöltött és virtuális pályák között vett elemei adnak járulékot. Ezek a mátrixelemek HF pályák esetén nullák, tekintve a Fock-operátor (120) kifejezését. Amennyiben a pályakészlet a HF pályáktól eltérő és a méretkonzisztencia kívánatos, a Fock-mátrix betöltött és virtuális pályák között vett mátrixelemeit nulladrendben el kell hagyjuk. Ezzel biztosítható az uMCPT verzió általánosított MP partíciójában az energia második rendjének additív szeparabilitása. A harmad- és magasabb rendű energia tagok a 2.2.1. fejezettel összhangban méretkonzisztencia sértők általánosított MP partícióban is.



2. ábra. Az elsőrendű koefficiens egyenlet együttható mátrixának blokk szerkezete egymással nem kölcsönható A és B alrendszerek esetén. Az A, B és AB jelölések a kétszeres gerjesztések természetére utalnak. Az A és B alrendszeren lokalizált míg AB delokalizált. Pontozás a méretkonzisztencia sértést generáló blokkokat jelöli. Vonallal jelöltek a méretkonzisztenciát nem zavaró, nem nulla blokkok.

2.5. Optimált partíció MCPT-ben (MCPT-opt)

Az 1.4.2. fejezetben bevezetett optimált partíció értelmezhető az MCPT keretei között is. Az általánosság megsértése nélkül optimált partíció is. Az általánosság megsértése nélkül E_K gerjesztett energiákat optimálandó paraméternek, melyek meghatározása céljából a

$$\frac{\partial (E^{(2)} + E^{(3)})}{\partial E_K} = 0, \quad K = 1, \dots$$
(134)

feltételt rójuk ki. Nem meglepő, hogy a (134) követelmény csak azon E_K energiákat adja meg, amely $|K\rangle$ állapotok a referencia függvénnyel a Hamilton-operátoron keresztül kölcsönhatók, hiszen $E^{(2)}$ és $E^{(3)}$ kifejezéséhez is csak ezek járulnak hozzá.

Az 1.4.2. fejezetben említettük, hogy az RS PT keretei között a (134) feltétel ekvivalens a harmadrendű energia járulék tagonkénti nullázásával és a Hamilton-operátor blokk-diagonális szerkezetű, új partíciójára vezet. Az új partícióban a teljes \hat{H} operátor adja a nulladrendű Hamilton-mátrixot azon gerjesztett függvények alkotta altérben, melyek a referenciával közvetlenül kölcsönhatók. A gerjesztett energiák optimálása, a harmadrendű energia tagonkénti nullázása és a blokk-diagonális nulladrend az MCPT formalizmusában is megfogalmazható, de ezek nem pontosan egyező eredményre vezetnek az elmélet nem szimmetrikus volta miatt. Az MCPT projektált változatában a harmadrendű energia járulék tagonkénti nullázását vizsgáltuk[S20], a

$$\sum_{K \neq 0} \frac{\langle \vec{L}' | \hat{H} - \delta_{KL} E_K | K' \rangle \langle \vec{K}' | \hat{H} | \Phi \rangle}{E_K - E^{(0)}} = 0$$
(135)

feltétel szerint, azon $L \neq 0$ indexekre, melyekre $\langle \Phi | \hat{H} | L \rangle \neq 0$. Ez a megközelítés a

$$\hat{H}_{p\text{MCPT-opt}}^{(0)} = E^{(0)} |\Phi\rangle \langle\Phi| + \sum_{\substack{K,L\neq0\\\langle\Phi|\hat{H}|K\rangle\neq0\\\langle L|\hat{H}|\Phi\rangle\neq0}} |K'\rangle \langle\widetilde{K'}|\hat{H}|L\rangle \langle\widetilde{L'}| + \sum_{\substack{K\neq0\\\langle K|\hat{H}|\Phi\rangle=0}} E_K |K'\rangle \langle\widetilde{K'}| .$$

nulladrendű operátor bevezetését implikálja, amennyiben $\langle \Phi | \hat{H} | K \rangle$ pontosan akkor nem nulla, amikor $\langle \Phi | \hat{H} | K' \rangle$ és $\langle \widetilde{K'} | \hat{H} | \Phi \rangle$ nem nulla.

Mivel az optimált partíció nulladrendű mátrixa nem diagonális a választott biortogonális vektorrendszer bázisán, lineáris egyenletrendszert kell megoldani a PT korrekciók előállításához, hasonlóan az MP partícióhoz. A referenciával közvetlenül kölcsönható gerjesztett állapotok száma lényegében $n_{ref}n_{occ}^2n_{virt}^2$ -tel arányos, így az elsőrendű hullámfüggvény és másodrendű energia számításának költsége $n_{ref}^2n_{occ}^4n_{virt}^4$ -tel arányos. Eltérés az általánosított MP partíció 2.4 fejezetben megfogalmazott formájától az n_{ref}^2 faktor (cf. 53. oldal) és az a tény, hogy a nulladrendű operátor kételektronos tagokat is tartalmaz. Ez utóbbi miatt a lineáris egyenletrendszer együttható mátrixa sokkal kevésbé

ritka optimált partícióban, mint általánosított MP partícióban.

A továbbiak szempontjából érdekes, hogy az optimált partíció, a CEPA0 és az LCCD energia kifejezések ekvivalenciája szigorúan HF referencia esetén mutatható meg. Multireferencia kiindulóponttal változatos lehetőségek kínálkoznak az általánosításra. Az MR CEPA módszerekről Szalay készített elméleti és numerikus összevetést is tartalmazó. áttekintő stúdiumot[216]. Az optimált partíció MR szintű alkalmazását jelenti a dolgozat 6.2. fejezetében tárgyalt, geminál szorzat hullámfüggvény alapú LCC közelítés is. Az MCPT keretei között alkalmazott partíció optimálás numerikus eredményeire a 2.7.1 fejezet mutat néhány példát, pMCPT-opt néven.

2.6. MCPT-vel rokon eljárások

Ez a fejezet rokon módszerekkel mutatott hasonlóságok és eltérések felsorakoztatásával segít elhelyezni az MCPT eljárás családot az MR PT sémák körében. A diszkusszió a "single-but-multi" típusú megközelítésekre fókuszál, nem terjed ki az effektív Hamiltonoperátor szerkesztésével járó, többdimenziós modell-teret alkalmazó módszerekre.

Bázis a CI térben • Az MCPT módszercsalád jellemzője, hogy determináns alapú, kontrakció nélküli bázisvektorokat használ a komplementer-térben és az átfedést biortogonálisan kezeli. A referencia speciális, CAS vagy RAS szerkezete esetén az MCPT filozófiája szerinti átfedés kezelés csak az aktív térbeli determinánsokat érinti (hiszen a többi determináns konstrukció szerint merőleges). Érdemes hangsúlyozni ugyanakkor, hogy az MCPT nem szorítkozik aktív tér alapon szerkesztett kiindulópontra, a referencia függvény szerkezete tetszőleges lehet, hasonlóan a Wolinsky, Sellers, és Pulay javasolta eljáráshoz[152, 153]. Az MCPT egyedülálló vonása, hogy a CI tér függvényeinek átfedésével analitikusan, numerikus procedúra nélkül számol.

Partíció • Az MCPT formalizmus DK és EN partíciója egy (biortogonális) bázison megfogalmazott diagonális nulladrend definíciónak felel meg. Az uMCPT-DK változatot Piris alkalmazta PT korrigált naturális pálya funkcionál (natural orbital functional, NOF) szerkesztésére[217]. Az MCPT elmélet egyszerűsége és a geminál szorzat referencia korábban kidolgozott, naturális pályákon és betöltési számokon alapuló megfogalmazása a két kulcs mozzanat, ami a PT korrigált funkcionál kidolgozását lehetővé tette.

A nulladrendű operátorok közül az általánosított MP partíció MCPT változata a választott bázison nem diagonális, a nulladrend egyszerűségét itt az operátor egyelektron természete jelenti. A pMCPT általánosított MP partíciója közeli rokona
a Wolinsky és munkatársai[152, 153] javasolta (69) nulladrend választásnak. Az MCPT (119) kifejezését (69)-cel összevetve szembetűnő, hogy (69) blokk-diagonális szerkezetet tükröz, míg a (119) formula nem mutat ilyen jelleget. Érdemes megjegyezni ugyanakkor, hogy a 2.4. fejezetben, az általánosított MP partíció kidolgozásakor végülis a pivot determinánsból $2\times$ gerjesztéssel kapható determinánsokra szorítkoztunk. A két módszer összehasonlításához ezért érdemes a pMCPT általánosított MP partíciójának nulladrendjét

$$\hat{H}^{(0)} = E^{(0)}\hat{O} + \hat{P}_D\hat{F}\hat{P}_D \tag{136}$$

alakban írni¹⁴, ahol \hat{P}_D (136)-ban és (69)-ben is a gerjesztési szintre utal, de nem pontosan ugyanazt takarja a két kifejezésben. A (69) és (136) összevetése jobban tükrözi a lényegi különbségeket, melyek a projektorok megfogalmazásából, az 1× gerjesztések kezeléséből és a Fock-operátor definíciójából fakadhatnak.

Az egyszeres gerjesztések hiánya (136)-ban a szinglet csatolt geminál referencia feltételezésére vezethető vissza. A nulladrendű hullámfüggvény szerkezetéből fakad, hogy az intrageminális egyszeres gerjesztések nem kölcsönhatók az alapállapottal a Hamilton-operátoron keresztül. Az intergeminális egyszeres gerjesztések csatolási mátrixelme ugyan egzaktul nem nulla¹⁵, de a numerikus tapasztalat szerint elhanyagolhatóan kicsiny.

Említést érdemel még (136)-ban szereplő $E^{(0)}$ és Fock-operátor választása. Az MCPT-ben a Fock-operátort a referencia függvény helyett a pivot determinánssal számítjuk, a 2.4. fejezetben részletezettek szerint. Ennek hátterében az a felismerés áll, hogy az egyéb pontokon tett közelítések miatt a pálya invariancia¹⁶ általánosított Fock-operátorral is sérülne. Ugyanakkor, numerikus tapasztalataink szerint elhanyagolható a különbség a korrelálatlan és az általánosított Fock-operátorral kapott eredmények között. A nulladrendű energia (121) szerinti választása aggasztónak tűnhet kötésdisszociáció során közismerten fellépő kvázidegenerációs probléma miatt. Tapasztalataink szerint ez az MCPT-MP másodrendjében nem okoz problémát. Itt érdemel említést, hogy harmadrendű energiák DK partícióban számított értékeinél tapasztaltunk ebből származó gondot, amit Malrieu és munkatársai javaslata alapján[201] ionizációs potenciál ill. elektronaffinitás alapú energianevezők szerkesztésével orvosoltunk. Ezek a stúdiumok

¹⁴ Ez a nulladrendű alak természetesen alkalmatlan harmadrenden túli energiák számítására, de korrekt az első nemtriviális korrekciók összehasonlítása szempontjából, ami itt a cél.

¹⁵ A pályaoptimálás következményeképp az intergeminális egyszeres gerjesztések Hamiltonoperátorral vett kommutátorának várható értéke nulla.

¹⁶ Röviden pálya invarianciának nevezzük azt a követelményt, hogy a PT korrekciók rendjei változatlanok azon pályák unitér transzformációjára, melyek a referencia függvényt helyben hagyják.

hívták fel a figyelmet az állapotspecifikus multipartíciós MP eredeti megfogalmazásának spin-szimmetria sértése mellett a térbeli szimmetria sérülésre. Az előbbi helyreállítását Malrieu dolgozta ki[218], az utóbbira magunk adtunk javaslatot[S21, S22].

Az MCPT-MP módszert Limacher és munkatársai alkalmazták a csak zárthéjú kétszeres gerjesztéseket tekintő, ún. "all-pair" CC függvény PT korrekciójára[219]. Az uMCPT változatot közvetlenül számították míg a pMCT verzióban változtatásokat eszközöltek a referencia függvényt "bra" vektorban tartalmazó skalárszorzatok kiértékelésének elkerülésére. A módosítás lényege a Fock-operátor skálázása és a szimmetrikus $E_{\rm ref}$ energia formula helyettesítése $\tilde{E}_{\rm ref}$ -fel. Tarumi és munkatársai nyílthéjú rendszerek számítására alkalmazták az uMCPT-MP módszert, úgy, hogy a referencia szintjén kételektronos szinglet geminálok mellett egyelektronos "geminál" altereket is megengedtek[220].

Az MCPT legkevésbé egyszerű nulladrend választását az optimált partíció jelenti, hiszen ebben a teljes, egy- és kételektronos tagokat is tartalmazó $\hat{H}^{(0)}$ szerepel. Ugyanakkor szükség van arra, hogy a nulladrend megoldható vagy legalábbis lineáris egyenletrendszer együttható mátrixaként kezelhető legyen. Ez az egyszerűség az optimált partíció esetén a blokk-diagonális karakterben rejlik. Az MCPT optimált partíciója szoros rokonságot mutat Adams blokk-diagonális nulladrend választásával[108], azzal az eltéréssel, hogy MCPT esetén tetszőleges szerkezetű a referencia és nemortogonális a CI térben választott vektorok rendszere.

2.7. Numerikus alkalmazások

Ebben a fejezetben idézett, teszt jellegű vizsgálatok túlnyomó részében az adott bázisban egzakt, FCI eredmény szolgál viszonyítási alapul. Amennyiben a FCI-től eltérő eredményhez mérjük a pontosságot, erre a szöveg utal.

2.7.1. Partíciók összevetése

Az EN, DK és optimált partíció eredményeit a Be atom példáján az 1. táblázat mutatja. A HF közelítés 60 mE_h nagyságrendbe eső hibáját a referencia hullámfüggvény durván 40 mE_h-ra csökkenti. Az EN eredmények sokszor mutatják azt az oszcillációs jelleget, amit az 1. táblázatban látunk. A DK eredmények itt határozottan jobbnak bizonyulnak az EN partícióénál, a hibák rendre 20 majd 30 mE_h EN, míg 10 majd 3 mE_h DK esetben. Az optimált partíció, megintcsak sokszor tapasztalható módon, alulról közelíti az egzakt értéket. A legkisebb hibát optimált partícióban kapjuk erre a rendszerre, nagyságrendje 1 mE_h. Szembetűnő a harmadrendű korrekció nulla volta optimált partícióban, ami a (135) feltétel következménye.

PT rendje		partíció	
	EN	DK	opt
1		-14.59095	
2	-14.61384	-14.62346	-14.63458
3	-14.60565	-14.62993	-14.63458
∞ (FCI)		-14.63337	•

1. táblázat. Teljes energiák atomi egységben, az elmélet pMCPT verziójában, Be atomra, 6-311G** bázisban, geminál referencia függvény mellett. A Hartree-Fock energia -14.57187 E_h .

2. táblázat. Teljes energiák atomi egységben a F₂ molekulára 6-311G** bázisban, az R interatomos távolság két értéke mellett. A perturbációszámítással kapott eredmények az elmélet pMCPT verziójában készültek, APSG referenciára épülnek, amely ebben az esetben CAS(2,2) függvénynek felel meg. Összehasonlításul CCSD, CCSD(T) és MR-AQCC adatok szolgálnak. Az utóbbi kiindulópontja CAS(12,8) referencia függvény.

módszer	R=1.2 Å	R=1.6 Å
APSG	-198.738251	-198.790696
pMCPT-EN2	-199.187718	-199.202279
pMCPT-EN3	-199.099669	-199.147977
pMCPT-DK2	-199.112614	-199.142027
pMCPT-DK3	-199.116706	-199.155061
pMCPT-opt	-199.128580	-199.171839
CCSD	-199.120593	-199.150046
CCSD(T)	-199.129049	-199.167933
MR-AQCC	-199.122600	-199.163215

Hogy egy nagyobb rendszer példáján is megfigyelhessük az egyes partíciók teljesítőképességét, a F_2 molekulára kapott eredményeket mutat a 2. táblázat, az egyensúlyi atomtávolsághoz közeli két geometria pontban. Viszonyítási alapul egydetermináns kiindulóponttal számított coupled-cluster módszerek, CCSD és CCSD(T) szolgálnak illetve egy csatolt elektronpár közelítésen alapuló multireferencia módszer, az ún. MRAQCC[221] adatait tartalmazza a táblázat.

A CC eredmények ismeretében kijelenthető, hogy az APSG száz m E_h tartományba eső hibája tíz m E_h tartományba csökken a pMCPT korrekciók nyomán. Az egyes

partíciókat összevetve nagy különbséget látunk a másod- és harmadrendű EN eredmény között, feltehetően EN2 alulról míg EN3 felülről közelíti az egzakt értéket. A DK partíció határozottan jobb eredményeket ad az EN partíciónál ezen a példán is. Az optimált partíció DK3-nál mélyebb energiát jósol, eredményei a CCSD(T) értékekhez esnek közel.

2.7.2. Méretkonzisztencia

A méretkonzisztencia sértés kvantifikálását a 3. ábra segíti, ahol a perturbáció rendjeiben haladva látható az energia különbség két nemkölcsönható H₂ molekulát egyben illetve külön kezelve. Első rendig bezárólag nincs különbség az uMCPT és a pMCPT verziók között, ami a CAS(2,2) eljárás méretkonzisztens jellegéből fakad, valamint abból, hogy CAS referencia esetén az uMCPT és a pMCPT első rendje megegyezik. A pMCPT változat másodrendjében tized mE_h nagyságrendű méretkonzisztencia hiba jelentkezik. Összehasonlításul: a CAS(2,2) referencia függvény energiája -1.129 E_h míg a FCI energia -1.142 E_h a H₂ molekulára az itt alkalmazott geometriánál. Az uMCPT verzió másodrendje nem jár méretkonzisztencia sérüléssel, míg az uMCPT harmadik rendjében a pMCPT-vel összemérhető nagyságrendű hibát kapunk. A PT rendjeiben előre haladva a méretkonzisztencia hiba fokozatosan csökken. A 3. ábra szerint a pMCPT méretkonzisztencia sértése valamivel kisebb az uMCPT-vel kapott értéknél a PT 3. 4. és 5. rendjében, de nagyságrendbeli eltérést nem tapasztalunk.

2.7.3. Pivot függés és invariancia illusztrációja

LiH molekula disszociációja • A négyelektronos LiH molekula disszociációját az alap- és az első gerjesztett állapotban vizsgáltuk, Dunning-féle dupla zéta polarizált (DZP) bázisban[222], CAS(2,5) referencia függvényt alkalmazva, melynek pályái az alap- és az első gerjesztett szinglet állapot átlagát véve optimáltak. Ezen a két példán több ízben történik szerepcsere a vezető determinánsban, ez teszi alkalmassá a pivot függés szemléltetésére. Az alapállapot vezető determinánsa egyensúly körül $2\sigma^2$ aktív betöltéssel jellemezhető, ettől a $2\sigma^{13}\sigma^{1}$ betöltéssel leírható determináns veszi át a vezető szerepet 3.5 és 4 Å között . Az első szinglet gerjesztett állapot potenciális energia görbéjét követve a $2\sigma^{13}\sigma^{1}$ aktív betöltésű determináns adja át a pivot szerepet a $2\sigma^{2}$ majd a $2\sigma^{14}\sigma^{1}$ betöltésű determinánsnak. Az MCPT eredményeket az 1.4.4. fejezetben említett GVVPT és SS-MRPT másodrendjével is összehasonlítjuk ezen a példán. Mindkét módszer a "perturb-then-diagonalize" családba tartozik, távolabbi rokona a "diagonalizethen-perturb" típusba sorolható MCPT-nek.



3. ábra. Méretkonzisztencia sértés mE_h egységben a perturbáció rendjének függvényében, az elmélet uMCPT és pMCPT verziójában, DK partícióban. A H₂ alegységek interatomos távolsága 1.0 Å. A H₄ rendszer négyzetes geometriájú, a két H₂ alegység 100 Å távolságra esik egymástól. A H₂ molekula esetén CAS(2,2) adja a referencia függvényt, H₄ esetén ugyanez CAS(4,4), a bázis 6-311G**.



4. ábra. Másodrendű multireferencia perturbációs elméletekkel kapott teljes energia értékek FCI-vel számított különbsége, mE_h egységben a LiH kötés nyújtása során, Dunning-féle DZP[222] bázisban, CAS(2,5) referencia függvénnyel. Alapállapot.



5. ábra. A LiH molekula első szinglet gerjesztett állapota. Egyebek tekintetében lásd a 4. ábra feliratát.

A 4. és az 5. ábra az alap- és az első gerjesztett állapot potenciális energia görbéjének hibáját mutatja a FCI eredményhez mérve. Látható, hogy a CAS referencia 10 mE_h nagyságrendű hibája mindhárom PT eljárás nyomán a néhány mE_h tartományba csökken. Első ránézésre feltűnik, hogy a sok hasonló lefutású PT görbétől elüt az uMCPT, aminek néhány mE_h nagyságrendű szakadása van 3.5 és 4 Å között az alapállapot és 4 Å körül a gerjesztett állapot esetén. Ez a jelenség a korábban említett pivot váltás következménye. A pMCPT változat numerikus eredményein jóval kevésbé szembetűnő a pivot váltás. A pMCPT görbék lényegében együtt futnak a másik két eljárás megfelelő partíciójával, például pMCPT-DK az SS-MRPT MP partíciójával és a GVVPT görbével halad együtt. Ez utóbbi érthető, hiszen a GVVPT módszer az MP partíció egy általánosítását valósítja meg. A pMCPT-EN görbék az SS-MRPT, EN partíciójához hasonlítanak, megjegyezve, hogy itt határozott eltérés mutatkozik az 1-2 Å és a 4 Å körüli tartományban a gerjesztett állapot esetén. Az EN partíció mindkét állapotra mélyebb energiát ad DK-nál, ez sokszor megfigyelhető, jellemző kép.

Etilén molekula torziója • Az etilén molekula kettős kötés körüli rotációja egy másik példa a pivot függés tanulmányozására. Itt sík alkatú, D_{2h} szimmetriájú geometriából (0° torziós szögnél) D_2 szimmetria pontcsoportba torzítjuk a molekulát (0° és 90° torziós szög között), 90° torziós szögnél D_{2d} a molekuláris szimmetria besorolása, majd innen D_2 szimmetrián keresztül visszük a rendszert vissza D_{2h} pontcsoportba (180° torziós szögnél). A számítást Dunning DZP bázisban végeztük[222], CAS(2,2) referencia függvénnyel. Az aktív pályák b_1 és b_2 ir. rep.-hez tartoznak D_2 pontcsoportban és a kétdimenziós e ir. rep. bázisát adják D_{2d} szimmetria mellett. A b_1 and b_2 szimmetriájú pályák szerepet cserélnek 90°-nál, amit a 6. ábra illusztrál. A két aktív pálya közül b_1 jelenik meg a CAS referenciához legnagyobb súllyal járuló, pivot determinánsban 90°nál kisebb torziós szög esetén. Fordul a helyzet 90°-nál, ennél nagyobb torziós szögnél a b_2 -t tartalmazó determináns válik pivottá.



6. ábra. Az etilén molekula CAS(2,2) referencia függvényében szereplő determinánsok súlya Dunning DZP bázisban.

Mivel a bázis nagy mérete FCI számítását nem tette lehetővé, viszonyítási alapul egy multireferencia alapú CC módszert számítottunk[223], amely a négyszeres gerjesztések szintjén csonkol, így jóval pontosabb a tesztelni kívánt PT eljárásoknál. A referenciát az alkalmazott MR CC módszerben két lyuk és két részecske aktív index jelöli ki, erre utal az MRCCSDT[2+2] rövidítés.

A pivot függő MCPT változatokkal számított konformációs gátat a 7. ábra mutatja a maximum környékére fókuszálva. A görbék érintőjét a dihedrális szög 90° értékénél vízszintesnek várjuk. Ezt teljesíti a referencia CAS(2,2) görbe és ehhez nagyon hasonló az MRCCSDT[2+2] gát alakja a maximum környékén. Az utóbbi módszer ugyan pivot választás függő, a pivot váltásnak nem látható szembetűnő hatása a deriváltra 90°-nál. Az uMCPT-vel kapott energia gátra ugyanakkor egészen rossz következménnyel bír a pivot váltás, a maximum hegyes csúcs alakot mutat a 7. ábrán. Jóval kisebb mértékű a pivot váltás hatása a pMCPT változat esetén, a pMCPT EN partíciójának görbéje egészen



7. ábra. A sík elrendezéshez képest mért energia atomi egységben az etilén molekulára, a φ torziós szög függvényében, Dunning DZP bázisban. Az ábra a gát maximuma környékét mutatja. A vizsgált módszerek CAS(2,2) és erre alapozó, pivot függő pMCPT és uMCPT korrekció MP és DK partícióban. Az MRCCSDT[2+2] görbe viszonyítási alapul szolgál.

belesimul a CAS(2,2) és MRCCSDT[2+2] grafikonjába 90°-nál.



8. ábra. Energia különbség görbék MRCCSDT[2+2]-vel számítva, atomi egységben az etilén molekulára, Dunning DZP bázisban, a φ dihedrális szög 90° értéke körül. A vizsgált módszerek CAS(2,2) és erre alapozó, pivot átlagolt pMCPT és uMCPT korrekció MP és DK partícióban.

3. táblázat. Konformációs gát magassága atomi egységben az etilén
molekulára, Dunning DZP bázisban, CAS(2,2) módszerrel és erre alapozó,
pivot átlagolt pMCPT és uMCPT korrekcióval DK és EN partícióban.
Viszonyítási alapul az MRCCSDT[2+2] érték szolgál.

	energia gát magassága (Hartree)
CAS(2,2)	0.1226
pMCPT2-DK, átlagolt	0.1387
pMCPT2-EN, átlagolt	0.1313
uMCPT2-DK, átlagolt	0.1226
uMCPT2-EN, átlagolt	0.1313
MRCCSDT[2+2]	0.1220

A pivot átlagolás hatását mutatja a 8. ábra, ahol az MRCCSDT[2+2]-vel vett különbségek láthatók. Mind a pMCPT, mind az uMCPT esetén egyenes grafikont kapunk, a 7. ábrán látható csúcsos görbealakok tehát megszűnnek a pivot átlagolás következményeképp. A 8. ábra skáláján alig kivehető az átlagolt pMCPT és uMCPT változatok közötti különbség, megfigyelhető ugyanakkor az a jellegzetes trend, hogy az EN partíció mélyebb energiát ad a DK partíciónál.

A konformációs gát magassága atomi egységben a 3. táblázatba foglalva látható. A referencia függvény, CAS(2,2) gátmagassága alig különbözik a viszonyítási alapul itt használt MRCCSDT[2+2] gátmagasságnál. Az MCPT módszerektől ezért azt várjuk, hogy ne rontsák el a CAS(2,2) gátmagasság értékét. Látható, hogy ennek a követelménynek leginkább az uMCPT változat DK partíciója felel meg. Az EN partícióban kapott értékek mintegy tíz mE_h hibával terheltek, a pMCPT2-DK gátmagasság valamivel még rosszabb.

2.7.4. MCPT-MP, rokon eljárások tükrében

Az MP partíció eredményeinek bemutatására a F_2 és a N_2 molekula disszociációja szolgál példaként. Mindkét rendszert 6-311G** bázisban számítottuk, az MCPT eljárások kiindulópontja APSG függvény, amelyben 6 pályát rendeltünk a disszociáló kötésekhez, három pályát a nemkötő elektronpárokhoz és egy pályát az atomtörzset alkotó, core elektronpárokhoz. Összehasonlításul az 1.4.4. fejezetben említett, két rokon eljárás szolgál. Az egyik a referencia hullámfüggvény geminál szerkezetét kiaknázó APSG-PT, amit Rosta és Surján dolgozott ki[180, 224], a másik a Hirao és munkatársai nevéhez fűződő, CAS referenciára építő MRMP[149, 170, 171]. A számított disszociációs görbék jellemző paramétereit kísérletből származtatott adatokkal veti össze a 4. és 5. táblázat, mivel a rutin FCI szintű modellezést a rendszer nagy mérete nem tette lehetővé. A rezgési frekvenciák számítása három pontos, véges differencia módszerrel történt, ± 0.5 pm lépésközzel.

A 4. és 5. táblázatba gyűjtött pMCPT és uMCPT eredményeket összevetve látható, hogy pMCPT előnyösebb az egyensúlyi geometria számítására, a kísérleti értéktől való eltérés pm pontossággal rendre -4 ill. -1 a F₂ ill. a N₂ molekulára pMCPT-MP esetén, míg ugyanez az érték 7 ill. 2 uMCPT-MP-vel számolva. A disszociációs energiára ugyanakkor határozottan jobb közelítést ad uMCPT-MP, mint pMCPT-MP, az utóbbi mintegy 2 ill. 1.5 faktorral túlbecsli D_e -t energiát a F₂ ill. a N₂ molekulára. A harmonikus rezgési frekvencia esetén is határozott túlbecslést ad pMCPT-MP, mintegy 170 cm⁻¹-gyel F₂ és 140 cm⁻¹-gyel N₂ esetén. Ugyanezek az értékek az uMCPT-MP változatban rendre -230 cm⁻¹ ill. -130 cm⁻¹.

4. táblázat. A számított potenciális energia görbe minimum helye (R_e), harmonikus rezgési frekvencia (f) és disszociációs energia (D_e) a F₂ molekulára, 6-311G** bázisban, a közelítések különböző szintjén. A másodrendű MR PT módszerek esetén a referencia függvény rövidítése szerepel zárójelben. Viszonyítási alapul kísérleti adatok szolgálnak[225]. A kísérleti adatok becsült hibája ±0.01 pm R_e, ±0.1 cm⁻¹ f és ±0.01 eV D_e esetén.

R_e [pm]	$f [{\rm cm}^{-1}]$	$D_e [eV]$
133.1	1209	9.347
153.2	521	0.475
141.1	914	-
144.8	759	1.233
146.1	711	1.068
136.8	1087	4.089
148.0	678	1.538
141.2	917	1.602
	$\begin{array}{c} R_e \ [pm] \\ 133.1 \\ 153.2 \\ 141.1 \\ 144.8 \\ 146.1 \\ 136.8 \\ 148.0 \\ 141.2 \end{array}$	R_e [pm] f [cm ⁻¹]133.11209153.2521141.1914144.8759146.1711136.81087148.0678141.2917

A rokon MR PT eljárásokkal összevetve a F_2 molekula példáján uMCPT-MP mutatkozik az APSG-PT ill. az MRMP módszerhez hasonlónak, amennyiben túlbecsli R_e -t és alulbecsli a harmonikus frekvenciát és a disszociációs energiát. Az utóbbi tekintetében uMCPT-MP bizonyul a legjobbnak a táblázatbeli számított adatok között, míg R_e és f tekintetében az APSG-PT és az MRMP érték is valamivel jobb uMCPT-MP-nél. A N₂ molekula példáján is uMCPT-MP tűnik az MRMP-hez inkább hasonlatosnak, R_e és f tekintetében az MRMP adat valamivel jobb uMCPT-MP-nél, míg a disszociációs

energia eltérése uMCPT-MP esetén a legkisebb a kísérleti értéktől.

Módszer	R_e [pm]	$f [{\rm cm}^{-1}]$	$D_e [\mathrm{eV}]$
HF	107.0	2732	30.91
APSG	109.3	2455	10.11
MP2	111.9	2178	-
CASSCF(6,6)	110.7	2349	8.646
MRMP2(CAS(6,6))	111.1	2295	8.597
pMCPT-MP(APSG)	109.3	2507	14.78
uMCPT-MP(APSG)	111.7	2231	10.53
Kísérlet[225]	109.8	2359	9.759

5. táblázat. *Mint a 4. táblázat, a* N₂ *molekulára. A kísérleti adatok becsült hibája* ± 0.001 pm R_e , ± 0.1 cm⁻¹ f és ± 0.001 eV D_e esetén.

3. Molekuláris energiaszintek becslése alulról

A Löwdin-féle bracketing függvény perturbációs alapú, közelítő számítására kidolgozott eljárás kerül bemutatásra. A meggondolás a Hamilton-operátor 2. fejezetben bevezetett, biortogonális vektorrendszeren épített mátrix reprezentációján alapul. A javasolt eljárás segítségével tetszőleges szerkezetű referencia függvényhez számítható olyan energia közelítés, melynek pontossága összemérhető a Rayleighhányados pontosságával. A bracketing függvényre kidolgozott közelítés ugyan nem őrzi meg a szigorú alsó korlát tulajdonságot, a tapasztalatok szerint mégis alsó becslést jelent, amennyiben a referencia függvény kellően közel esik az egzakt megoldáshoz.

Ez a fejezet a bracketing függvénnyel kapcsolatos eredményeket tekinti át. Az 1.1. fejezetben említett, Löwdin által bevezetett bracketing függvény érdekessége abban áll, hogy amennyiben \mathcal{E} a keresett energiaszint megfelelő felső becslését adja, $f(\mathcal{E})$ az energia alsó becslését jelenti. Az energia egy Φ referencia függvénnyel számított együttes felső és alsó becslése a hibabecslés lehetőségét teremti meg, az egzakt megoldás ismerete nélkül. A kvantumkémiai irodalom ritkán közöl ilyen becslést, ami bizonyos esetekben az energia egyszerűen számítható és kellően szoros alsó korlátának hiányára vezethető vissza. Az

$$E_{\text{Rayleigh}} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$
(137)

Rayleigh-hányados tudniillik az alapállapotú energia felső korlátja[29], melynek hibája a hullámfüggvény hibájának négyzetével arányos. Az energia alsó becslésének számítására ugyanakkor nem ismert a Rayleigh-hányadoshoz foghatóan egyszerűen számítható és szoros korlát.

Ugyan a (10) bracketing függvény hibája is a hullámfüggvény hibájának négyzetével arányos, számítása során nehézséget jelent, hogy a Hamilton-operátor inverzét tartalmazza és csupán megfelelő felső becslés mellett jelent alsó becslést. Ez a fejezet arra a munkára helyezi a fő hangsúlyt, melynek célkitűzése a bracketing függvény közelítő számítása oly módon, hogy a becslés hibája és a számítási kapacitás igénye a Rayleighhányadossal lehetőleg összemérhető legyen. A bracketing függvényre vonatkozó néhány elméleti eredmény a rövidség kedvéért utalás szinten, részletes ismertetés nélkül szerepel.

3.1. Alsó korlát formulák

A bracketing függvény részletes tárgyalása előtt érdemes röviden áttekinteni az alsó becslés számítására kidolgozott metodikákat. Az egyszerűség kedvéért ez a fejezet az alapállapotra szorítkozik, megjegyezve, hogy az említett becslések közvetlenül vagy megfelelő kiterjesztéssel gerjesztett állapotokra is vonatkoztathatók. Az általánosság megsértése nélkül feltesszük, hogy a Φ referencia függvény normált és bevezetjük a

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

jelölést. Az energia egyik legismertebb alsó becslése Weinstein nevéhez fűződik[226], képletszerűen

$$E_{\text{Weinstein}} = \langle H \rangle - \sigma , \qquad (138)$$

ahol

$$\sigma^2 = \langle \Phi | \left(\hat{H} - \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \right)^2 | \Phi \rangle$$

a Hamilton-operátor Φ referencia függvénnyel számított szórásnégyzete. Érdemes megfigyelni, hogy a Weinstein-féle alsó korlát a Hamilton-operátor második hatványát tartalmazza, míg a (137) Rayleigh-hányados számításához \hat{H} első hatványa elegendő. A bracketing függvényhez hasonlóan a Weinstein-féle energia is csak bizonyos feltétel mellett szolgáltat alsó becslést. Hogy ezt belássuk, vizsgáljuk a Hamilton-operátor α körüli második momentumának

$$\sigma^{2}(\alpha) = \langle \Phi | \left(\hat{H} - \alpha \right)^{2} | \Phi \rangle$$
(139)

kifejezését, és tekintsük a referencia függvényt az egzakt, normált Ψ_K állapotokon sorbafejtve

$$\Phi = \sum_{K} C_{K} \Psi_{K}$$

alakban. Behelyettesítve Φ fenti kifejezését a (139) második momentum képletébe

$$\sigma^2(\alpha) = \sum_K (E_K - \alpha)^2 C_K^2 ,$$

ahol E_K a Ψ_K -hoz tartozó egzakt sajátérték. Feltéve, hogy $E_0 < \alpha \le (E_0 + E_1)/2$ és hogy Φ normált, a (139) második momentumot alulról becsülhetjük

$$(E_0 - \alpha)^2 \le \sigma^2(\alpha)$$

alakban. A gyökvonás függvény szigorú monoton növekvő tulajdonsága alapján a fentiekből következik az

$$\alpha - \sigma(\alpha) \le \alpha - \sqrt{(E_0 - \alpha)^2} = E_0$$

összefüggés, melynek bal oldalán $\alpha = \langle \hat{H} \rangle$ választással a (138) Weinstein-formulát kapjuk. Látható tehát, hogy az

$$E_{\text{Weinstein}} \leq E_0$$

reláció $\langle \hat{H} \rangle \leq (E_0+E_1)/2 \,$ feltétel mellett teljesül.

Egy másik, jól ismert alsó becslés az allapállapot energiájához az

$$E_{\text{Temple}} = \langle \hat{H} \rangle - \frac{\sigma^2}{E_1 - \langle \hat{H} \rangle}$$

Temple-formula. Mivel az első egzakt gerjesztett állapot, E_1 értéke a gyakorlatban nem ismert, a Temple-formula helyett rendszerint az

$$E_{\text{ált. Temple}} = \langle \hat{H} \rangle - \frac{\sigma^2}{\alpha - \langle \hat{H} \rangle}$$
(140)

általánosított Temple-formula kerül számításra, ami E_{Temple} értékét alulról becsli feltéve, hogy $\langle \hat{H} \rangle < \alpha \leq E_1$. A (140) képlet számításának nehézsége a (138) Weinsteinformuláéhoz hasonló, amennyiben a Hamilton-operátor szórásnégyzetére van szükség és α értéke megfelelő kell legyen, hogy valóban alsó becslést kapjunk. A Templeilletve az általánosított Temple-formula becslésének javítását célozta Marmorino[227] és Pollak[228, 229], mindkét szerző munkájában a Hamilton-operátor magasabb, mint második hatványának kiértékelésén keresztül vezet az út a szorosabb becsléshez.

Ezen a ponton érdemes felidézni a Löwdin-féle (10) bracketing függvény

$$f(\mathcal{E}) = \mathcal{E} + \langle \Phi | \hat{G}(\mathcal{E}) | \Phi \rangle^{-1}$$
(141)

alternatív alakját[23], ahol

$$\hat{G}(\mathcal{E}) = (H - \mathcal{E})^{-1} , \qquad (142)$$

a korábbihoz hasonló rezolvens, ami itt mentes a (6) kifejezésben szereplő redukciótól és \mathcal{E} -t változóként tartalmazza. (A (6) képlet $\mathcal{E} = E_0$ helyettesítéssel hozható kapcsolatba a (142) ellentettjével, (6)-ban az áttekinthetőség maradt el E 0 alsó indexe.) A (141) alsó korlát formulát Scrinzi magától értetődő becslésként veti fel, Löwdin munkájára való utalás nélkül[230]. Érvelése azon a megfigyelésen alapul, hogy amennyiben $E_0 < \mathcal{E} < E_1$, a $\hat{G}(\mathcal{E})$ rezolvens egyetlen negatív sajátértéke $(E_0 - \mathcal{E})^{-1}$, amit a $\langle \Phi | \hat{G}(\mathcal{E}) | \Phi \rangle$ Rayleigh-hányados felülről becsül. Az

$$(E_0 - \mathcal{E})^{-1} \le \langle \Phi | \hat{G}(\mathcal{E}) | \Phi \rangle$$

összefüggés átrendezésével, feltéve, hogy mindkét oldal negatív, egyenesen következik az $f(\mathcal{E}) \leq E_0$ reláció. Az operátor inverz elkerülésére Scrinzi

$$|\Phi_{\text{Scrinzi}}\rangle = (H - \mathcal{E})|\Xi\rangle$$
 (143)

alakú referencia függvényt javasol (Ξ legyen normált)[230], mellyel $f(\mathcal{E})$ (141) kifejezése

$$f_{\text{Scrinzi}}(\mathcal{E}) = \mathcal{E} - \frac{\langle \Xi | \left(\hat{H} - \mathcal{E} \right)^2 | \Xi \rangle}{\mathcal{E} - \langle \Xi | \hat{H} | \Xi \rangle}$$

alakot ölt, tekintetbe véve, hogy a (143) szerinti Φ_{Scrinzi} nem normált. A fenti kifejezés átrendezésével kapjuk az ekvivalens

$$f_{\text{Scrinzi}}(\mathcal{E}) = \langle \Xi | \hat{H} | \Xi \rangle - \frac{\langle \Xi | \left(\hat{H} - \langle \Xi | \hat{H} | \Xi \rangle \right)^2 | \Xi \rangle}{\mathcal{E} - \langle \Xi | \hat{H} | \Xi \rangle}$$
(144)

alakot. Összevetve (144)-et a (140) képlettel látható, hogy a Scrinzi nyomán kapott (144) becslés egy általánosított Temple-formula, a $|\Xi\rangle$ normált referencia függvénnyel, $\alpha = \mathcal{E}$ értéknél számítva. Scrinzi inverz-módszer néven egy variációs megközelítést javasol a *K*-adik energiaszint alsó becslésének előállítására, saját megfogalmazása szerint optimálja a Temple-korlátot[230]. A képet Marmorino egy munkája árnyalja tovább[231], melyben Scrinzi inverz-módszerével ekvivalensnek találja a $(H - \mathcal{E})^2$ operátor várható értékének minimalizálásán alapuló, általánosított szórásnégyzetnek nevezett eljárást. Az utóbbi

években, Monte Carlo algoritmusokban merült fel a szórásnégyzet minimalizálásának kiaknázása[232, 233].

A fentiek alapján kijelenthető, hogy a Löwdin-féle bracketing függvénnyel akkor hozhatók kapcsolatba a szórásnégyzetet tartalmazó ismert eljárások, amennyiben a (143) szerinti alakban vesszük fel a referencia függvényt. Érdemes ugyanakkor megjegyezni, hogy a (144) szerinti $f_{\text{Scrinzi}}(\mathcal{E})$ nem hívható bracketing függvénynek, mivel nem teljesülnek rá az 1.1. fejezetben megfogalmazott tulajdonságok. Például $f_{\text{Scrinzi}}(E_0) \neq$ $= E_0$ és $df_{\text{Scrinzi}}/d\mathcal{E} > 0$. Markáns különbség $f_{\text{Scrinzi}}(\mathcal{E})$ és a (10) szerinti $f(\mathcal{E})$ között, hogy adott referencia függvény mellett a korlát szorosabbá tételéhez \mathcal{E} -nal E_1 -hez kell közelíteni az előbbi esetben, míg E_0 -hoz kell közelíteni a bracketing függvénynél. Gyakorlati szempontból az utóbbi eljárás kevesebb problémát vet fel, így meggondolásainkban a referencia (143) szerinti megválasztását kerüljük.

Löwdin bracketing-függvény felvetéséhez kapcsolódó stúdiumok egy jelentős része a (11) perturbációs partíció bevezetésével és $\lambda = 1$ helyettesítéssel kapott

$$f(\mathcal{E}) = E^{(0)} + \langle \Phi | \hat{W} + \hat{W} \frac{\hat{P}}{\mathcal{E} - \hat{H}} \hat{W} | \Phi \rangle = E^{(0)} + \langle \Phi | \hat{t} | \Phi \rangle$$

alakban tekinti a függvényt és Bazley nyomán[234, 235] a fent \hat{t} -vel jelölt, úgynevezett reakcióoperátort belső projekcióval közelíti[24, 25]. A belső projekció előnye, hogy megőrzi az alsó becslés jelleget, amennyiben a \hat{t} operátor pozitív. Míg a reakcióoperátor pozitivitása könnyen biztosítható egyes modell problémák esetén[26], molekuláris rendszerek Hamilton-operátorát tekintve nehezebb a helyzet. Sokelektronos rendszerre szemiempirikus modell Hamilton-operátoron alapuló vizsgálat történt[236], a stúdium a belső projekció teljesítőképességének sajnálatos romlását mutatja ciklikus poliének példáján, a gyűrű tagszám emelkedésével. Bár az 1.4.2. fejezetben említett level shift technikával könnyedén biztosítható \hat{t} pozitivitása ab initio megközelítésben, az eljárás tapasztalataink szerint sokat ronthat az alsó korlát hibáján. A negatív eredmények nyomán a belső projekció alkalmazását kerülni igyekszünk.

A fejezet további részében ismertetett, bracketing függvénnyel kapcsolatos meggondolások a függvény (141) alakjából indulnak ki. Bár (141) nem sugallja $f(\mathcal{E})$ pólus szerkezetét, az [S23] publikációban tett meggondolások segítségével a (141) alakban is látható, hogy $f(\mathcal{E})$ jól értelmezett $\mathcal{E} = E_0$ esetén, ugyanakkor pólusai vannak $\hat{P}\hat{H}\hat{P}$ sajátértékeinél. A (141) alakból kiindulva könnyen megmutatható, hogy a bracketing függvényre érvényes a variációs elv, azaz $f(\mathcal{E})$ akkor és csak akkor stacionárius a Φ referencia kis variációjára amennyiben Φ sajátvektora a Hamilton-operátornak[S23]. Nem meglepő módon $f(\mathcal{E})$ variációja a $\hat{G}(\mathcal{E})$ rezolvens sajátértékproblémájára vezet, ami nyilvánvalóan ekvivalens \hat{H} sajátértékproblémájával. Az \mathcal{E} változóval a variációs procedúra során a keresett gyök kontrollja valósítható meg, mivel $\hat{G}(\mathcal{E})$ legkisebb sajátértéke ahhoz a K indexhez tartozik, amely szektorban \mathcal{E} felülről becsli E_K -t.

A bracketing függvényre vonatkozó, variációs alapú közelítő eljárást támogatja meg elméleti oldalról az

$$\frac{(E_0 - \mathcal{E})(E_1 - f(\mathcal{E}))}{(f(\mathcal{E}) - \mathcal{E})(E_1 - E_0)} \leq \langle \Psi_0 | \Phi \rangle^2$$
(145)

összefüggés[S23], ami az Eckart-egyenlőtlenség[29] analógja. A (145) értelmében a referencia függvény átfedése az egzakt alapállapotú hullámfüggvénnyel az egységhez közelít, ahogy Φ változtatása nyomán $f(\mathcal{E}) \to E_0$.

A bracketing függvény alapú, variációs megközelítésről megfogalmazott állításaink jelentősége inkább elvi, mint gyakorlati, tekintve hogy a Hamilton-operátor inverze könnyen nem hozzáférhető. Molekuláris rendszer hullámfüggvényének optimálása $f(\mathcal{E})$ alapján a \hat{H}^{-1} kellően hatékony és pontos közelítését igényelné. Ebben az irányban tett erőfeszítésünk a bracketing függvény közelítő kiértékelését célozza az ún. direkt CI iterációs algoritmus[237] lépéseiben. Közelítésünk perturbációs alapú, és az adott kvantumkémiai bázishoz tartozó Hamilton-*mátrix* sajátértékeit becsli. Mivel véges bázison írt mátrix sajátértékei az operátor sajátértékeket felülről becslik[238], a mátrix sajátérték alsó becslése nem feltétlenül ad alsó becslést az operátor megfelelő sajátértékéhez. A fejezet hátralevő részében ismertetett megközelítés fő célja, ennek tudatában, a mátrix alapállapotú sajátértékének alsó becslése, a Rayleigh-hányadossal összemérhető pontossággal és számításigény mellett.

3.2. Közelítő perturbatív eljárás $f(\mathcal{E})$ számítására

Eljárásunk alapgondolata, hogy míg a (142) szerinti rezolvens hatása egy próbafüggvényen nem ismert, a Hamilton-operátor próbafüggvényen vett hatását elő tudjuk állítani, hiszen ez a direkt CI eljárás kulcs mozzanata. A \hat{H}^{-1} kifejezésében \hat{H} megjeleníthető a (11) perturbációs partíciót bevezetve. Így kapjuk a rezolvens PT-sorát

$$\hat{G} = \hat{G}^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\hat{W}\hat{G}^{(0)} \right)^n \lambda^n , \qquad (146)$$

ahol

$$\hat{G}^{(0)}(\mathcal{E}) = (\hat{H}^{(0)} - \mathcal{E})^{-1}$$

a nulladrendű rezolvens. Az áttekinthetőség kedvéért (146)-ban és a továbbiakban $\hat{G}^{(0)}$ változója, \mathcal{E} nem kerül feltüntetésre, amennyiben nem okoz félreértést. A (146) konvergenciája szempontjából a $\hat{W}\hat{G}^{(0)}$ operátor normája döntő. Ismert, hogy $||\hat{W}\hat{G}^{(0)}|| < 1$ teljesülése esetén a sor konvergens $\lambda = 1$ értéknél[239]. Nyilvánvaló, hogy a $||\hat{W}\hat{G}^{(0)}||$ operátor norma annál kisebb, minél közelebb esik $\hat{H}^{(0)}$ a perturbálatlan Hamilton-operátorhoz. Ugyanakkor $\hat{H}^{(0)}$ kellően egyszerű kell legyen ahhoz, hogy $\hat{G}^{(0)}$ hatását egy próbavektoron ki tudjuk értékelni. A két követelmény közötti kompromisszumot a nulladrendű Hamilton-mátrix alábbi definíciójával valósítjuk meg

$$\begin{split} \langle \Phi | \hat{H}^{(0)} | \Phi \rangle &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = H_{\Phi \Phi} \\ \langle \Phi | \hat{H}^{(0)} | K' \rangle &= \langle \Phi | \hat{H} | K' \rangle = H_{\Phi K'} , \quad K = 1, \dots \\ \langle \widetilde{K'} | \hat{H}^{(0)} | \Phi \rangle &= \langle \widetilde{K'} | \hat{H} | \Phi \rangle = H_{\widetilde{K'} \Phi} , \quad K = 1, \dots \\ \langle \widetilde{K'} | \hat{H}^{(0)} | K' \rangle &= \langle \widetilde{K'} | \hat{H} | K' \rangle = H_{\widetilde{K'} K'} , \quad K = 1, \dots \\ \langle \widetilde{K'} | \hat{H}^{(0)} | L' \rangle &= 0 , \quad K, L = 1, \dots \land K \neq L \end{split}$$

$$\end{split}$$

ahol a Φ referencia függvény (84) szerinti (38. oldal) determináns kifejtését használjuk, $|K\rangle$ -val a CI tér determinánsait jelöljük és Φ -ről feltesszük, hogy nem szingulárisan rossz közelítés, cf. (83). A nulladrend (147) szerinti mátrix reprezentációját a 2. fejezetben részletezett 1a) vektorrendszert használva, biortogonális bázison építjük. A $|K'\rangle$ és $\langle \widetilde{K'}|$ vektorok a (89) és (90) képletek szerint adottak (41. oldal).

A (147) választás a partíciót rögzíti, eszerint a perturbációs operátor mátrixa a 2. fejezetben részletezett 1a) vektorrendszer bázisán nulla elemeket tartalmaz az első (nulladik indexhez tartozó) sorában, oszlopában és a diagonálisában. A \hat{W} összes többi mátrixeleme megegyezik a Hamilton-operátor megfelelő mátrixelemével, összhangban azzal, hogy $\hat{H}^{(0)}$ ezen mátrixelemei nullák. A (147) nulladrendű mátrix eszerint mindennemű kölcsönhatást elhanyagol a gerjesztett determinánsok között, ugyanakkor minden kölcsönhatást megtart, amit a Hamilton-operátor a referencia függvény és a gerjesztett determinánsok között teremt. A (147) szerinti választással minden olyan mátrixelemet figyelembe veszünk nulladrendben, amelyek a referencia függvény PT korrekciójához első rendben hozzájárulnak. Megmutatható[240], hogy a (147) szerinti nulladrend sajátvektora az elsőrendig pontos BW hullámfüggvény EN partícióban, a megfelelő sajátérték pedig a BW elmélet másodrendjéig pontos. A (147) szerinti nulladrend a Shavitt által A_0 névre keresztelt közelítés[240] nulladrendjének biortogonális változata. Mivel (147) tartalmazza a referenciával a \hat{H} -n keresztül vett teljes kölcsönhatást, $\hat{H}^{(0)}|\Phi\rangle = \hat{H}|\Phi\rangle$ teljesül, midőn $|\Phi\rangle$ megegyezik egzakt sajátvektorral. Ebben az esetben $\hat{G}^{(0)}|\Phi\rangle = \hat{G}|\Phi\rangle$ is teljesül, ebből következően a (146) PT-sor első tagja ad csupán nem nulla járulékot. Érdemes megjegyezni, hogy a mátrix alapú nulladrend definíció hátulütője az invariancia hiánya a gerjesztett determinánsok közötti unitér transzformációra.

A $H^{(0)}$ egyszerű szerkezete folytán a $G^{(0)}$ mátrix elemei zárt alakban megadhatók. Ugyan $G^{(0)}$ nem mutatja azt a ritka szerkezetet, ami a (147) szerinti $H^{(0)}$ -at jellemzi, nagy előny, hogy $G^{(0)}_{\widetilde{K'L'}}$ kifejezése faktorizálódik a K és L indexekben[S24]. A rövidség kedvéért itt a $\hat{G}^{(0)}$ hatásának eredményét idézi a dolgozat egy

$$|X\rangle = \sum_{K=0} d_K |K\rangle$$

alakban írt próbafüggvényhez rendelt d vektoron. Az eredményvektor kifejezése

$$G^{(0)} d = c (\eta^{-1} A - B) + b,$$
 (148)

ahol

$$\eta = H_{\Phi\Phi} - \sum_{K=1} \frac{H_{\Phi K'} H_{\widetilde{K'}\Phi}}{H_{\widetilde{K'}K'} - \mathcal{E}} - \mathcal{E} , \qquad (149)$$

$$A = \sum_{K=0} c_K d_K - \sum_{K=1} \frac{H_{\Phi K'}}{H_{\widetilde{K'}K'} - \mathcal{E}} \left(d_K - c_K \frac{d_0}{c_0} \right) , \qquad (150)$$

$$b_{K} = \frac{1}{H_{\widetilde{K'}K'} - \mathcal{E}} \left\{ d_{K} - c_{K} \frac{d_{0}}{c_{0}} - \eta^{-1} A H_{\widetilde{K'}\Phi} \right\}, \quad K = 1, \dots,$$
(151)

és végül

$$B = \sum_{K=1} c_K b_K \,. \tag{152}$$

A fentiekben a (147)-ben bevezetett jelöléseket alkalmaztuk a A Hamiltonoperátor mátrixelemeire. Látható, hogy a (149)-(152) képletek nem tartalmaznak a determinánsokon futó, egymásba ágyazott összegzéseket. Ennek köszönhető, hogy $G^{(0)}$ hatása a d vektoron néhány skalárszorzásnak megfelelő számításigénnyel számítható, ami elhanyagolható a Hamilton-operátor hatásának kiértékelése mellett.

Fontos megjegyezni, hogy a (146) PT-soron alapuló közelítés nem őrzi a szigorú alsó korlát jelleget, ezért nem szükségszerű, hogy alsó becslést kapunk, megfelelő \mathcal{E} választása esetén sem. Numerikus tapasztalataink ugyanakkor a bracketing függvény (146) soron alapuló közelítésének alternáló jellegét mutatták, ezért a teszt számítások eredményeiből f közelítésének páros rendjeit tartalmazza a 3.3. fejezet. Ezek általános tétel hiányában is sokszor alsó becslést adnak.

Érdekes vizsgálni a bracketing függvény fenti közelítésben kapott rendjeinek kapcsolatát a 2.1. fejezetben bemutatott pMCPT-EN partíció tagjaival. Megmutatható, hogy $f^{[0]}$ a pMCPT másodrendjével egyezik meg, a (95) nulladrendű energia választás mellett. A bracketing függvény növekvő rendjei az egyre magasabb rendű EN korrekciókkal hozhatók összefüggésbe, $f^{[1]}$ a pMCPT-EN harmadrendjével és így tovább.

3.2.1. Projekció a Davidson-altérbe

A bracketing függvény közelítő előállítását úgy kapjuk, hogy a (146) sor tagjainak Φ referencia függvényel számított várható értékét helyettesítjük a (141) formulába. Ehhez a $|\Phi\rangle$ függvényből kiindulva a $\hat{G}^{(0)}$ és $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}$ operátorokkal kell újra és újra, egymást követően hatni és a megfelelő pontokon $\langle \Phi|$ -vel skalárszorzatot kiértékelni. A $\hat{H}^{(0)}$ és $\hat{G}^{(0)}$ operátorok hatása tetszőleges próbafüggvényre a 3.2. fejezet szerint adott, míg \hat{H} hatásának kiértékelésére rendelkezésre áll a direkt CI eljárás keretein belül kidolgozott lineáris transzformáció[237]. A számítás leginkább költségigényes művelete az utóbbi, amit az iteráció *n*-edik lépésében *n*-szer végeztünk el, ezáltal egyre pontosabb Φ referencia függvényeket generáltunk. Költséghatékonyság szempontjából az lenne előnyös, ha az iteráció *n*-edik lépésében érvényes, legjobb közelítést jelentő Φ -vel úgy tudnánk kiértékelni $f(\mathcal{E})$ -t, hogy a Hamilton-operátorral nem kellene hatni, mivel ez drasztikusan növeli a költségigényt. Ezen az áron a Rayleigh-hányadoson alapuló iteratív lineáris variációs eljárásban rögtön eggyel jobb közelítést kaphatunk, a (lényegében) azonos költséggel előállítható alsó és felső becslések így nem tartoznának azonos iterációs lépéshez.

A Hamilton-operátorral való transzformáció elkerülésére újabb közelítést vezetünk be $f(\mathcal{E})$ számításában. Ennek lényege, hogy \hat{H} hatását megelőzően az ún. Davidsonaltérbe[241] vetítjük a próba vektort. Ez azért hasznos lépés, mivel az iteráció *n*-edik lépésében rendelkezésre álló *n* darab ún. bázisvektoron, a $\{g^m\}_{m=1}^n$ halmaz vektorain a Hamilton-operátor hatását már kiértékeltük, az eredményül kapott $\{Hg^m\}_{m=1}^n$ vektorok rendelkezésre állnak. Egy próbavektorra az $\{g^m\}_{m=1}^n$ bázisvektorok által meghatározott

$$\boldsymbol{O}_D = \sum_{m=1}^n \boldsymbol{g}^m \boldsymbol{g}^{mT}, \qquad (153)$$

projektorral hatva, a Hamilton-mátrix hatása ezt követően viszonylag olcsón számítható. Adott próbavektort, *d*-t feltételezve lényegében a

$$HO_D d = \sum_{i=m}^n Hg^m \sum_{K=0} g_K^m d_K$$
(154)

mennyiséget számítjuk, Hd helyett.

3.2.2. A közelítés hibája

Az energia közelítések egy fontos jellemzője a becslés hibáját jellemző mérték, a hullámfüggvény hibájának ismeretében. Tegyük fel, hogy a próbafüggvény, Φ és az egzakt függvény, Ψ között a kapcsolat

$$|\Phi\rangle = |\Psi\rangle \mu_0 + |\Xi\rangle \mu, \qquad (155)$$

alakban írható, ahol $\langle \Psi | \Xi \rangle = 0$, Φ , Ψ és Ξ normált, ebből fakadóan $\mu_0^2 + \mu^2 = 1$. Minél kisebb Φ és Ψ eltérése, a μ paraméter annál kisebb. Vizsgálatunk tárgya az energia becslések μ -függése. Könnyen megmutatható például a Rayleigh-hányados korábban említett négyzetes függése

$$E_{\text{Rayleigh}} = E + \mu^2 \left(\langle \Xi | \hat{H} | \Xi \rangle - E \right) \,.$$

Hasonló alapon azt találjuk, hogy a Weinstein-korlát hibája μ első hatványával arányos, míg a Temple-korlát és a bracketing függvény előnyösebb, μ^2 -tel arányos hibát mutat.

A bracketing függvény fent kidolgozott közelítésével kapcsolatban is felmerül a kérdés, hogy vajon megőrzi az eljárás a Rayleigh-hányadoshoz hasonlóan négyzetes hibafüggést. Természetes várakozás, hogy a (146) sor egymásra következő rendjeivel kapott becslés hibája μ egyre magasabb hatványával skáláz. Ebben az irányban folytatott vizsgálatainkból a dolgozat, a rövidség kedvéért, csak a végeredményt idézi, a levezetések a vonatkozó publikációban megtalálhatók[S24].

A PT-sor nulladik rendjéhez a $\langle\Phi|\hat{G}^{(0)}|\Phi\rangle$ mennyiség vizsgálata szükséges, ennek μ

függése

$$\langle \Phi | \hat{G}^{(0)} | \Phi \rangle = (E - \mathcal{E})^{-1} + \mathcal{O}(\mu^2) ,$$

amivel

$$f^{[0]} = \mathcal{E} + \langle \Phi | \hat{G}^{(0)} | \Phi \rangle^{-1} = E + \mathcal{O}(\mu^2)$$
(156)

adódik. A hiba négyzetes jellege tehát fennáll az $f^{[0]}$ -lal jelölt nulladik közelítésben. A sor magasabb tagjait először a 3.2.1. fejezetben bevezetett projekció nélkül vizsgáljuk. A következő taghoz $\langle \Phi | \hat{G}^{(0)} \hat{W} \hat{G}^{(0)} | \Phi \rangle$ szükséges, amely μ^2 -es függést mutat, ezzel arányos hibát generálva az

$$f^{[1]} = \mathcal{E} + \langle \Phi | \hat{G}^{(0)} - \hat{G}^{(0)} \hat{W} \hat{G}^{(0)} | \Phi \rangle^{-1} = E + \mathcal{O}(\mu^2)$$
(157)

az elsőrendű becslésben. A sor következő tagjáról kimutatható a

$$\langle \Phi | \hat{G}^{(0)} \hat{W} \hat{G}^{(0)} \hat{W} \hat{G}^{(0)} | \Phi \rangle \sim \mu^3$$
 (158)

viselkedés, ez a tag tehát μ^3 -bel arányos járulékot generál a másodrendű közelítés

$$f^{[2]} = \mathcal{E} + \langle \Phi | \hat{G}^0 - \hat{G}^0 \hat{W} \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \hat{W} \hat{G}^0 \hat{W} \hat{G}^0 | \Phi \rangle^{-1} = E + \mathcal{O}(\mu^2) , \quad (159)$$

hiba tagjában, ami μ vezető rendjében természetesen továbbra is második hatványon skáláz.

A Davidson-altérbe történő projekciós lépésről megmutatható, hogy nem befolyásolja a közelítő bracketing függvény hibájának μ -vel való skálázódását, így a fenti összefüggések projekció mellett is fennállnak[S24].

3.3. Numerikus illusztráció

Az illusztrációkban szereplő bracketing függvény közelítések munkaképlete

$$f^{[0]} = \mathcal{E} + \left(\boldsymbol{c}^T \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c}\right)^{-1}$$
(160)

nulladrendben. A másodrendig pontos közelítés

$$f^{[2]} = \mathcal{E} + \left(\boldsymbol{c}^T \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^T \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c}^{(1)} + \boldsymbol{c}^{(1)T} \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c}^{(1)} \right)^{-1}, \quad (161)$$

ahol a referencia függvényhez rendelt c vektor elsőrendű korrekciója

$$c^{(1)} = WG^{(0)}c = (HH^{(0)} - 1)c.$$
 (162)

A másodrendig pontos közelítés kifejezése a Davidson-altérbe való vetítést is alkalmazva

$$f_{OD}^{[2]} = \mathcal{E} + \left(\boldsymbol{c}^T \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^T \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c}_D^{(1)} + \boldsymbol{c}_D^{(1)T} \boldsymbol{G}^{(0)} \boldsymbol{c}_D^{(1)} \right)^{-1}, \quad (163)$$

ahol

$$\boldsymbol{c}_D^{(1)} = \left(\boldsymbol{H}\boldsymbol{O}_D\boldsymbol{H}^{(0)} - 1\right)\boldsymbol{c}, \qquad (164)$$

szerint állítjuk elő a $c_D^{(1)}$ első korrekciót. A bracketing függvény másodrendű kifejezései a korábban említetteken túl egy további közelítést tartalmaznak, $c^{(1)T}$ helyett $\left[\left(\boldsymbol{H}\boldsymbol{H}^{(0)T}-1\right)\boldsymbol{c}\right]^T$ kellene szerepeljen pl. (161)-ben, hiszen $\boldsymbol{H}^{(0)}$ nem szimmetrikus. Ez utóbbi közelítés a számítás költségének szempontjából indokolt, a 3.2.2. fejezetben elemzett skálázást nem befolyásolja és a módszer pontosságára gyakorolt hatása várhatóan elhanyagolható.

A (160), (161) és (163) közelítéseket a Davidson[241] nevével fémjelzett full CI algoritmus iterációs lépéseiben számítjuk. Az *n*-edik lépésben az *n* dimenziós Hamiltonmátrix legalsó sajátvektorát tekintjük, mint a Φ referencia függvényhez rendelt *c* vektort. Mivel a Hamilton-operátor (147) szerinti partíciója Φ -től függ, ez egyben azt jelenti, hogy az iteráció minden lépésében új partícióban számoljuk a bracketing függvény közelítéseket. A bracketing függvényben szereplő felső korlátot az iteráció kiindulási függvényével számított $\mathcal{E} = g^{1T} H g^1$ adja. Megmutatható, hogy ezzel az \mathcal{E} választással $f_{OD}^{[2]}$ divergens az iteráció első lépésében, ezért nem szerepelnek n = 1-re vonatkozó eredmények alább.

Az itt javasolt stratégia szerinti számítás a direkt CI algoritmusban két új szubrutin bevezetését igényli, az egyik $G^{(0)}$ hatását értékeli ki (148) szerint, a másik HO_D hatását számítja (154) szerint. Saját implementációnkat a Knowles és Handy által közreadott forráskódban[242] készítettük el és beépítettük az Olsen algoritmusát[120] alkalmazó, Rolik Zoltán (Budapest, 2007) készítette forráskódba is. Az alsó korlát számítására felkészített kód az eredetivel megegyező számú full CI hosszú vektor deklarációját igényli, a memória használat így lényegében nem növekszik. Az eredetihez képest megnövekedett számításidő-igény skalárszorzatok kiértékeléséből és diszk írás-olvasás (I/O) műveletből adódik. Ez $f^{[0]}$ számítása esetén 17 skalárszorzatot és 32 diszk írás vagy olvasási lépést takar (full CI hosszú vektorokkal gondolva), $f_{OD}^{[2]}$ számítása további 10+3n skalárszorzatba és 16 + 3n diszk I/O lépésbe kerül az iteráció *n*-edik lépésében. Mivel ez a gépidő-igény növekedés nem számottevő a Hamilton-mátrix hatásának kiértékelésével összevetve, az $f^{[0]}$ és $f_{OD}^{[2]}$ közelítéseket az adott lépésbeli legjobb felső korláttal érdemes összevetni. A bracketing függvény $f^{[2]}$ közelítésének számítása ugyanakkor igényel egy extra transzformációt a Hamilton-operátorral, ezért az *n*-edik lépésbeli $f^{[2]}$ -t az n+1-edik lépésbeli felső korláttal érdemes összehasonlítani.

A táblázatokban az energia becslések értéke helyett hiba becslések szerepelnek, az iteráció lépésszámának (n) függvényében. A hibák jóságát hasonlíthatjuk a Rayleighhányados valódi hibájához, melyet az adott bázisban egzakt, FCI eredménnyel számítunk. Tájékoztató jelleggel kerül feltüntetésre az energia csökkenés értéke az iteráció adott lépésében, ami ugyan nem hiba becslés, de az iteráció során adódik. Az nedik lépésbeli legjobb vektor és az egzakt megoldásvektor eltérésének normája a hibák 3.2.2. fejezetben levezetett skálázási tulajdonságának illusztrációját szolgálja. A bracketing függvény mellett a Weinstein-korláttal kapott hibabecsléseket is tartalmazzák a táblázatok. A Weinstein-korlát kézenfekvő módon számítható az algoritmusban előálló $\mathbf{r}(n) = (\mathbf{H} - E_U(n))\mathbf{c}$, ún. reziduális vektorból. Az algoritmus n-edik lépésében $E_{\text{Weinstein}} = E_U(n) - ||\mathbf{r}(n)||$.

A vízmolekula példáján, APSG kezdőfüggvénnyel indított iterációban kapott eredményeket foglal össze a 6. és a 7. táblázat, az előbbi egyensúlyi geometriánál, az utóbbi a két OH kötés hosszát az egyensúlyi négyszeresére nyújtva. A Weinsteinkorláttal kapott hiba nagyságrendileg az utolsó oszlopban feltüntetett hullámfüggvény hibával arányos, a 3.2.2. fejezettel összhangban. A Weinstein-korlát túl lazának bizonyul, az első oszlopban gyűjtött energia csökkenés adatok is közelebb esnek az utolsó előtti oszlopban feltüntetett valódi hibához, mint a 3. oszlopbeli értékek. A valódi hiba (7. oszlop), és a bracketing függvény közelítésekkel kapott hiba becslések (4.-6. oszlop) az utolsó oszloppal összevetve durván tükrözik a 3.2.2. fejezetben levezetett μ^2 -es függést.

A bracketing függvény közelítésekkel kapott alsó korlátokat tekintve $f^{[0]}$ igen pontosnak bizonyul, az ezzel becsült hiba a valódi hibával legtöbbször összemérhető. Sok esetben sérül ugyanakkor az alsó korlát tulajdonság, a 6. táblázatban nyolc, míg a 7. táblázatban három ilyen példát látunk. A bracketing függvény másodrendig pontos, $f_{OD}^{[2]}$ jelű közelítése nagyobb hibát jelez $f^{[0]}$ -nál, a valódi hibánál durván kétszer-hatszor nagyobb az érték, esettől függően. Ugyanakkor az alsó korlát tulajdonság sérülése ritkább $f_{OD}^{[2]}$ esetén, $f^{[0]}$ -lal összevetve. A 7. táblázatban látható két ilyen példa $f_{OD}^{[2]}$ alsó korlát sértésére, mindkét esetben a Rayleigh-hányadost is felülről becsli $f_{OD}^{[2]}$. A feltűnően rossz 6. táblázat. Energia hibák a vízmolekula példáján atomi egységben, 6-31G* bázisban, egyensúlyi geometriánál ($R_e = 0.947 \text{ Å}$, \measuredangle (HOH)= 105.5°). Az iteráció kezdőfüggvénye APSG, az OH kötésekhez rendelt geminál alterek kétdimenziósak. Az iterációs lépések száma n, az adott lépésben érvényes legjobb közelítő vektorral számított Rayleigh-hányados jele $E_U(n)$. A közelítő alsó korlátok (160), (161) és (163) szerint kerülnek számításra. Csillag az alsó korlát tulajdonság sérülését jelzi. Az egzakt megoldás ismeretében számított valódi hibát a Rayleigh-hányadosra vonatkozóan a 7. oszlop mutatja, a 8. oszlop a hullámfüggvény hibáját számszerűsíti.

n	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$ \varphi(n)$
_	$-E_U(n-1)$	$-E_{\text{Weinstein}}$	$-f^{[0]}$	$-f_{OD}^{[2]}$	$-f^{[2]}$	$-E_{\text{full CI}}$	$-\psi_{\mathrm{full CI}} $
2	-1.42e-01	2.93e-01	1.89e-02	3.72e-02	1.97e-02	1.52e-02	6.24e-02
3	-1.36e-02	9.34e-02	1.65e-03	3.19e-03	1.82e-03	1.54e-03	2.15e-02
4	-1.36e-03	3.00e-02	1.72e-04*	3.42e-04	2.00e-04	1.76e-04	8.46e-03
5	-1.49e-04	1.10e-02	2.43e-05*	4.92e-05	3.03e-05	2.72e-05	3.88e-03
6	-2.18e-05	4.58e-03	4.42e-06*	9.23e-06	5.88e-06	5.35e-06	1.89e-03
7	-4.20e-06	2.18e-03	9.89e-07*	2.23e-06	1.30e-06	1.15e-06	8.97e-04
8	-9.26e-07	1.04e-03	2.08e-07*	4.52e-07	2.68e-07	2.28e-07	4.03e-04
9	-1.82e-07	4.48e-04	3.9e-08*	8.5e-08	5.2e-08	4.6e-08	2.06e-04
10	-3.5e-08	2.00e-04	8.e-09*	1.9e-08	1.1e-08	1.1e-08	1.20e-04
11	-8e-09	1.04e-04	2e-09*	5e-09	3e-09	3e-09	6.85e-05
12	-2e-09	5.84e-05	1e-09	2e-09	1e-09	1e-09	3.45e-05

közelítés vélhetően a hullámfüggvényben mutatkozó, nagymértékű hiba következménye. (Érdemes megfigyelni, hogy $f_{OD}^{[2]}$ alsó korlát sértése a 7. táblázatban a 7. oszlop nélkül is nyilvánvaló, míg $f^{[0]}$ alsó korlát sértése rejtve maradna az egzakt energia ismerete nélkül a 6. táblázatbeli esetekben.) A Davidson-projekciótól mentes $f^{[2]}$ közelítés a legtöbb esetben picivel jobb, míg a 7. táblázatban, n = 2,3 esetén sokkal jobb becslést ad, mint $f_{OD}^{[2]}$. Ezt a közelítést ugyanakkor a rákövetkező sor 7. oszlopbeli hibájával kell összevetni, számítási költsége u.i. a Hamilton-operátorral végzett extra transzformáció miatt ezzel összemérhető. Így tekintve az $f^{[2]}$ adta becslésre, a felsőnél jellemzően egy nagyságrenddel rosszabb alsó korlát adódik. A számításigényt is figyelembe véve $f_{OD}^{[2]}$ -nél.

n	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$E_U(n)$	$ \varphi(n)$
	$-E_U(n-1)$	$-E_{\text{Weinstein}}$	$-f^{[0]}$	$-f_{OD}^{[2]}$	$-f^{[2]}$	$-E_{\text{full CI}}$	$-\psi_{\mathrm{full} \mathrm{CI}} $
2	-1.20e-01	1.84e-01	1.79e-02*	-3.06e-01*	2.11e-01	2.01e-02	4.36e-01
3	-8.14e-03	7.87e-02	1.80e-02	-1.65e-01*	3.01e-01	1.20e-02	3.81e-01
4	-5.95e-03	1.23e-01	5.39e-03*	4.49e-02	1.98e-02	6.02e-03	2.15e-01
5	-4.27e-03	7.85e-02	3.98e-03	5.53e-02	6.20e-02	1.75e-03	6.91e-02
6	-1.24e-03	4.71e-02	6.38e-04	2.42e-03	1.44e-03	5.04e-04	2.51e-02
7	-4.09e-04	2.05e-02	9.85e-05	2.44e-04	2.67e-04	9.48e-05	8.03e-03
8	-8.41e-05	7.30e-03	1.39e-05	3.44e-05	4.33e-05	1.06e-05	2.39e-03
9	-7.25e-06	3.90e-03	5.67e-06	2.02e-05	2.65e-05	3.38e-06	1.34e-03
10	-2.91e-06	1.52e-03	4.74e-07	1.25e-06	7.61e-07	4.61e-07	4.85e-04
11	-4.11e-07	5.16e-04	6.0e-08	1.39e-07	9.7e-08	5.0e-08	1.57e-04
12	-4.2e-08	1.92e-04	9e-09	4.1e-08	3.7e-08	8e-09	8.05e-05
13	-7e-09	6.64e-05	1e-09	6e-09	4e-09	1e-09	3.86e-05

7. táblázat. Mint a 6. táblázat, $4R_e = 3.789 \text{ Å OH kötéshosszal, mindkét kötésre.}$



9. ábra. Az NH₃ molekula inverziós gátja 6-311G* bázisban, frozen core közelítés mellett. A geometria mindkét pontban SCF szinten optimált. Az iteráció kezdővektora a HF determináns. Az iteráció adott lépésében érvényes legjobb vektorral számított Rayleigh-hányados jele E_U . A közelítő alsó korlátok (160) és (163) szerint kerülnek számításra. Függőleges piros vonal az E_U és $f_{OD}^{[2]}$ értékeiből a barrierre kapható hibát mutatja (legalább $f_{OD}^{[2]}(planáris)-E_U(piramis), legfeljebb <math>E_U(planáris)-f_{OD}^{[2]}(piramis))$.

Az energiaszintek hibájánál érdekesebb az energia különbségek hibája, ami különbségképzéssel származtatható az energiaszintek alsó és felső becsléseiből. Ilyen példát jelent a 9. ábra, amely az ammónia molekula különböző közelítésekkel kapott inverziós gátját mutatja. A legpontosabb gátat $f^{[0]}$ adja ezen a példán, $f_{OD}^{[2]}$ és E_U hasonló kvalitásúnak mutatkozik az iteráció második lépésében. A gát E_U és $f_{OD}^{[2]}$ segítségével generált, becsült hibáját a függőleges piros vonal mutatja. A gát becsült hibája láthatóan túl laza n = 2-nél. Érdemes ezen a ponton megjegyezni, hogy az egyedi szintek hibájából generálva a különbség hibáját, a hibák hibái összeadódnak. A becslések szoros volta ilyen esetben kulcsfontosságú. A 9. ábra tanúsága szerint az iteráció előrehaladtával határozottan javul a gát hibájának becslése, a negyedik lépésben $81.2 < \Delta E < 81.9$ az ötödik lépésben $81.5 < \Delta E < 81.6$ az adatokat m E_h -ban értve. Az E_U (planáris) $-E_U$ (piramidális) energia barrier hibája ugyanezekben a lépésekben 0.1 m E_h nagyságrendű.

4. Spin komponens skálázás mint Feenberg-skálázás

A Grimme által javasolt spin komponens skálázás egy elméleti megalapozását mutatja be a fejezet. Ezt követi a spin komponens skálázás MR általánosítására kínálkozó lehetőségek áttekintése a 2. fejezetben bevezetett MCPT keretein belül.

Ez a fejezet a partíció témakörével foglalkozik a PT-ben. Ezen belül egy konkrét gondolatot, a Grimme által javasolt spin komponens skálázást veszi nagyító alá. Az 1.4.1. fejezetben láttuk, hogy az SCS-MP2 heurisztikus módon, elméleti alátámasztás nélkül került bevezetésre. Az itt következőkben a spin komponens skálázás és az 1.4.3. fejezetben tárgyalt Feenberg-skálázás közötti kapcsolat kerül kidolgozásra. A Feenberg-skálázás lehetőséget kínál a spin komponens skálázás elméleti megalapozására[S25]. Ehhez első lépésként a Feenberg-skálázás kiterjesztendő két paraméter esetére. Ezután következik a kétparaméteres Feenberg-skálázás alkalmazása az MP partícióból kiindulva. A Feenberg-kondícióval meghatározott, rendszerfüggő skálaparaméterek a Grimme által kapott, univerzális paraméterekkel kerülnek összevetésre.

Az SCS-MP2 módszer, akár eredeti megfogalmazásában akár Feenberg-skálázás alapon bevezetve, HF referencia függvényhez kötött. Nem várható jó eredmény olyan szituációkban, ahol a sztatikus korreláció szerepe jelentős, az egydetermináns leírás kvalitatíve sem kielégítő. A sztatikus korreláció helyes kezelése céljából számos MR PT módszer került kidolgozásra, melyekről az 1.4.4. fejezetben esett szó. Tekintve az SCS-MP2 sikerét HF referencia függvény esetén, kézenfekvő a kérdés, hogy vajon átültethető a spin komponens skálázás az MR PT metodológiába. A fejezet második része a kiterjesztett Feenberg-skálázás alkalmazásának lehetőségeit vizsgálja MR szinten. A vonatkozó publikációból[S26] a dolgozat a 2.2. fejezetben bevezetett uMCPT keretein belül tett meggondolásokat részletezi.

A Feenberg-skálázás kiterjesztéséhez kiindulunk a (62) partícióból és felírjuk a skálázott nulladrendű operátort, a (60) képletet spektrális formában

$$\hat{H}^{(0)\prime} = \sum_{K} \frac{E_{K}^{(0)}}{1-\mu} |\Phi_{K}\rangle \langle \Phi_{K}|.$$
(165)

A következő lépésben átírjuk $\hat{H}^{(0)'}$ -t egy ekvivalens alakra, melyben a kiindulási alapállapotú energia szerepel az alapállapotú sajátprojektorral szorozva

$$H^{(0)\prime} = E_0^{(0)} \frac{\mu}{1-\mu} + E_0^{(0)} |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| + \sum_{K \neq 0} \left(E_K^{(0)} \frac{1}{1-\mu} - E_0^{(0)} \frac{\mu}{1-\mu} \right) |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K|.$$
(166)

A konstans tagot a (166) kifejezésből elhagyva a

$$\hat{H}^{(0)''} = E_0^{(0)} |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| + \sum_{K \neq 0} E_K^{(0)''} |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K|$$
(167)

operátort kapjuk. A (167)-ben szereplő Φ_K gerjesztett állapot $E_K^{(0)''}$ módosított és $E_K^{(0)}$ eredeti energiája között az

$$E_K^{(0)\prime\prime} = E_K^{(0)} \frac{1}{1-\mu} - E_0^{(0)} \frac{\mu}{1-\mu}$$
(168)

kapcsolat írható fel. A PT szempontjából a (166) és (167) nulladrendű operátorok lényegében egyezők.¹⁷ A kettő közti különbséget a (166) jobb oldalán álló első, konstans tag jelenti. Ez a nullad- és elsőrendű energia értékét ugyan befolyásolja, de ezek összegét nem érinti. Másodrendtől kezdve az energia korrekciók megegyezők a (166) és (167) nulladrendű operátorokkal dolgozva.

A teljes operátor (165) skálázott kifejezésével szemben a (167) alak előnye, hogy lehetőséget teremt a Feenberg-skálázás kiterjesztésére több paraméter esetére, úgy hogy az egyes gerjesztett állapotokhoz vagy ezek egy csoportjához külön paramétert rendelünk.

4.1. HF alapú eset

Az SCS-MP2 energia (52) kifejezését tekintve látható, hogy a kétszeresen gerjesztett determinánsok két csoportba rendezve szerepelnek. A rövidség kedvéért bevezetjük a (47) képlettel adott, kétszer gerjesztett determinánsokra a

$$|T_K\rangle = |K(\sigma, \sigma)\rangle$$

jelölést parallel spinű esetben, és a

$$|S_K\rangle = |K(\sigma, \overline{\sigma})\rangle$$

jelölést alkalmazzuk antiparallel spinű gerjesztés esetén. A σ -val ellentett spinű függvényt jelöli $\overline{\sigma}$. A gerjesztésben érintett pályák indexétől függetlenül p_T ill. p_S szorozza az első ill. második csoport járulékát az (52) másodrendű energiában. Tekintve a Feenberg-skálázott másodrend (63) alakját, p_T -t ill. p_S -et (1- μ)-vel azonosítjuk a skálázott nulladrendű energia (168) kifejezésében. A spin komponens skálázás mögött rejlő

 17 Értelemszerűen $\hat{H}^{(0)\prime\prime}$ -höz $\hat{W}^{\prime\prime}=\hat{H}-\hat{H}^{(0)\prime\prime}$ perturbációs operátor tartozik.

nulladrendű operátor spektrális alakja ennek megfelelően

$$H_{\text{SCS-MP}}^{(0)} = E_{\text{HF}}^{(0)} |\text{HF}\rangle \langle \text{HF}| + \sum_{K} \sum_{\sigma} \left(E_{T_{K}}^{(0)''} |T_{K}\rangle \langle T_{K}| + E_{S_{K}}^{(0)''} |S_{K}\rangle \langle S_{K}| \right)$$

+
$$\sum_{L}^{1 \times ,3 \times ,... \text{gerj.}} E_{L}^{(0)} |L\rangle \langle L| , \qquad (169)$$

ahol

$$E_{X_K}^{(0)\prime\prime} = E_K^{(0)} \frac{1}{p_X} + E_{\rm HF}^{(0)} \frac{p_X - 1}{p_X} , \quad X = S, T .$$
(170)

Könnyen látható (170) alapján, hogy a skálázott gerjesztési energiák kapcsolata az eredetivel, a várakozásnak megfelelően

$$\Delta_{X_K}'' = \Delta_K / p_X , \quad X = S, T .$$
(171)

A paraméterek meghatározására a

$$\frac{\partial \left(E_{\text{SCS-MP}}^{(2)} + E_{\text{SCS-MP}}^{(3)} \right)}{\partial p_X} = 0, \quad X = S, T$$
(172)

Feenberg-kondíciót alkalmazzuk. A másod- és harmadrendű skálázott energia összege a skálaparamétereket megjelenítve

$$E_{\text{SCS-MP}}^{(2)} + E_{\text{SCS-MP}}^{(3)} = p_T^2 A_{TT} - 2p_T B_T + p_S^2 A_{SS} - 2p_S B_S + 2p_T p_S A_{ST} , \quad (173)$$

ahol B_S a másodrendű energia antiparallel spinű komponense (előjeltől eltekintve)

$$B_S = \sum_{K}^{2 \times \text{gerj.}} \sum_{\sigma} \frac{|\langle \text{HF} | \hat{H} | S_K \rangle|^2}{\Delta_K},$$

és B_T az ezzel analóg parallel spin komponens. Hasonlóképp A_{SS} a harmadrendű energia tisztán antiparallel spin komponense, A_{TT} a tisztán parallel spin komponens, míg A_{ST} a vegyes tag. Az A_{SS} kifejezése

$$A_{SS} = \sum_{KL}^{2 \times \text{gerj.}} \sum_{\sigma,\sigma'} \frac{\langle \text{HF} | \hat{H} | K(\sigma,\overline{\sigma}) \rangle \left(\langle K(\sigma,\overline{\sigma}) | \hat{H} | L(\sigma',\overline{\sigma'}) \rangle - \delta_{KL} E_{\text{HF}} \right) \langle L(\sigma',\overline{\sigma'}) | \hat{H} | \text{HF} \rangle}{\Delta_K \Delta_L}$$

,

 A_{TT} és A_{ST} a fentivel analóg alakot mutat, képletük az eredeti publikációban

megtalálható[S25]. A (172) stacionaritási feltétel a

$$\begin{pmatrix} A_{TT} & A_{ST} \\ A_{ST} & A_{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_T \\ p_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_T \\ B_S \end{pmatrix}$$

lineáris egyenletrendszerre vezet. Az ennek megoldásaként kapott p_S és p_T paramétert a skálázott harmadrendű energia képletébe helyettesítve

$$E_{\text{SCS-MP}}^{(3)} = 0 \tag{174}$$

adódik, hasonlóan az egyparaméteres Feenberg-skálázáshoz[109] és hasonlóan az 1.4.2. fejezetben tárgyalt optimált partícióhoz[S5]. A fenti (174) összefüggés különösen érdekes annak fényében, hogy Grimme a skálázott másodrend kidolgozása után bevezetett egy skálafaktort a harmadrendű energiához is, az

$$E_{\rm Grimme}^{(3)} = p_3 E_{\rm MP}^{(3)} \tag{175}$$

képlettel kifejezve. Több mint 30 reakcióenergia számítás eredményére legkisebb négyzetes elven illesztve $p_3 = 0.25$ javaslat született a paraméter értékére[243]. Első megközelítésben ez nem tűnik konzisztensnek a Feenberg-skálázás gondolatkörével, mivel az utóbbiban a harmadrendű energia nem tartalmazhat új paramétert a másodrendhez képest, hiszen $E^{(3)}$ nem tartalmazza olyan gerjesztések járulékait, amelyek $E^{(2)}$ -ben ne szerepelnének. Ugyanakkor a (172) következményeképp $E^{(3)}_{SCS-MP}$ szükségszerűen nulla, a p_3 -mal jelölt paraméter értéke a Feenberg-skálázás gondolatkörében tehát nulla. Bár a legkisebb négyzetes elven kapott p_3 paraméter nem nulla, az eredeti érték negyedére zsugorodott[243], ami a Feenberg kép alapján várt irányba történt elmozdulás.

4.1.1. Numerikus illusztráció

A skálázás numerikus illusztrációját szolgálja a 8. táblázat, ahol az MP másodrend hibáját (FCI-hez ill. CCSD(T)-hez mérve) fokozatosan egyre több paramétert alkalmazó repartíció másodrendjének hibájával vetjük össze. Ezek az egyparaméteres Feenbergskálázás (FE2), kétparaméteres Feenberg-skálázás Grimme (SCS-GR2) ill. Feenberg (SCS-FE2) szerint meghatározott paraméterekkel, végül a kétszeres gerjesztések számának megfelelő számú level shift paramétert alkalmazó optimált partíció. Az 1.4.2. fejezetben említettek szerint az utóbbi módszer HF determinánsból kiindulva az 8. táblázat. Másodrendű PT energiák hibája, (E – E_{referencia}) mE_h-ban. A referenciát FCI^(a) vagy CCSD(T)^(b) jelenti. A PT eljárások rövidítésének feloldását a vonatkozó diszkusszió tartalmazza. A geometriát jellemző paraméterek R = 0.742 Å a H₂ molekulára, R = 1.128 Å a CO molekulára, ∠(OOO)= 118.4° az O₃ molekulára és R_{CH} = 1.090 Å a CH₄ molekulára. Az alkalmazott bázisok standard Pople-bázis, Dunning polarizált vegyérték tripla-ζ[244] bázis (pVTZ) és korreláció konzisztens vegyérték tripla-ζ (cc-pVTZ)[245] bázis. A VTZ bázis polarizációs függvényei a HONDO 7 könyvtárból valók[246] (H: 1.0; C: 0.72; O: 1.28).

rendszer/bázis	MP2	FE2	SCS-GR2	SCS-FE2	LCCD
H ₂ molekula					
$STO-3G^{(a)}$	7.43	-0.27	4.79	-0.27	-0.27
$cc-pVTZ^{(a)}$	7.69	0.89	1.33	0.89	-0.59
cc - $pV5Z^{(a)}$	6.98	1.26	0.25	1.26	-0.62
CH ₄ molekula					
$pVTZ^{(b)}$	26.57	5.38	17.76	4.58	0.72
$cc-pVTZ^{(b)}$	27.27	6.63	17.56	6.08	1.23
CO molekula					
$pVTZ^{(b)}$	19.23	23.05	23.87	20.30	10.13
$cc-pVTZ^{(b)}$	20.54	23.89	26.09	21.57	10.34
O ₃ molekula					
$pVTZ^{(b)}$	12.19	54.29	31.66	47.67	20.45
cc - $pVTZ^{(b)}$	14.76	57.68	37.44	51.74	21.68

LCCD eljárásra vezet. A táblázatba foglalt négy rendszer négy eltérő viselkedés típust példáz. Kivételes a H_2 molekula, mint kételektron rendszer, mivel itt nincs parallel spin komponens. Ez az oka, hogy a FE2 oszlop megegyezik SCS-FE2-vel. A H_2 molekulára kapott MP2 hibáját a skálázások sikeresen csökkentik. Látványos az SCS-GR2 eredmény javulása a bázis növekedésével, ami érthető hiszen Grimme paramétereinek meghatározása polarizált quadruple- ζ bázisban történt. A metán molekula a jól viselkedő több elektronos rendszereket példázza, ahol a spin komponens skálázás határozottan javít, ebben az esetben mintegy felezi a hibát. A Feenberg paraméterekkel kapott skálázások valamivel sikeresebbek SCS-GR2-nél, ez megintcsak érthető, hiszen a skálaparaméterek a rendszerre optimáltak. Az LCCD, mint sokparaméteres repartíció tovább javítja a képet, hibája az MP2 hibájának durván tizede. A várakozástól eltérő eredményekre példa a CO és az O₃ molekula. A CO esetében csak az LCCD hoz érdemi javulást az MP2 hibájával összevetve, de a tízes fakor helyett csak kettes faktor a nyereség.

	FE2	SCS-FE2	
rendszer/bázis	$1-\mu$	p_S	p_T
H ₂ molekula			
STO-3G	1.58385	1.58385	-
cc-pVTZ	1.21385	1.21385	-
cc-pV5Z	1.17003	1.17003	-
CH ₄ molekula			
pVTZ	1.11435	1.15488	0.94893
cc-pVTZ	1.09429	1.12457	0.97002
CO molekula			
pVTZ	0.98877	1.06073	0.80162
cc-pVTZ	0.99131	1.05141	0.83279
O ₃ molekula			
pVTZ	0.94145	1.02369	0.74495
cc-pVTZ	0.94789	1.01812	0.77809

9. táblázat. Feenberg-kondíció alapján meghatározott skálaparaméterek az egy- és kétparaméteres esetben. A vizsgált molekulák geometria és bázis tekintetében a 8. táblázattal megegyezők. Összehasonlításképp: Grimme empirikusan meghatározott paraméter értékei $p_S = 1.2$ és $p_T = 1/3$.

Az egy- és kétparaméteres skálázások sokat nem rontanak, de nem is javítanak az MP2 hibán. Az O₃ esetében LCCD sem javít, míg az egy- és kétparaméteres skálázások mintegy kettes faktor romlást hoznak. Az utóbbi viselkedés gyökere minden bizonnyal a rendszer szinglet biradikális karaktere[247], amely RHF szinten nem modellezhető. Az MP3 hibák (CCSD(T)-től vett eltérés) értéke mintegy négyszerese az MP2 hibáknak, 56.91 mE_h pVTZ bázisban és 60.04 mE_h cc-pVTZ bázisban, ami az MP sor rossz konvergenciáját valószínűsíti az O₃ rendszerre.

Feenberg (172) kritériuma alapján optimált paramétereket gyűjti a 9. táblázat az előbbiekben látott négy molekulára. A Grimme javasolta trend tükröződik a táblázatban, amennyiben, $p_S > 1$ és $p_T < 1$. A paraméterek értékét tekintve p_S jó egyezést mutat a Grimme által meghatározott 1.2 értékkel a H₂ és a metán molekula esetén (az előbbi esetben kellően nagy bázisban). A CO és az O₃ molekula kilóg a sorból, amennyiben a Feenberg-optimált p_S paraméter csak picivel nagyobb 1-nél. A Feenbergkritérium alapján kapott p_T érték kevésbé jól egyezik a Grimme javasolta 1/3 értékkel. Az eredeti publikációban[S25] közölt néhány példára átlagolva durván két és félszerese p_T értéke az 1/3-nak, amit Grimme javasolt. A p_T eltérését nem érdemes túlhangsúlyozni, mivel Grimme jóval több rendszerre végzett legkisebb négyzetes illesztést, mint ahány molekula az [S25] publikációban számításra került. Emellett Grimme illesztése energia különbségeken alapul, míg a Feenberg-kritérium egy szerkezethez rendelt teljes energiával dolgozik. Sokkal inkább érdemes kiemelni a megközelítés eltérő vonásai ellenére kirajzolódó kvalitatív hasonlóságot a Grimme és a kétparaméteres Feenberg-skálázás tekintetében.

A 9. táblázat tanúsága szerint az egy paraméterrel dolgozó Feenberg eljárás optimális paraméterei határozottan szélesebb skálán mozognak, mint a Feenberg-optimált p_S és p_T . Ennek alapján több sikerrel kecsegtet a rendszerfüggetlen SCS paraméterek meghatározása a rendszerfüggetlen egyetlen paraméter kereséséhez képest. Érdekes megfigyelni ugyanakkor, hogy a kétparaméteres Feenberg-skálázás, SCS-FE2 hibája a 8. táblázatban csak picit jobb és jellemzően ugyanolyan nagyságrendű, mint az egyparaméteres skálázás, FE2 eredménye.

4.2. Multireferencia eset

A spin komponens skálázás alapgondolatának MR általánosítása nehézségekbe ütközik, mivel a gerjesztett determinánsok Grimme-féle besorolása egyetlen referencia determinánst feltételez és az abból kiindulva kapott kétszeres gerjesztésekre szorítkozik. Az MR elméletben a gerjesztés szintjének és típusának besorolása nem egyértelmű, hiszen a referencia függvény, és a PT kidolgozásához szükséges gerjesztett függvények is jellemzően több determináns lineáris kombinációjaként adódnak. Az SCS technika MR kiterjesztésének első vizsgálata az IC gerjesztett állapotokat alkalmazó MRMP formalizmus keretein belül történt, Robinson és McDouall nevéhez fűződik[248]. Esetükben a másodkvantált gerjesztő operátor alakja szabta meg a gerjesztett állapot típusát. Csak azokat az állapotokat sorolták típusokba, amelyek kategorizálása egyértelmű. A nem egyértelmű eseteket (kizárólag aktív pályákat érintő és ún. "spectator" gerjesztések) nem skálázták. Kérdéses a skálafaktorok értéke is az MR elméletben. Robinson és McDouall az NHTBH38/04 reakció adatbázisból[249] választott kilenc reakció 15 gátmagasságának értékére végzett optimálást legkisebb négyzetes elven. Nyilvánvaló, hogy MR esetben a paraméterek illesztésen alapuló meghatározása az eredetinél nehezebb feladat, mivel az illesztés alapjául nem csupán egyensúlyi szerkezetű molekulák szolgálnak, a referencia rendszerek geometriája és elektronszerkezete változatosabb lehet.

A mi megközelítésünk az előző fejezetben, több komponens esetére általánosított Feenberg-skálázáson alapul. A skálaparaméterek meghatározása a megközelítés inherens része. Nincs szükség referencia rendszerek válogatására és paraméterbecslésre, szükség van ugyanakkor a harmadrendű energia előállítására. Ez elkerülhetetlen költségnövekedés az univerzális paraméterekkel pusztán másodrendre szorítkozó eljáráshoz képest. Míg az MR kiterjesztés vizsgálatát egyszerűsíti, hogy a Feenberg paraméterek egyértelműek és a rendszerre optimáltak, a gyakorlat szempontjából a rendszerfüggetlen paraméterek meghatározásának volna jelentősége. Ez utóbbiak a számítás költsége mellett a méretkonzisztencia szempontjából is előnyösebbek. Egy eredetileg méretkonzisztens elméletből kiindulva, univerzális skálaparaméterek bevezetésével nem sérül a nem kölcsönható rendszerekre vonatkozó energia additivitás. Ugyanez nem mondható el a Feenberg-skálázott másodrendű energia kifejezésről[S7].

Az MR PT módszerek közül a 2. fejezetben bevezetett uMCPT eljárást tárgyalja a dolgozat. Az MCPT módszercsalád több jellemzője előnyösnek bizonyul az SCS általánosítása szempontjából. A gerjesztett függvények kategorizálását segíti, hogy ezek az MCPT formalizmusban determinánsok illetve determinánsból kiindulva állnak elő. Rendelkezésünkre áll ezen kívül egy pivot determináns, amely egyéb szempontból is kitüntetett, így kézenfekvő kiindulópont a gerjesztés típus meghatározására. Az SCS elmélet átfogalmazására ezzel együtt szükség van, mivel a gerjesztett determinánsok általában nem szorítkoznak a pivothoz képest kétszeresen gerjesztett altérre. Egyszeres gerjesztések is adnak hozzájárulást a másodrendű energiához, míg négyszeres gerjesztésekig bezárólag kapunk járulékot a harmadrendű energiához például az uMCPT formalizmusban. Az MR esetben újonnan megjelenő gerjesztések kategorizálására több séma is elképzelhető. Az itt tárgyalt példában a pivothoz mért gerjesztési szint szerint kategorizáljuk a kétszeres gerjesztési szinttől eltérő determinánsokat. A kétszeres gerjesztések tekintetében megőrizzük a Grimme által javasolt parallel spinű (T) és antiparallel spinű (S) besorolást. Az egyszeres gerjesztések betűjele R, a kétszeresnél magasabb gerjesztésekre U betűvel utalunk.

Mind a gerjesztések kategorizálása, mind az MCPT változatok tekintetében több lehetőséget vizsgáltunk. A dolgozat a téma bemutatását szolgáló, egyetlen változatot részletez. Bővebb metodológiai elemzés és numerikus feltérképezés az eredeti publikációban található[S26].

A skálaparamétereket az SCS-MP2 analógiájára vezetjük be az uMCPT nulladrendű Hamilton-operátor (104) kifejezésében

$$\hat{H}^{(0)}(\boldsymbol{p}) = E^{(0)} |\Phi\rangle \langle \widetilde{\Phi} | + \sum_{\mu=1}^{g} \sum_{K \in \mu} E_K(p_\mu) |K\rangle \langle \widetilde{K} |.$$

A fenti képletben μ utal a gerjesztési kategóriára, g a kategóriák száma és a paramétereket a $p(p_1, \ldots, p_g)$ vektorba foglaltuk. A módosított nulladrendű energiaszintek kifejezése (170)-nel analóg

$$E_K^{(0)}(p_\mu) = E_K^{(0)} \frac{1}{p_\mu} + E^{(0)} \frac{p_\mu - 1}{p_\mu} .$$
(176)

Az új partícióban a PT energia korrekciók

$$E^{(2)}(\boldsymbol{p}) = -\sum_{\mu=1}^{g} B_{\mu} p_{\mu} , \qquad (177)$$

$$E^{(3)}(\boldsymbol{p}) = \sum_{\mu,\nu=1}^{g} p_{\mu} A_{\mu\nu} p_{\nu} - \sum_{\mu=1}^{g} B_{\mu} p_{\mu}$$
(178)

alakot öltenek, ahol a B vektor elemeit a skálázatlan másodrend tagjai adják

$$B_{\mu} = \sum_{K \in \mu} \frac{\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | K \rangle \langle \widetilde{K} | \hat{H} | \Phi \rangle}{\Delta_K} , \qquad (179)$$

az A mátrix elemei a skálázatlan harmadrend tagjaiból épülnek

$$A_{\mu\nu} = \sum_{K\in\mu} \sum_{L\in\nu} \frac{\langle \widetilde{\Phi} | \hat{H} | K \rangle \langle \widetilde{K} | \hat{H} - \delta_{KL} E^{(0)} | L \rangle \langle \widetilde{L} | \hat{H} | \Phi \rangle}{\Delta_K \Delta_L} ,$$

a K szint skálázatlan gerjesztési energiáját pedig Δ_K jelöli.

A *p* paraméter vektorra a

$$\frac{\partial \left(E^{(2)}(\boldsymbol{p}) + E^{(3)}(\boldsymbol{p}) \right)}{\partial \boldsymbol{p}} = 0$$
(180)

feltételt rójuk ki, ami az

$$\alpha p = B \tag{181}$$

egyenletre vezet, ahol

$$\alpha_{\mu\nu} = \frac{A_{\mu\nu} + A_{\nu\mu}}{2} \, .$$

A p paraméter vektort (181)-ből kifejezve és a (177) ill. (178) képletekbe helyettesítve
kapjuk az

$$E_{\text{uMCPT, skálázott}}^{(2)} = -\boldsymbol{B}^T \boldsymbol{\alpha}^{-1} \boldsymbol{B} , \qquad (182)$$

és

$$E_{\text{uMCPT, skálázott}}^{(3)} = \boldsymbol{B}^{T} \boldsymbol{\alpha}^{-1} \left(\boldsymbol{A} - \boldsymbol{\alpha} \right) \boldsymbol{\alpha}^{-1} \boldsymbol{B}$$
(183)

skálázott energia korrekciókat. A harmadrendű energia (183) kifejezését átírva

$$E_{\text{uMCPT, skálázott}}^{(3)} = \boldsymbol{p}^T (\boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{p} - \boldsymbol{B})$$

szerint, azonnal megállapítható, hogy értéke nulla, hiszen a (181) Feenberg-kondíció nyomán a jobb oldali zárójeles kifejezés nulla. Említésre érdemes, hogy a skálázott harmadrend csak abban az esetben tűnik el, amennyiben a p vektor összes komponensét a (180) Feenberg-kondícióból határozzuk meg. Egy csoportot kihagyva a skálázásból, (180) helyett a $p_{\mu} = 1$ választással élünk, a skálázott harmadrend nullától különböző lehet.

4.2.1. Numerikus illusztráció

A skálázás hatásának bemutatására a HCN \rightarrow HNC izomerizációs reakció energetikája szolgál példaként. A reaktáns, termék és átmeneti állapot (transition state, TS) geometriája a Truhlar adatbázisnak megfelelő[249]. A reakció oda- és visszafele lejátszódásának gátját és a teljes energiák hibáját a 10. táblázat gyűjti. Az RHF módszer mindhárom geometriánál elfogadható közelítést ad, ezért a táblázat az MP és SCS-MP eredményeket is tartalmazza. Az MR számítás CAS(10,9) referencia függvényre épül.

A skálázási stratégiákat az egyes kategóriák betűjele azonosítja. A betűszavakban az kategóriák egybeírva szerepelnek, alulvonás választja el a külön kezelt kategóriák betűjelét. Amennyiben egy kategória betűje nincs feltüntetve, a megfelelő paraméter értéke 1. Például S_T jelöli a kétparaméteres skálázást, Grimme kategóriáival, miközben a többi gerjesztés skálázatlan. Az S_TRU jelölés szintén kétparaméteres skálázást takar, de itt egy paraméter tartozik az antiparallel spinű gerjesztésekhez, egy másik az összes többihez, összevonva a parallel spinű kétszeres (T), az egyszeres (R) és a háromszoros ill. magasabb (U) gerjesztést képviselő determinánsokat.

A teljes energiák közelítését vizsgálva a 10. táblázat alapján, látható, hogy MP szinten a harmadrend hibája mindhárom geometriánál nagyobb a másodrendnél. Az MP3 (MP2-

höz mért) nagy hibájára vezethető vissza a Feenberg-skálázott MP alapú eredmények sikertelensége. Sem egy- sem kétparaméteres Feenberg-skálázással nem kapunk az MP2nél jobb eredményeket HF referencia esetén. Nem hoz javulást az MP tagok Grimme paraméterekkel végzett skálázása sem. Az energia gátak változatosabb képet mutatnak. A odafele reakció gátjánál javulás mutatkozik MP2-ről MP3-ra lépve (itt a HF eredmény véletlen hibakompenzáció folytán szokatlanul pontos), míg a visszafele reakciónál MP3 ront MP2-höz képest. Az utóbbi esetben a skálázott gátak határozottan rosszabbak MP2-nél, míg az odafele irányú reakciónál csupán MP3 kvalitású gátat kapunk a Feenberg-kondíció alapján.

Az MR alapú eljárások más képet mutatnak: a HF hibáját mintegy harmadolja a CAS referencia, az uMCPT másodrendjének eredményei MP2 kvalitásúak, az uMCPT3 negyedeli-felezi uMCPT2 hibáját. A skálázott teljes energiák hibáját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy nem kapunk számottevő javulást amennyiben vannak skálázatlan gerjesztési kategóriák. Az összes gerjesztést skálázva az uMCPT3 hibája határozottan csökkenthető, mintegy 15-50 % százalékkal. Kicsiny és nem szisztematikus eltérés látható az egyparaméteres STRU és a kétparaméteres S_TRU séma között. Az odafele irányú reakció gátja pontosabb a skálázott módszerekkel, mint uMCPT3-mal, érdekes módon épp a teljes energiáknál rosszabbul teljesítő S_T és S skálázási stratégia adja a pontosabb gátat (harmadrendben), de a legkevésbé sikeres S_TRU variáns is kisebb, mint 0.2% hibával adja meg a gát magasságát. A visszafele reakció energia gátja uMCPT másod- és harmadrendjében alig tér el, hibájuk mintegy 4% az egzakt értékhez mérve. A skálázott értékek az eredeti uMCPT korrekciókhoz esnek közel, hibájuk nagyságrendileg ugyanaz.

A 10. táblázatban mutatott példa alapján harmadrendű energia kismértékű javulását várhatjuk az MR PT-beli skálázástól olyan szituációban, ahol a HF közelítés kvalitatíve nem helytelen. Terjedelmi okból csak említés szinten utal a dolgozat a kötés disszociációra vonatkozó eredményekre, sztatikus korrelációval kell számolni. Ilyen irányú vizsgálataink a paraméterek erős geometria függését mutatták, összhangban a Varandas által javasolt hiperbolikus tangens függvényalakkal[87]. Foglalkoztunk rendszerfüggetlen skálaparaméterek meghatározásának lehetőségével is, statisztikai alapon. Ezek a próbálkozásaink nem jártak sikerrel, az illesztéssel kapott paraméterek nem bizonyultak a MR problémakörben univerzálisan alkalmazható állandónak.

10. táblázat. A teljes energia hibája ($\epsilon = E - EFCI$) és az odafele (ΔE_F) ill. visszafele (ΔE_R) irányuló reakció gátja a HCN \rightarrow HNC folyamatra, mE_h egységben. A kvantumkémiai bázis Dunning-féle cc-VDZ készlet, a geometriák a Truhlar és munkatársai által összeállított adatbázisnak megfelelők[249]. Skálázatlan és skálázott PT eredmények, egydetermináns alapú MP és többdetermináns alapú uMCPT közelítésből kiindulva. Az utóbbi megközelítés referencia függvénye CAS(10,9). A skálázott módszerek jelölésének feloldását lásd a szövegben. A[†] jelölés a törzspályák befagyasztására (frozen core) utal.

	$\epsilon_{\rm HCN}$	ϵ_{TS}	$\epsilon_{ m HNC}$	ΔE_F	ΔE_R
HF	221.48	221.40	207.29	98.54	85.17
MP2	7.48	16.33	13.64	107.46	73.76
MP3	18.08	22.46	17.47	103.00	76.06
SCS-MP2	12.78	21.86	17.51	107.70	75.42
SCS-MP3	15.43	23.40	18.46	106.58	76.00
S_T MP2	13.38	19.06	14.19	104.30	75.94
ST MP2	17.58	22.28	17.39	103.32	75.96
CAS(10.9)	62.54	67.17	60.82	103.25	77 42
CAS(10,))	02.54	07.17	00.02	105.25	11.72
$uMCPT2^{\dagger}$	10.74	12.23	14.98	100.11	68.32
uMCPT3 [†]	3.58	3.83	6.92	98.88	67.98
S_T uMCPT2 ^{\dagger}	8.11	8.46	10.44	98.97	69.10
S_T uMCPT3 [†]	3.08	3.11	6.23	98.65	67.95
S uMCPT2 ^{\dagger}	6.98	7.26	9.91	98.90	68.41
S uMCPT3 [†]	3.25	3.31	6.27	98.68	68.11
S_TRU uMCPT2 ^{\dagger}	1.69	1.52	4.55	98.45	68.05
STRU uMCPT2 ^{\dagger}	2.43	2.32	5.20	98.51	68.19
FCI [†]				98.62	71.07

5. Az SS-MRPT elmélettel kapcsolatos vizsgálatok

Az érzékenység analízis technikája rávilágít a spinadaptált SS-MRPT elmélet kedvezőtlen numerikus eredményeinek az átfedés kezelésében rejlő gyökerére. A probléma a gerjesztett függvények kanonikus ortogonalizációjával orvosolható. Ezzel a technikával megszüntethető a módszer hibájának korábban tapasztalt, ugrásszerű felnövekedése a potenciális energia görbe egyes pontjaiban. A korrigált elmélet érzékenység analízise megerősíti ezt a tapasztalatot.

Az 1.4.4. fejezet végén bevezetett SS-MRPT elmélet a 28. oldalon sorolt kívánatos tulajdonságok közül többet magáénak tudhat, ilyen az extenzivitás és az intruder mentesség. A módszer nem invariáns a CAS referencia függvényt helyben hagyó pályarotációkra, ez azonban nem jelenti akadályát az alkalmazásnak. Kidolgozását követően az elmélet potenciális energia felületek és spektroszkópiai mennyiségek számításával, viszonylag széles körben tesztelésre került[209, 250, 251]. Összehasonlító perturbatív vizsgálataink során laboratóriumunkban is végeztünk SS-MRPT számításokat néhány atomos molekulák teljes energiájára[S19].

Az SS-MRPT-vel szerzett tapasztalataink váratlan eleme volt, hogy esetenként egy-tíz mE_h nagyságrendű kiugrások jelentek meg az adott bázisban egzakt, FCI megoldástól számított eltérés görbéken, a vizsgált geometria intervallum viszonylag szűk tartományában. Hasonló rücsköket találunk Mahapatra és szerzőtársai publikációjában[252], egy SS-MRPT-vel végzett számítás sorozat eredményei között. A kezdetektől nyilvánvaló volt, hogy a jelenség a közelítés hibájából ered, fizikai tartalommal nem bír. A tapasztalat azért volt különösen meglepő, mert jellemzően intruder állapot okoz ilyen viselkedést, ugyanakkor az SS-MRPT intruder mentességét alátámasztó érv[208] az alapállapot esetén megkérdőjelezhetetlen. Az intruder probléma az SS-MRPT-ben a (79) amplitúdó egyenlet koefficiens mátrixának szinguláris voltához lenne köthető. A mátrix (82) kifejezését vizsgálva az találjuk, hogy a diagonális mátrixelem

$$A_{\mu\mu}(I) = H_{\mu\mu} - E^{(0)}_{\mu} + E^{(0)}_{l} - E_{\text{CAS}}$$

két különbség összege, melyek közül $H_{\mu\mu} - E^{(0)}_{\mu}$ ugyan lehet kicsi, de $E^{(0)}_l - E_{CAS}$ eltűnése nem várható, tekintve, hogy egy korrelálatlan, komplementer-térbeli energia és a korrelált energia különbsége. Az érvelés nem tér ki a diagonálison kívüli mátrixelemekre, amelyek gondot okozhatnak, amennyiben értékük összemérhető a

diagonális elemekkel. Ugyanakkor a problémás esetek numerikus vizsgálata az A(I) mátrix reguláris tulajdonságát igazolta.

A jelenség egy másik elképzelhető oka a $c_{\nu}^{(0)}$ CAS koefficiensek kicsiny volta, ami a (81) szerint előállított elsőrendű amplitúdót abszolút értékben naggyá, határesetben divergenssé teszi. Ennek kezelésére felmerült a Tyihonov-csillapítás[253] javaslata, ami $1/c_{\nu}^{(0)}$ helyett a

$$\frac{c_{\nu}^{(0)}}{\left(c_{\nu}^{(0)}\right)^2 + \omega^2} , \qquad (184)$$

formula használatát jelenti, ahol ω megfelelően választott csillapítási paraméter. Ezt a technikát alkalmazta például Das és Kállay az elmélet CC változatában[254] és Mao és szerzőtársai az SS-MRPT-ben[210, 251]. Egy rokon MR CC elmélet keretében Hanrath a kis (t.i. küszöbérték alatti) $c_{\nu}^{(0)}$ koefficiensek elhagyását és a megfelelő t_{I}^{ν} amplitúdók nullázását javasolta[255]. Bár a CAS koefficiensek kicsiny értéke nyilvánvalóan kezelendő probléma, magyarázatként nem tűnt kielégítőnek, mivel nem minden eseteben lehetett a rücskök megjelenését ehhez kötni. Érdekes kiegészítő megfigyelés volt az $\mathbf{A}(I)$ inverzének Tyihonov-csillapítása a

$$\sum_{\mu} \frac{\alpha_{\mu}}{\alpha_{\mu}^2 + \omega^2} \, \mathbf{u}_{\mu} \otimes \mathbf{u}_{\mu}$$

kifejezés szerint, ahol α_{μ} az $\mathbf{A}(I)$ mátrix sajátértékeit, \mathbf{u}_{μ} a megfelelő sajátvektorokat jelöli. Az $\mathbf{A}(I)^{-1}$ csillapítása önmagában, $1/c_{\nu}^{(0)}$ csillapítása nélkül alkalmazva is sikeres volt a hibagörbék rücskeinek kisimításában. Esetenként ugyanakkor olyan nagy ω paraméter értékre volt szükség, melynek szerepe nem tekinthető kis csillapításnak.

A jelenség eredetének feltárására érzékenység analízist alkalmaztunk. Az érzékenység analízis egy olyan általános matematikai eszköz, melynek segítségével egy modell bemeneti paramétereinek változtatása nyomán, a megoldásban bekövetkező változás vizsgálható. Az eszköz kinetikai differenciál egyenletekkel kapcsolatban került kidolgozásra[256, 257], de alkalmazása nem korlátozódik a reakciókinetika tudományterületére. Ez a fejezet az SS-MRPT érzékenység analízisét ismerteti, az SS-MRPT spinadaptált változatának rövid áttekintése után. A bemutatás az SS-MRPT érzékenység analízisének végképleteire és egy numerikus illusztrációra szorítkozik, részletesebb elemzés a vonatkozó publikációban található[S27].

Az érzékenység analízis megerősítést hozott abban a tekintetben, hogy a hibagörbén jelentkező rücskök eredete nem feltétlenül a kis CAS koefficiensekben keresendő.

Ez terelte a figyelmet az elmélet egy megkérdőjelezhető pontjára, a gerjesztett állapotok redundancia kezelése kapcsán. A probléma bemutatását és ennek kanonikus ortogonalizációval történő kiküszöbölését a fejezet utolsó része tartalmazza. Az illusztratív példák között a korrigált módszer érzékenység analízise is szerepel. Ezek az eredmények alátámasztják, hogy a kanonikus ortogonalizációs lépéssel kiegészített eljárás mentes a korábbi problémától. A dolgozatban terjedelmi korlátok miatt nem ismertetett részletek tekintetében a vonatkozó publikáció irányadó[S28].

5.1. Az SS-MRPT spinadaptált változata

A dolgozat bevezető 1.4.4. fejezete nem tért ki a spin-szimmetria kérdésére, aminek biztosítása MR alapú metodikákban külön odafigyelést igényel. Az MR CC elméletek körében több technika honosodott meg a referencia függvény spin-szimmetriájának őrzésére: ilyen az \hat{S}^2 sajátérték-egyenletének figyelembevétele a Hamilton-operátor sajátértékproblémájával párhuzamosan[258, 259] és ilyen a spinösszegzett gerjesztő operátorokkal paraméterezett klaszter operátor alkalmazása[260–263]. Ebben a tekintetben az SS-MRPT örökölte az eredeti¹⁸ SS-MRCC elméletben alkalmazott eljárást, ami a (70) alakú, spin-összegzett gerjesztő operátorok alkalmazásán alapul[264, 265]. Mivel a (70) képlet szerinti \hat{E}_{pq} operátorok az unitér csoport generátorainak tekinthetők, az eljárás unitér csoport megközelítés (unitary group approach, UGA) néven ismeretes az irodalomban.

Az SS-MRPT UGA megfogalmazásában néhány módosítással érvényesek az 1.4.4. fejezet végén bevezetett képletek. Ebben a változatban a ϕ_{μ} függvények spin adaptált konfigurációkat, CSF-eket jelölnek. A pályák jelölése részben a ϕ_{μ} CSF-hez illeszkedik: i, j, \ldots a ϕ_{μ} -ben kétszer betöltött pályákra utal (ezek lehetnek core inaktív, illetve aktív pályák), a, b, \ldots a ϕ_{μ} -ben nem szereplő pályákat jelöli (ezek lehetnek aktív és virtuális inaktív pályák). Az aktív pályák jele, a ϕ_{μ} CSF-beli betöltéstől függetlenül u, v, \ldots . Amennyiben az u aktív pálya betöltését a ϕ_{μ} -ben jelezni kívánjuk, erre alsó indexben utalunk, például u_s a ϕ_{μ} -ben egy elektronnal betöltött aktív pályát takarja. (A jelölés dichotómiája szándékos.)

Módosul a klaszter operátor specifikációja is, amennyiben \hat{T}^{μ} tagjaiban az aktív tér pályáiról induló és oda érkező gerjesztések is szerepelnek. Az egyszeres gerjesztéseket tekintve, \hat{T}^{μ} tartalmazhat $\{\hat{E}_{ai}\}_c$ mellett $\{\hat{E}_{u_si}\}_c$ és $\{E_{au_s}\}_c$ típusú tagokat is. Itt és a továbbiakban használt $\{.\}_c$ jelölés a modell-térbeli függvények közös,

¹⁸ az angol "parent CC theory" saját magyarítása

kétszeresen betöltött részét (core), mint Fermi-vákuumot tekintő normálrendezésre[35] utal. A klaszter operátorban megjelenő kétszeres gerjesztések az egyszereseknél változatosabbak lehetnek. A ϕ_{μ} -ben egyszeresen betöltött aktív pályákból nulla, egy kettő és három jelenhet meg a \hat{T}^{μ} -höz járulékot adó kétszeres gerjesztésekben. Az $\{\hat{E}_{ab;ij}\}_c = \{\hat{E}_{ai}, \hat{E}_{bj}\}_c$ rövid jelölést alkalmazva $\{\hat{E}_{ab;ij}\}_c$ nulla, $\{\hat{E}_{au_s;ij}\}_c$ egy, $\{\hat{E}_{av_s;iu_s}\}_c$ kettő és $\{\hat{E}_{w_sv_s;iu_s}\}_c$ három egyszeresen betöltött pályát tartalmaz. A rövidség kedvéért nem soroljuk fel az összes lehetőséget, \hat{T}^{μ} teljes kifejezése megtalálható az eredeti publikációban[S27]. A kétszeres gerjesztések kapcsán említésre érdemes az ún. megfigyelő (spectator) gerjesztések jelenléte. Ezek azok az $\{\hat{E}\}_c$ -operátorok, melyeknél egyszeres betöltésű aktív pálya a keltő és az eltüntető indexek között is megjelenik. Az $\{\hat{E}_{av_s;iu_s}\}_c$ ún. "direct spectator" gerjesztés, míg az $\{\hat{E}_{v_sa;iu_s}\}_c$ gerjesztésre az "exchange spectator" megjelölés használatos.

Az UGA megfogalmazásban a komplementer-térbeli függvényeket is spinösszegzett gerjesztésekkel állítjuk elő

$$\langle \chi_I(\mu) | = \frac{1}{\mathcal{N}_I(\mu)} \langle \phi_\mu | \left\{ \hat{E}_I \right\}_c^{\dagger}$$

alakban, ahol az I összetett index a gerjesztő operátor pályaindexeit foglalja magába, és az 1.4.4. fejezetben χ_l -lel jelölt komplementer-térbeli függvényt az I és μ indexek együttese azonosítja. Az $\mathcal{N}_I(\mu)$ faktor $\langle \chi_I(\mu) |$ normáltságát biztosítja.

5.2. Az SS-MRPT érzékenység analízise

Az érzékenység analízis az SS-MRPT bemenő paraméterei, a $c_{\nu}^{(0)}$ CAS koefficiensek megváltozásának hatását vizsgálja a megoldásnak tekintett, relaxált c_{μ} koefficiensekre és $E^{[2]}$ másodrendig pontos SS-MRPT energiára. Elvben a Hamilton-operátort az adott bázisban, adott geometria mellett meghatározó egy- és kételektron integrálok is a modell paramétereinek tekinthetők. Ez a fejezet bevezetőjében írtak miatt nem kap itt hangsúlyt, hiszen érdeklődésünk középpontjában a $c_{\nu}^{(0)}$ CAS koefficiensek szerepe áll.

Az SS-MRPT, mint matematikai modell, két lépésben jut a végeredménynek tekintett mennyiségekhez:

i) első lépésben a (81) amplitúdó egyenlet szolgáltatja a köztes eredménynek tekintett $t_I^{(1)\nu}$ elsőrendű amplitúdókat; ennek a lépésnek a $c_{\nu}^{(0)}$ CAS koefficiensek a bemeneti paraméterei;

ii) második lépésben a

$$\sum_{\mu} H^{[2]}_{\nu\mu} c_{\mu} = E^{[2]} c_{\nu}$$
(185)

sajátérték egyenletet oldjuk meg amely a végeredménynek tekintett c_{μ} és $E^{[2]}$ mennyiségeket adja; ennek a lépésnek az előző lépésben kapott $t_I^{(1)\nu}$ elsőrendű amplitúdók a bemeneti paraméterei (cf. az effektív Hamilton-operátor (80) kifejezése).

Az áttekinthetőség kedvéért az amplitúdók felső (1) indexét a továbbiakban elhagyjuk. A fejezet következő része először az amplitúdók koefficiens érzékenységén, az i) lépés példáján ismerteti az érzékenység analízis alkalmazását. Ennek célja az analízis, mint eszköz használatának illusztrálása, hiszen tárgya, az amplitúdók koefficiens érzékenysége csupán közbülső eredmény. Végső soron a relaxált koefficiensek és az SS-MRPT másodrendű energia koefficiens érzékenysége a kérdés. Ezek tekintetében a dolgozat csak a végképletekre fókuszál, mivel a szükséges deriváltak hosszadalmasabb meggondolás eredményeként állnak elő.

Az amplitúdók koefficiens érzékenysége • A $c_{\nu}^{(0)}$ CAS koefficiensek megváltozásának amplitúdókra gyakorolt hatását a $\partial t_{I}^{\mu}/\partial c_{\nu}^{(0)}$ parciális derivált jellemzi, mely a (81) egyenlet $c_{\nu}^{(0)}$ szerinti parciális deriválásával

$$\frac{\partial t_I^{\mu}}{\partial c_{\nu}^{(0)}} = -\frac{1}{c_{\nu}^{(0)}} \left(\delta_{\mu\nu} t_I^{\mu} + A_{\mu\nu}^{-1}(I) H_{I\nu,\nu} \right)$$
(186)

alakban adható meg. A t_I^{μ} amplitúdó Taylor-sora a $\mathbf{c}^{(0)}(c_1^{(0)}, c_2^{(0)}, \dots)$ referencia értékek körül

$$t_I^{\mu} \left(\mathbf{c}^{(0)} + \Delta \mathbf{c} \right) = t_I^{\mu} \left(\mathbf{c}^{(0)} \right) + \sum_{\nu} \frac{\partial t_I^{\mu}}{\partial c_{\nu}^{(0)}} \Delta c_{\nu} + \mathcal{O}(2)$$
(187)

alakú, a másod- és magasabb rendű tagokat elhanyagolva. Az amplitúdók relatív megváltozásának egy kollektív mértékét adja az

$$e = \sum_{\mu} \left(\frac{t_I^{\mu} \left(\mathbf{c}^{(0)} + \Delta \mathbf{c} \right) - t_I^{\mu} \left(\mathbf{c}^{(0)} \right)}{t_I^{\mu} \left(\mathbf{c}^{(0)} \right)} \right)^2$$

függvény, amit az amplitúdók elsőrendig pontos megváltozásával

$$e = \mathbf{d}^T \mathbf{S}^T \mathbf{S} \mathbf{d} \tag{188}$$

alakban írhatunk, ahol az úgynevezett normált érzékenységi mátrix, S elemei

$$S_{\mu\nu} = \frac{c_{\nu}^{(0)}}{t_{I}^{\mu}} \frac{\partial t_{I}^{\mu}}{\partial c_{\nu}^{(0)}} = \frac{\partial \ln t_{I}^{\mu}}{\partial \ln c_{\nu}^{(0)}}, \qquad (189)$$

és a d vektor

$$d_{\nu} = \frac{\Delta c_{\nu}^{(0)}}{c_{\nu}^{(0)}}$$

elemei a paraméterek relatív megváltozásai. Érdemes megjegyezni, hogy a (189) szerinti elemekkel megadott S téglalap mátrix.

Az érzékenységi mátrix

$$\mathbf{S} = \mathbf{U} \,\boldsymbol{\sigma} \, \mathbf{V}^T \tag{190}$$

alakban írt szinguláris érték felbontása (singular value decomposition, SVD) a kulcs lépés annak meghatározásában, hogy mely paramétereknek (t.i. $c_{\nu}^{(0)}$ CAS koefficiensek) tulajdonítható a legnagyobb szerep a megoldás (t.i. t_I^{μ} amplitúdók) megváltozásában. A fentiekben U ill. V az SS^T ill. S^TS normált sajátvektoraiból álló unitér mátrix és a σ diagonális mátrix a σ_i szinguláris értékeket tartalmazza. A (190) alakot a (188) függvénybe helyettesítve

$$e = \mathbf{d}^T \mathbf{V} \,\boldsymbol{\sigma}^T \boldsymbol{\sigma} \, \mathbf{V}^T \mathbf{d} = \sum_i \sigma_i^2 |\delta_i|^2 \,, \qquad (191)$$

adódik, ahol δ_i a d vektor \mathbf{V}^T -vel transzformáltjának elemei

$$\boldsymbol{\delta} = \mathbf{V}^T \mathbf{d}$$

A (191) kifejezés az, ami alapján azonosítható a megoldás megváltozásában legnagyobb szerepet játszó paraméter. Azon esetekben, ahol az eredmény megváltozása aránytalanul nagy (más referencia $c^{(0)}$ pontokkal összevetve), a σ_i értékek között kiugróan nagyo(ka)t várunk. Ilyen helyzetben a V mátrix megfelelő oszlopa vizsgálandó, mivel ez mutatja, hogy a paraméterek mely kombinációja váltja ki a nagy megváltozást.

Az energia CAS koefficiens érzékenysége • Az energia koefficiens érzékenységi mátrixa a téglalap mátrix határesete, valójában sorvektor, melynek elemei

$$S_{\mu} = \frac{c_{\mu}^{(0)}}{E^{[2]}} \frac{\partial E^{[2]}}{\partial c_{\mu}^{(0)}} .$$
(192)

Az energia CAS koefficiens szerinti deriváltja a láncszabály segítségével kapható, kifejezése

$$\frac{\partial E^{[2]}}{\partial c^{(0)}_{\mu}} = \sum_{I\lambda} \frac{\partial E^{[2]}}{\partial t_I^{\lambda}} \frac{\partial t_I^{\lambda}}{\partial c^{(0)}_{\mu}} = -\frac{1}{c^{(0)}_{\mu}} \sum_{\nu\lambda} \tilde{c}^*_{\nu} F^{\mu}_{\nu\lambda} c_{\lambda}$$

alakú, ahol az \mathbf{F}^{μ} mátrix

$$F^{\mu}_{\nu\lambda} = \sum_{I} H_{\nu,I\lambda} \left(\delta_{\lambda\mu} t^{\mu}_{I} + A^{-1}_{\lambda\mu}(I) H_{I\mu,\mu} \right)$$

elemeit használtuk. A (192) érzékenységi mátrix, valójában vektor, egyetlen szinguláris értéke az S vektor normája. Az energia kiugró megváltozásakor relatíve nagy szinguláris értéket várunk. A (190) szinguláris érték felbontás V mátrixának első oszlopa tájékoztat az energia kiugró megváltozásában szerepet játszó CAS koefficiensekről.

A relaxált koefficiensek CAS koefficiens érzékenysége • A relaxált koefficiensek CAS koefficiens érzékenységi mátrixa

$$S_{\mu\nu} = \frac{c_{\nu}^{(0)}}{c_{\mu}} \frac{\partial c_{\mu}}{\partial c_{\nu}^{(0)}}$$
(193)

alakú, ahol az energia CAS koefficiens szerinti deriváltjának kifejezése a láncszabály segítségével

$$\frac{\partial c_{\mu}}{\partial c_{\nu}^{(0)}} = \sum_{I\lambda} \frac{\partial c_{\mu}}{\partial t_{I}^{\lambda}} \frac{\partial t_{I}^{\lambda}}{\partial c_{\nu}^{(0)}} = \frac{1}{c_{\nu}^{(0)}} \sum_{\kappa\lambda\sigma\tau} L_{\mu\kappa} R_{\kappa\sigma} K_{\sigma\tau} F_{\tau\lambda}^{\nu} c_{\lambda}$$

alakban áll elő. A fent szereplő L ill. K mátrix elemei $L_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - c_{\mu}c_{\nu}^{*}$ ill. $K_{\sigma\tau} = \delta_{\sigma\tau} - c_{\sigma}\tilde{c}_{\tau}^{*}$, az R mátrix pedig a H^[2] effektív Hamilton-mátrix redukált rezolvens mátrixa[S28]. A (193) érzékenységi mátrix szinguláris érték felbontásának vizsgálata a relaxált koefficiensek kiugró megváltozásában szerepet játszó CAS koefficiensek azonosítására alkalmas.

5.2.1. Numerikus illusztráció

Az érzékenység analízis eredményét egy kiragadott példa, a BeH₂ rendszer szemlélteti. A 10. ábra vízszintes tengelyén feltüntetett A-I geometria pontokat Purvis és Bartlett[266] definiálták. A Be atom a koordináta rendszer origójában helyezkedik el. A két hidrogén atom koordinátái atomi egységben rendre $(0, \pm 2.54, 0)$, $(0, \pm 2.08, 1.0)$, $(0, \pm 1.62, 2.0)$, $(0, \pm 1.39, 2.5)$, $(0, \pm 1.275, 2.75)$, $(0, \pm 1.16, 3.0)$ $(0, \pm 0.93, 3.5)$, $(0, \pm 0.70, 4.0)$ és $(0, \pm \pm 0.70, 6.0)$ az A, B, C, D, E, F, G, H és I pontokban. Az alkalmazott bázis DZ kvalitású, a Purvis és Bartlett által közölt bázissal megegyező[266]. A viszonylag kis bázis használatát ebben az analízis jellegű stúdiumban a FCI eredmény számításának lehetősége indokolja.





Az itt mutatott számításokban a CAS(4,4) referencia függvény aktív pályái pszeudokanonikus pályák. Az eredeti munkában[S27] naturális aktív pályakészlettel kapott eredmények is találhatók. A számítások során 10^{-8} küszöbértékkel kerültek amplitúdók illetve koefficiensek elhagyásra minden olyan esetben, ahol a végső kifejezésben ezzel osztás szerepel. A (193) számításakor például a c_{μ} koefficiensekre vonatkozik ez a küszöb.

A FCI energiától számított eltérés látható az SS-MRPT EN partíciójában a 10. ábrán

(MP partícióra vonatkozó eredményeket tartalmaz az eredeti publikáció[S27]). Az ábrán szembetűnő, hogy az energia hibája kiugróan nagy a B és E geometria pontokban, a szomszédos pontokkal összevetve. Ezen a példán a (184) szerinti Tyihonov-csillapítás sikeresnek bizonyul, az $\omega = 0.003$ csillapító paraméter alkalmazásának hatására az eredetileg rücskös görbe kisimul.



11. ábra. A (192) érzékenységi mátrix egyetlen szinguláris értéke (felső panel) és a (193) érzékenységi mátrix két legnagyobb szinguláris értéke (alsó panel), a BeH₂ molekula példáján. A számítás részletei a 10. ábránál írtakkal megegyezők.

A 11. ábrán mutatott érzékenységek közül a felső panelen szereplő energia érzékenység a 10. ábrára emlékeztető kiugrásokat mutat: a szinguláris érték durván egy nagyságrendnyi növekedése látható a B és E pontokban. A 11. ábra alsó panelén szereplő koefficiens érzékenység mintegy 12 nagyságrendnyi érzékenység növekedést mutat az E pontban, ami mellett eltörpül a B pontbeli, durván egy nagyságrendnyi ugrás.

A szinguláris értékek vizsgálata mellett a szinguláris vektorok is érdekesek. A (193) a koeffeciens érzékenységi mátrix jobb szinguláris vektorának első oszlopát, a legmarkánsabb kiugrásokat mutató szinguláris értékhez tartozó vektort mutatja a 11. táblázat a B és az E pontban. A táblázat tanúsága szerint a két pontban tapasztalt érzékenység növekedés forrása eltérő. A B pontban a jobb oldali szinguláris vektor nagy értékei abszolút értékben kicsinek mondható (10^{-3} nagyságrendű) CAS koefficiensekhez tartoznak. Ilyen esetben elképzelhető a modell-tér megfelelő elemének elhagyása és az

11. táblázat. A relaxált koefficiensek CAS koefficiens érzékenységi	
mátrixának, cf. (193), jobb oldali szinguláris vektora a Be H_2 molekula	
példáján. A megfelelő szinguláris értéket σ_1 jelöli. A számítás részletei a l	10.
ábránál írtakkal megegyezők.	

B geometria		E geometria		
$\sigma_1 = 461$		$\sigma_1 = 1.17 \cdot 10^{14}$		
CAS koeff.	jobb szing. vektor	CAS koeff.	jobb szing. vektor	
0.99109	0.116	-0.80938	-0.050	
-0.00421	-0.316	-0.07705	0.009	
-0.00151	0.892	0.11578	-0.031	
-0.06926	0.021	0.51499	0.939	
-0.08775	0.111	0.19856	-0.059	
-0.00464	-0.256	0.09263	0.332	
-0.04219	0.073	0.06035	0.014	
0.00259	0.084	0.00308	-0.004	
-0.05029	-0.004	-0.00097	0.010	
0.00144	-0.001	-0.04022	0.008	
-0.02854	0.007	0.06490	-0.006	
0.00798	0.001	-0.05355	0.003	

ehhez tartozó amplitúdók nullázása, Hanrath javaslata szerint[255]. A E pontban azonban a jobb oldali szinguláris vektor nagy értéke a második legnagyobb abszolút értékű CAS koefficienshez tartozik. Ebben az esetben nem megengedhető a modell-tér megfelelő elemének elhagyása.

Azt látjuk tehát, hogy az érzékenység analízis kiugró szinguláris értékek formájában ad jelzést az energia hibagörbéken megjelenő rücskök helyén. A jobb oldali szinguláris vektorok vizsgálata arra mutat, hogy egyes esetekben kis CAS koefficiensekhez köthető az érzékenység növekedés. Van eset azonban, ahol határozottan nagy CAS koefficiens húzódik a jelenség hátterében.

5.3. Redundancia kezelése kanonikus ortogonalizációval

A determináns alapon megfogalmazott SS-MRCC elmélet egy fontos eleme a gerjesztett állapotok Jeziorski-Monkhorst parametrizációból[214] eredő redundanciája. Adott χ_l komplementer-térbeli determináns ugyanis előállhat a ϕ_{μ} modell-térbeli determinánsból a \hat{T}^{μ} klaszter operátor valamely tagjának eredményeképp, de előállhat a ϕ_{ν} modelltérbeli determinánsból a \hat{T}^{ν} klaszter operátor valamely tagjának eredményeképp is, ahol nyilvánvalóan a $\mu \neq \nu$ eset az érdekes. A redundancia kezelésére ún. elégséges feltételeket (sufficiency conditions) ró ki az elmélet[213], amelyek az SS-MRPT-hez vezető, (77) linearizált egyenletekben kihasználásra kerültek. Az elmélet determináns alapú változatában ezek a feltételek biztosítják az amplitúdók egyértelmű, lineáris összefüggés mentes meghatározását.

Az elmélet 5.1. fejezetben tárgyalt, UGA változatában újabb redundancia jelentkezik a komplementer-térbeli függvények körében a nyílthéjú CSF-ek és az ezekre ható, spinösszegzett gerjesztések használatából fakadóan. Ilyen típusú redundancia rokon MRCC módszerekben is felmerül, ezt ortonormált spinfüggvények, az ún. Gel'fand bázis alkalmazásával kezelte Paldus és Li[261, 267]. Sen, See és Mukherjee egy eltérő, szintén ortonormált függvényrendszert alkalmazott az ún. "state-universal" UGA MRCC elmélet kidolgozásakor[268]. Az SS-MRPT UGA változatának megfogalmazásakor Mukherjee és munkatársai más megoldást választottak: megtartották a spinösszegzett gerjesztéssel generált komplementer függvényeket és további elégséges feltételeket róttak ki az ezekhez rendelt amplitúdók meghatározására.[210, 265].

Vizsgáljuk most egy példán, hogy miben áll a spinösszegzett gerjesztések használatából fakadó probléma és mi lehet annak megoldása. Az egyszerűség kedvéért legyen az aktív elektronok száma kettő és tekintsük a

$$|\phi_{\mu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(v^{+}{}_{\beta}u^{+}{}_{\alpha} + u^{+}{}_{\beta}v^{+}{}_{\alpha} \right) |\phi_{c}\rangle , \quad u \neq v$$
(194)

nyílthéjú CSF-et, ahol ϕ_c a modell-tér függvényeinek közös core része. Itt és a fejezet további részében az 5.1. fejezetben bevezetett index konvenciót alkalmazzuk. Vegyük példaképp az $\{\hat{E}_{iu_s}^{v_s a}\}_c$ és $\{\hat{E}_{iu_s}^{av_s}\}_c$ kétszeres gerjesztést megvalósító operátorokat. Ezek hatása ϕ_{μ} -re

$$\frac{1}{2} \{ \hat{E}_{iu_s}^{av_s} \}_c |\phi_\mu\rangle = |\chi_{iu_s}^{av_s}\rangle , \qquad (195a)$$

$$\{\hat{E}_{ius}^{v_sa}\}_c |\phi_{\mu}\rangle = |\chi_{ius}^{v_sa}\rangle$$
(195b)

alakú, ahol az 1/2 faktor a normáltságot biztosítja. Egyszerűen belátható, hogy a fenti két komplementer-térbeli függvény csak előjelben különbözik

$$\chi_{iu_s}^{av_s} = -\chi_{iu_s}^{v_s a} . (196)$$

Ennek következménye, hogy a (195) szerinti komplementer függvényekkel és a (194)

szerinti ϕ_{μ} -vel írt, (77)-nek megfelelő két egyenlet lényegében megegyező. Az $\{\hat{E}_{ius}^{vsa}\}_c$ és $\{\hat{E}_{ius}^{avs}\}_c$ gerjesztésekhez ugyanakkor két külön amplitúdót rendelünk \hat{T}^{μ} -ben. Nincs tehát annyi lineárisan független egyenletünk, ahány paraméterünk. Úgy is fogalmazhatunk, hogy a

$$\sum_{\nu} \sum_{J} H_{\mu\nu} c_{\nu}^{(0)} C(\mu, I; \nu, J) \quad t_{J}^{\nu} = -\langle \chi_{I}(\mu) | H | \phi_{\mu} \rangle c_{\mu}^{(0)}$$
(197)

kompakt alakban írt amplitúdó egyenlet együttható mátrixa szinguláris, emiatt az amplitúdók nem határozhatók meg a mátrix inverzével való szorzással. A (197) egyenletben bevezetett $C(\mu, I; \nu, J)$ csatolási mátrixot a

$$\langle \chi_I(\mu) | T^{\nu} + \delta_{\mu\nu} (X_I(\mu) - E_{\text{CAS}}) | \phi_{\mu} \rangle = \sum_J C(\mu, I; \nu, J) t_J^{\nu}$$
(198)

összefüggés definiálja, ahol

$$X_I(\mu) = \langle \chi_I(\mu) | H^{(0)} | \chi_I(\mu) \rangle - \langle \phi_\mu | H^{(0)} | \phi_\mu \rangle$$
(199)

a nulladrendű gerjesztési energia. A (79) egyenletet a csatolási mátrixszal írva leolvasható $C(\mu, I; \nu, J)$ kifejezése, amire

$$C(\mu, I; \nu, J) = \delta_{IJ} \mathcal{N}_{I}(\mu) \left(1 + \delta_{\mu\nu} (X_{I}(\mu) - E_{\text{CAS}}) H_{\mu\mu}^{-1} \right), \quad (200)$$

adódik. A (200) jobb oldalán megjelenő δ_{IJ} szorzó a determináns alapú elméletben konzisztens a csatolási mátrix (198) definíciójával, azaz a (198) szerinti $C(\mu, I; \nu, J)$ -nek minden $I \neq J$ eleme nulla, μ -től és ν -től függetlenül. Erre a δ_{IJ} szorzóra vezethető vissza a (197) amplitúdó egyenlet 1.4.4. fejezetben említett, *I*-hez tartozó blokkokra bontott megoldása. Az UGA elméletben a csatolási mátrix (200) kifejezése nem egyezik a (198) szerinti definícióval A (196) egyenlet példáján illusztrált redundancia következménye, hogy $C(\mu, I; \nu, J)$ -nek vannak nem nulla elemei $I \neq J$ esetén.

A Mukherjee és munkatársai által a redundancia kezelésére alkalmazott további elégséges feltételek az $I \neq J$ indexekhez tartozó $C(\mu, I; \nu, J)$ mátrixelemek elhagyását jelentik az SS-MRPT UGA változatában. A mi megfigyelésünk szerint ez arra vezet, hogy a lineárisan összefüggő, esetenként pontosan egyező egyenletek eltérő I és Jblokkban jelennek meg. Ezzel elhárul a lineáris egyenletrendszer megoldása során felmerülő invertálási probléma (hiszen az egyenletet I-szerinti blokkokra bontva oldjuk meg). Ugyanakkor nem keletkezett a paraméterek számának megfelelő számú, lineárisan független egyenlet. Röviden szólva, a további elégséges feltételek lineárisan összefüggők maradtak.

A helyzet többféle módon is kezelhető. Megoldást jelenthet a további elégséges feltételek megjavítása oly módon, hogy a kapott egyenletek lineárisan nem összefüggők. A fejezet elején említett technika, amely a komplementer-térbeli függvények lineárisan független rendszerét alkalmazza, egy alternatív lehetőség. Az utóbbi megközelítésen alapul az a megoldás, amit az [S28] publikációban javasoltunk.

Az alapgondolat az adott μ indexhez tartozó átfedő $\chi_I(\mu)$ alterek azonosítása és az alterekben végrehajtott kanonikus ortogonalizáció[269]. Ebben az esetben a redundancia kiküszöbölése az átfedési mátrix nulla sajátértékeihez tartozó sajátvektorok elhagyásával történik. Ez az eljárás elterjedt a belső kontrakciót tartalmazó gerjesztett függvényeket tekintő MR módszerek körében, mind PT[155, 158], mind CC[270-273] metodológia esetében. Az SS-MRPT UGA változatában azzal a speciális helyzettel állunk szemben, hogy csak a spinadaptálásból fakadó redundanciát kezeljük kanonikus ortogonalizációval. Az átfedő blokkok ebben az esetben viszonylag kis méretűek, mivel az érintett függvények nyílthéj szerkezete (t.i. a két, egy ill. nulla elektronnal betöltött pályák) megegyező. Az egyszerűség jegyében a "direct spectator" gerjesztéseket elhagytuk, mivel ezek minden esetben redundanciát generálnak egy megfelelő egyszeres gerjesztéssel. További megszorításként az aktív elektronok számát kettőnek vettük, így az átfedő blokkok dimenziója legfeljebb három, az egyes blokkokban megtartott ortonormált komplementer-térbeli függvények száma legfeljebb kettő, ezekre bal alsó indexben f, qbetű utal a továbbiakban. Az átfedési mátrix nullától különböző sajátvektorai alapján állnak elő az ortonormált komplementer-térbeli függvényeket generáló $\{_{a}\tilde{E}_{I}\}_{c}$ gerjesztő operátorok és ezekhez tartoznak a $_{q}\tilde{t}_{I}(\mu)$ amplitúdók. Az ortonormált gerjesztésekkel szerkesztett klaszter operátor kifejezése

$$\tilde{T}^{\mu} = \sum_{I} \sum_{g} {}_{g} \tilde{t}_{I}(\mu) \{ {}_{g} \tilde{E}_{I} \}_{c} , \qquad (201)$$

a $_{q}\tilde{t}_{I}(\mu)$ paramétereket meghatározó, amplitúdó egyenlet alakja (197)-tel analóg

$$\sum_{\nu} \sum_{J} \sum_{g} H_{\mu\nu} c_{\nu}^{(0)} \tilde{C}(\mu, I, f; \nu, J, g)_{g} \tilde{t}_{J}(\nu) = -\langle_{f} \tilde{\chi}_{I}(\mu) | H | \phi_{\mu} \rangle c_{\mu}^{(0)},$$
(202)

ahol a módosított csatolási mátrix implicit definíciója (198)-cal analóg

$$\langle {}_{f}\tilde{\chi}_{I}(\mu)|\tilde{T}^{\nu}|\phi_{\mu}\rangle = \sum_{J}\sum_{g}\tilde{C}\left(\mu,I,f;\nu,J,g\right){}_{g}\tilde{t}_{J}(\nu), \quad \mu \neq \nu.$$
(203)

A fenti képletekben feltűnő különbség (197)-tel ill. (198)-cal összevetve hogy megjelent egy szumma g-re.

A $\tilde{C}(\mu, I, f; \nu, J, g)$ mátrixelemek levezetésének első lépése az ortonormált függvények megállapítása, esetekre bontva. Az átfedési mátrix blokk-diagonális szerkezete és a blokkok legfeljebb három dimenziós mérete lehetővé teszi az ortogonalizált függvények megadását zárt alakban, numerikus procedúra nélkül. Ezt követi a csatolási mátrix elemeinek leolvasása (203) alapján, az I, f és J, g indexek által meghatározott gerjesztések és a μ, ν indexekkel jelölt modell-térbeli függvények típusa szerint esetekre bontva. A vizsgálandó esetek nagy száma miatt a $\tilde{C}(\mu, I, f; \nu, J, g)$ mátrixelemek levezetése a legegyszerűbb, két aktív elektront feltételező esetben is fáradságos munka. A vonatkozó képletek az eredeti publikációban megtalálhatók[S28].¹⁹

A kanonikusan ortogonalizált függvényekkel írt (202) lineáris egyenletrendszer blokkokra bontható, az eredeti (197) egyenlethez hasonlóan. Az együtthatómátrixban a $H_{\mu\nu}$ mátrixelem csatolást teremt általános μ és ν indexek között. Az I, f és J, g indexek tekintetében a \tilde{C} csatolási mátrix a meghatározó. A $\tilde{C}(\mu, I, f; \nu, J, g)$ mátrixelemekről megmutatható, hogy δ_{IJ} -vel arányosak, ugyanakkor nullától eltérő elemei lehetnek $f \neq g$ esetén. Ez azt jelenti, hogy az I-vel jelölt gerjesztési indexenként külön egyenletet oldhatunk meg, azonban nem kezelhetjük külön az egy átfedő blokkból származtatott függvényeket.

A módosított elmélet számításigénye az eredeti, UGA elmélettel megegyező hatványfüggést mutat. Az ortogonalizált függvények használatából eredő számításigény növekedés szorzófaktorként jelentkezik. A (197) alapján a műveletigény $(n_{\text{core}} + n_{\text{active}})^2 (n_{\text{active}} + n_{\text{vinact}})^2 n_{\text{CAS}}^2$ függvénnyel írható le, a (202) egyenletben megjelenő, *g*-re futó szumma 2-es faktort hoz, tekintve hogy az átfedő blokkokból származó ortonormált függvények száma legfeljebb kettő. Az n_{core} , n_{active} , n_{vinact} és n_{CAS} paraméterek rendre a core, aktív, virtuális inaktív pályák számát és a CAS tér méretét jelölik.

Az energia korrekció számításához szükséges effektív Hamilton-mátrix másodrendig pontos kifejezése a módosított amplitúdókkal

$$H_{\nu\mu}^{[2]} = H_{\nu\mu} + \langle \phi_{\nu} | \hat{H} \tilde{T}^{\mu} | \phi_{\mu} \rangle$$

= $H_{\nu\mu} + \sum_{I} \sum_{g} \langle \phi_{\nu} | \hat{H} |_{g} \tilde{\chi}_{I}(\mu) \rangle_{g} \tilde{t}_{I}(\mu) .$ (204)

¹⁹ A dolgozatban *I*-vel jelölt összetett indexnek az \mathcal{I} és \mathcal{A} összetett indexek együttese felel meg az [S28] publikációban.

A kanonikus ortogonalizációval kiegészített eljárás kapcsán felmerül a kérdés, hogy az eredeti elmélet méretkonzisztens tulajdonsága vajon fennmarad vagy sérül. A méretkonzisztencia sérülése az átfedés kezelése nyomán nem volna egyedülálló jelenség az irodalomban[273–275]. A méretkonzisztencia vizsgálatához tegyük fel, hogy a pályák az *A*-val és *B*-vel jelölt alrendszerekre lokalizáltak. Azt kell ellenőriznünk, hogy az ortogonalizációs transzformáció csak olyan mennyiségek lineáris kombinációjával jár, amelyek kizárólag az egyik, *A* vagy *B* alrendszer pályáinak indexeit hordozzák. Az [S28] publikációban sorolt átfedő altereket megvizsgálva azt találjuk, hogy ez a tulajdonság minden esetben biztosított. Két aktív elektron esetén ezért nem várható a méretkonzisztencia sérülése a fent vázolt, kanonikus ortogonalizáció nyomán.

5.3.1. Numerikus illusztráció

A kanonikus ortogonalizáció hatását a HF molekula kötésdisszociációjának példája szemlélteti. A számítás viszonylag kis méretű, Dunning-féle dupla zéta bázist (ccpVDZ)[245] alkalmaz, ami lehetővé teszi a FCI eredmények számítását és a hibák FCItől mérését. A referenciát CAS(2,2) függvény adja. A bemutatott eredmények pszeudokanonikus pályákkal készültek, EN partícióban. Szélesebb körű numerikus vizsgálat az eredeti publikációban található[S28].

A 12. ábra tanúsága szerint a HF molekula példáján 2 Å környékén adódik egy kiugrás a FCI megoldástól mért hibagörbén az SS-MRPT UGA változatával számolva. Fontos hangsúlyozni, hogy a jelenséget nem szünteti meg a kis CAS koefficiensek elhagyása 10^{-8} küszöbérték alatt. Redundancia szűréssel, a (202), (203) és (204) képletek szerint számolt korrekció mentes a műtermék effektustól. Ez látható kék színnel, \tilde{T} felirattal a 12. ábrán. Érdekes megfigyelni, hogy a redundancia szűrést csak részben alkalmazva is megszüntethető a 2 Å környékén jelentkező rücsök, ezt illusztrálja a zöld színnel ábrázolt, "T, no dir spec" feliratú görbe. Itt pusztán a "direct spectator" gerjesztések elhagyása történt meg. Ennek hatására határozottan simul a hibagörbe, az energia hibája abszolút értékben ráadásul mintegy 50 mE_h-val kisebb a teljes redundancia szűrés eredményénél. Szélesebb körű vizsgálatok azt mutatják[S28], hogy a "direct spectator" gerjesztések elhagyása nagyrészt orvosolja a problémát, az azonban nem mondható, hogy csak a "direct spectator" gerjesztések elhagyása általában pontosabb eredményt adna a teljes redundancia szűréssel összevetve.

A kanonikus ortogonalizációval kiegészített elmélet érzékenység analízise az 5.2. fejezetben vázoltak alapján végezhető. A megfelelő érzékenységi mátrixok szerkesztéséhez a (202), (203) és (204) szerint módosított egyenletek deriváltjaira van





szükség. Az érzékenységi mátrixok elemei az 5.2. fejezet megfelelő képleteivel analóg kifejezések, a rövidség kedvéért itt nem kerülnek ismertetésre. A 13. ábrán mutatott szinguláris értékeket tekintve megállapítható, hogy mind a másodrendű energia, mind a relaxált koefficiensek kiugró érzékenysége megszűnik a redundancia szűrés hatására. Ebben a tekintetben is hatásosnak bizonyul csak a "direct spectator" gerjesztések elhagyása, az érzékenységek mindazonáltal tovább csökkennek a teljes redundancia szűrés nyomán.

Érdemes megjegyezni, hogy a redundancia szűrt eredmények változnak az alkalmazott ortogonalizáció konkrét alakjával, ilyen értelemben invarianciáról nem beszélhetünk. Erre vonatkozó illusztráció az eredeti publikációban található[S28].

Fontos azt is hangsúlyozni, hogy az itt vázolt analízis az SS-MRPT UGA változatára vonatkozik, nem derít fényt a determináns alapú módszer alkalmazásakor tapasztalt, hasonló numerikus probléma hátterére[254], sem a rokon MR CC elméletben tapasztalt nehézségre[255]. E tekintetben Hanrath munkája bizonyult irányadónak, aki a referencia



13. ábra. Az energia CAS koefficiens érzékenységi mátrixának egyetlen szinguláris értéke (bal oldali panel) és a relaxált koefficiens CAS koefficiens érzékenységi mátrixának legnagyobb szinguláris értéke (jobb oldali panel), a HF molekula példáján. A számítás részletei és a feliratok a 12. ábránál írtakkal megegyezők.

specifikus gerjesztett függvények terével kapcsolatos problémára mutatott rá[276].

A fejezet zárásaként érdekes adalék, hogy az [S28] publikáció nyomán Mukherjee és munkatársai elhagyták a "direct spectator" gerjesztéseket az elmélet UGA változatában[277]. Egy alternatív megoldás a projekcióval származtatott egyenletek lecserélése ún. many-body reziduális egyenletekre[262, 278, 279].

6. Szigorúan ortogonális geminál hullámfüggvény korrekciója

Ez a fejezet geminál referencia függvény korrekciójára alkalmas, perturbatív alapú eljárásokat diszkutál. Elsőként a linearizált coupled-cluster módszer kerül sorra, ún. szinglet csatolt, szigorúan ortogonális geminál szorzat referencia függvényből kiindulva. A numerikus eredmények rámutatnak a referencia függvény hiányosságára többszörös kötés disszociációja esetén. Az LCC korrekció szintjén adódó probléma a sztatikus és dinamikus korrelációt jelentő amplitúdók azonosítása után, "single-but-multi" típusú eljárással korrigálható.

A másodikként bemutatott módszer egy olyan, geminál-specifikus eljárás, amely nem feltételezi a geminálok szinglet csatolását. A nem megszorított Hartree-Fock függvényből, mint kevert-spinű, szigorúan ortogonális geminál konstrukcióból kiinduló alkalmazások eredményei biradikális rendszerek szinglet-triplet felhasadását illetően kétarcúak. Biztató kép adódik, amennyiben az UHF spin-szennyezése a referencia szintjén megjavul. A geminál koefficiensek relaxációját követően fennmaradó spinszennyezés ugyanakkor aláássa a perturbációs korrekció teljesítőképességét.

Ebben a fejezetben geminál szorzat referencia függvényt alkalmazó perturbatív eljárások bemutatására kerül sor. A geminálokból (kételektron-függvényekből) építkező referencia függvény előnye a széles körben elterjedt CAS metodológiával szemben a csökkentett költségigény, melynek alapja a CI koefficiensek hullámfüggvény konstrukció szintjén történő faktorizációja.

Ezen a ponton említésre érdemes az utóbbi évtized egy intenzíven fejlődő területe, a CAS függvény sűrűségmátrix renormálási csoporton (density matrix renormalization group, DMRG) alapuló előállítása[131]. A DMRG-t alkalmazó megközelítés és az erre építkező korrekciók nagyban kitolták az MR korrelációs módszerek alkalmazhatóságának határát[174, 175, 188, 189]. A DMRG egy numerikus közelítő módszer, amely a CAS CI koefficiensnél kisebb dimenziós mennyiségek szorzatainak összegeként állítja elő a cél mennyiséget. A legutóbbi években a sztochasztikus algoritmuson alapuló megközelítések további, új alternatívaként jelentkeztek ezen a területen[132, 190, 280, 281]. Az említett technikák sikerének alapja a numerikus eljárás hatékonysága, nem változtatnak azonban azon a tényen, hogy a közelíteni kívánt, független paraméterek száma faktoriális függést mutat a rendszer méretével. A mérettel való előnytelen skálázás így egy ponton túl elkerülhetetlenül gátat szab az alkalmazhatóságnak.

Ez jelent motivációt olyan referencia függvények vizsgálatára, melyek a rendszer méretével előnyösebb skálázást mutatnak és alkalmasak a CAS kiváltására az MR korrelációs eljárásokban. Nem elhanyagolható szempont az a megfigyelés, hogy a kelleténél nagyobb aktív tér intruder effektus megjelenésével járhat[172]. Az 1.4.4. fejezetben említettek alapján valójában elegendő volna a sztatikus korrelációra szorítkozni a referencia szintjén, sajnos azonban ez a fogalom nem kellően tisztázott ahhoz, hogy algoritmust alapozhatnánk rá. A CAS hullámfüggvény költséghatékony alternatíváját alkalmazó MR metodológiára számos példa említhető, ilyen a Restricted Active Space (RAS) alapú PT[158], a Generalized Active Space (GAS) alapú PT[282] vagy a párfüggvényen alapuló megközelítések[153, 167, 219, 283–286].

Az ún. erősen ortogonális geminálok antiszimmetrizált szorzata (Antisymmetrized Product of Strongly orthogonal Geminals, APSG) felmerült, mint általánosan alkalmas referencia függvény jelölt[287], ugyanakkor történt utalás az irodalomban a triplet párok jelentőségére is[142, 288], melyek az APSG függvényből hiányoznak. Az itt bemutatott két módszer közül a 6.2. fejezetben tárgyalt APSG alapú LCC korrekció épp erre a hiányosságra irányítja a figyelmet. A többszörös kötés disszociációjának leírásakor tapasztalt, váratlan szingularitás fellépése a triplet párok referencia szinten történő kezelésével orvosolható. Ez utóbbi tény egy javított PT eljárással kerül illusztrálásra.

A fejezet második részében igényesebb geminál szorzat referenciát alkalmazunk, ami a triplet párok egy komponensét tartalmazza. Ugyanakkor, a konstrukcióból adódóan, a referencia általában nem spin sajátfüggvény, mivel a triplet párok helyes spin csatolása túlmutat a geminál szorzat alakon. A triplet párokat is megengedő geminál szorzat kiindulópontra építő PT eljárás numerikus eredményei arra utalnak, hogy a referencia ilyen irányú javítása önmagában nem elegendő. Amennyiben a triplet párok megjelenése jelentős spin szennyezéssel jár a referencia szintjén, a PT korrekciók megbízhatatlanná válnak. Ez a tapasztalat az UHF alapú MP eljárás problematikájával analóg[61], és arra mutat, hogy a triplet párok spin-helyes kezelésének irányába érdemes továbblépni.

A fejezet első részében a sokelektronos hullámfüggvény ún. erősen ortogonális párfüggvény alapú konstrukciója kerül rövid bemutatásra. Ezt követi a szinglet párokat tartalmazó LCC korrekció[S29] és az ennek folyományaként végzett stúdiumok rövid kivonata[S30, S31]. A fejezet végén, a triplet párokat is megengedő PT konstrukció ismertetése az [S32] publikáción alapul. Az alábbiakban vázolt PT eljárások közös vonása, hogy geminál alapú referenciát feltételeznek és kétrészecskés tagot is tartalmazó nulladrendű operátort alkalmaznak. A referencia függvény és a nulladrendű operátor konkrét alakja ugyanakkor a két fejezetben eltérő.

6.1. Szigorúan ortogonális geminál hullámfüggvény

A geminál szorzat²⁰ függvények általános alakja

$$|\Phi\rangle = \psi_1^+ \psi_2^+ \cdots |\operatorname{vac}\rangle, \qquad (205)$$

ahol a ψ_{μ} kételektron-függvény (geminál) másodkvantált keltő operátorának kifejezése

$$\psi_{\mu}^{+} = \sum_{ij} C_{ij} i_{\beta}^{+} j_{\alpha}^{+} .$$
 (206)

Itt és a továbbiakban μ, ν görög index a geminálokat azonosítja, α és β a spinfüggvényekre utaló index és az i, j, k, \ldots indexek a térbeli pályák ortonormált készletének elemeit jelölik. A (206) kifejezésben megjelenő C_{ij} mennyiségek a geminál CI koefficiensei, röviden geminál koefficiensek.

A sokelektronos hullámfüggvény (205) geminál szorzat konstrukciójának külön kategóriáját jelentik az ún. szigorúan ortogonális (strongly orthogonal, SO) geminálokat tekintő megközelítések. Az SO geminálok az

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\mu}(1,2) \,\psi_{\nu}(1,2) \,\mathrm{d}v_{1} = 0 , \qquad \mu \neq \nu$$
(207)

követelménynek tesznek eleget, ahol $\psi_{\mu}(1,2)$ a $\psi_{\mu}^{+}|vac\rangle$ elsőkvantált megfelelője. Az elnevezés arra utal, hogy a (207) összefüggés a

$$\langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\mu}(1,2) \psi_{\nu}(1,2) \, \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2 = 0 , \qquad \mu \neq \nu$$
 (208)

ortogonalitásra emlékeztető követelmény, de (207) nem feltétlenül teljesül, amikor az ortogonalitás fennáll. Ebben az értelemben (207) szigorúbb, mint (208).

Arai nevéhez fűződik egy fontos tétel bizonyítása[289], ami szerint a szigorú ortogonalitás (207) követelménye ekvivalens a geminálok ortonormált egyelektron pályák diszjunkt halmazain történő kifejtésével. A μ geminálhoz rendelt pályák halmazát a geminál Arai-alterének nevezzük. A (206) kifejtés SO esetben érvényes alakja az Arai-

²⁰ Természetesen a (205) kifejezés antiszimmetrizált szorzatot takar. Az antiszimmetrikus tulajdonságot a másodkvantált fermion operátorok antikommutációs relációja[52] biztosítja. Itt és a fejezetben több ízben a rövidség kedvéért áll "szorzat" megjelölés a hosszabb "antiszimmetrizált szorzat" helyett.

tétel értelmében

$$\psi_{\mu}^{+} = \sum_{ij}^{(\mu)} C_{ij} \, i_{\beta}^{+} j_{\alpha}^{+} \,, \qquad (209)$$

ahol a szumma felső (μ) indexe jelöli az Arai-altérre való megszorítást.

A dolgozatban geminál illetve geminál szorzat megjelölés szerepel a ψ_{μ} illetve a (205) függvényre, de esetenként az utóbbira is a rövidebb geminál hullámfüggvény kifejezéssel utalok, amennyiben ez nem értelemzavaró.

A geminál hullámfüggvény optimálása • Az SO geminálokból épített (205) hullámfüggvény optimálása a variációs elv alapján történik, magában foglalja az Araialterek és a C_{ij} elemekből épített C koefficiens mátrix optimálását[140]. (A pályák konkrét alakja az Arai-altereken belül immateriális, mivel a (209) kifejezés a kételektron függvény FCI kifejtését adja. A pályák altéren belüli rotációja és a C megfelelő transzformációja mellett ψ_{μ} helyben marad.)

A geminál alterek optimálása az MCSCF pályaoptimálással analóg feladat, az alterek közti rotációhoz tartozó pályagradiens és a (jellemzően közelítő módon épített) Hessmátrix segítségével, iteratív módon kerül megoldásra.

A geminál koefficiensek optimálása az

$$\frac{\partial \left[E_{\text{gem}} - \epsilon \text{Tr}(\boldsymbol{C}^{\dagger} \boldsymbol{C}) \right]}{\partial C_{mn}} = 0$$
(210)

feltételből kapható

$$\hat{H}_{\mu} \psi_{\mu,\xi} = E_{\mu,\xi} \psi_{\mu,\xi} , \quad \mu = 1, \dots$$
 (211)

sajátértékfeladatra vezet. A fentiekben a (205) Ansatz segítségével számított várható érték $E_{\text{gem}} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ és a (210) egyenlet bal oldalán álló második tag a normáltságot veszi figyelembe, mellékfeltételként.²¹ A (211) egyenlet a μ geminálhoz rendelt

$$\hat{H}_{\mu} = \sum_{ij}^{(\mu)} \sum_{\sigma} h_{ij}^{\text{eff},\sigma} i_{\sigma}^{+} j_{\sigma}^{-} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^{(\mu)} \sum_{\sigma\sigma'} \langle ij|kl \rangle i_{\sigma}^{+} j_{\sigma'}^{+} l_{\sigma'}^{-} k_{\sigma}^{-}$$
(212)

²¹ A geminálok $\text{Tr}_{(\mu)}(C^{\dagger}C) = 1$ összefüggéssel kifejezhető normáltsága mellett az SO geminálokkal épített (205) hullámfüggvény normált. A (μ) alsó index Tr kifejezésében az összegző indexek Araialtérre való megszorítását jelenti.

effektív Hamilton-operátor sajátérték-egyenlete, a geminál sajátérték és sajátfüggvény állapotindexe ξ . A (212) geminál Hamilton-operátor explicit módon tartalmazza a μ geminált alkotó két elektron Coulomb-kölcsönhatását (cf. a jobb oldal második tagja) és átlagtér-közlelítésben írja le a geminálok közötti kölcsönhatást. Ez utóbbiért felelős a

$$h_{ij}^{\text{eff},\sigma} = h_{ij} + \sum_{\nu \neq \mu_i,\mu_j} \sum_{kl}^{(\nu)} \left[D_{kl} \langle ik|jl \rangle - P_{kl}^{\sigma} \langle ik|lj \rangle \right]$$
(213)

effektív egyelektron integrál kifejezésében megjelenő második tag, ami a

$$P_{ij}^{\alpha} = \langle \Phi | i_{\alpha}^{+} j_{\alpha}^{-} | \Phi \rangle = (\mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{C})_{ij}$$
(214a)

$$P_{ij}^{\beta} = \langle \Phi | i_{\beta}^{+} j_{\beta}^{-} | \Phi \rangle = (CC^{\dagger})_{ji}$$
(214b)

spinfüggő egyrészecske sűrűségmátrix elemeket és a

$$oldsymbol{D}~=~oldsymbol{P}^lpha~+~oldsymbol{P}^eta$$

spinösszegzett egyrészecske mátrix elemeit tartalmazza (one particle reduced density matrix, 1-RDM). Az effektív egyelektron integrál (213) kifejezése a (68) általánosított Fock-mátrix kifejezésével mutat párhuzamot. Fontos különbség, hogy (213)-ban a ν összegző indexre $\nu \neq \mu_i, \mu_j$ megszorítás szerepel, ahol μ_i azt az Arai-alteret jelöli, amelyhez az $|i\rangle$ pálya tartozik. A h_{ij} és $\langle ij|kl \rangle$ integrálok az 1.4. fejezetben kerültek bevezetésre. A korábbiakhoz hasonlóan a σ index a spinfüggvényre utal, $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$.

A geminál hullámfüggvény spinje * A geminál koefficiens mátrix szimmetrikus része

$${}^{1}C = (C + C^{T})/2$$

és antiszimmetrikus része

$${}^{3}C = (C - C^{T})/2$$

segítségével a geminál függvény két tagra bontható

$$\psi_{\mu} = {}^{1}\psi_{\mu} + {}^{3}\psi_{\mu} \tag{215}$$

ahol

$${}^{1}\psi_{\mu} = \sum_{ij} {}^{1}C_{ij} i^{+}_{\beta} j^{+}_{\alpha} |\text{vac}\rangle , \qquad (216a)$$

$${}^{3}\psi_{\mu} = \sum_{ij}^{3} C_{ij} i^{+}_{\beta} j^{+}_{\alpha} |\text{vac}\rangle .$$
 (216b)

Könnyen megmutatható, hogy (216a) és (216b) külön-külön spin-sajátfüggvény, a ${}^{1}\psi_{\mu}$ komponens S = 0, míg a ${}^{3}\psi_{\mu}$ komponens S = 1 kvantumszámhoz tartozik. Ennek megfelelően a (215) geminál függvény spin-tiszta, szinglet amennyiben C szimmetrikus, spin-tiszta, triplet amennyiben C antiszimmetrikus és spin-kevert amennyiben ${}^{1}C$ és ${}^{3}C$ is nullától különböző.

A (205) geminál szorzat spinjéről az egyes geminálok spinje ismeretében, az impulzusmomentum csatolási szabályok segítségével tudunk nyilatkozni. Geminál szorzat függvényre a Serber spin-csatolási séma alkalmazása kézenfekvő, mivel ez kételektronos építőegységeken alapul[290]. Spin-tiszta geminál szorzatot két esetben kaphatunk. Szinglet geminálokból építkezve a (205) szimmetriája szinglet. Az ilyen geminál szorzatot szinglet csatolt geminálnak nevezzük, az irodalomban használatos a "perfect pairing" (PP) megjelölés is[139]. Triplet állapotot kapunk, ha a szorzat tényezői közül egy triplet, a többi szinglet. Ha a geminálok spin-tiszták, de két vagy több triplet is van közöttük, a (205) szorzat szükségképpen spin-kevert, mivel hiányzik a spin *z*komponensét jellemző, $M_S = \pm 1$ kvantumszámhoz tartozó tripletek szorzata, ami a helyes spin-csatoláshoz szükséges.²²

Az SO geminálokból épített (205) szorzat függvénnyel számítva a spin-négyzet várható értékét a

$$\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle = \frac{n_e}{2} - \sum_{\mu} \sum_{ij}^{(\mu)} C_{ji}^* C_{ij}$$
 (217)

kifejezésre jutunk[S32], ahol n_e az elektronok száma (erről feltesszük, hogy páros). A fenti képlet összhangban van a korábban említettekkel. Ha a C mátrix szimmetrikus, a (217) jobb oldalán álló második tag pontosan kiejti az első tagot, felhasználva a $C_{ji}^* = C_{ij}^*$ összefüggést és a geminálok normáltságát. Ez a szinglet csatolt geminál hullámfüggvény esete.

Ezen a ponton érdemes megjegyezni, hogy a triplet geminálokkal építkező (205)

 $^{^{22}}$ A spin z-komponensét tekintve mind a (206) geminál, mind a (205) geminál szorzat függvény $M_S = 0$ kvantumszámmal jellemezhető, mivel az alfa és béta spinű elektronok száma bennük egyforma.

hullámfüggvény kevert spinjének vannak hátulütői. Az 1.4.1. fejezetben említett UHF alapú MP PT problematikájához hasonló jelenség a spin-kevert geminál hullámfüggvény perturbatív korrekciójakor is fellép[291, 292]. A spin szennyezés kiküszöbölésére spin-projekció alkalmazható[293–296]. Nem tartozik szorosan a dolgozat tárgyához és terjedelmi okból sem kerülhet részletes ismertetésre, de említést érdemel, hogy a geminál hullámfüggvény spin-projekciót követő variációs optimálása kurrens téma, aminek teljes[S33] és ún. félprojekciót[S34] alkalmazó változata került ezidáig publikálásra doktorandusz tanítványokkal közösen.

Erősen ortogonális geminál hullámfüggvények válfajai • Az irodalom számos közelítést ismer, amely a (205) kifejezéssel jellemezhető. Ezen belül az erősen ortogonális geminál szorzat függvényosztály elemeiről szólunk röviden. A szinglet csatolt modellek körébe tartozik a Generalized Valence Bond Perfect Pairing (GVB-PP)[139], az Antisymmetrized Product of Strongly orthogonal Geminals (APSG)[140, 297, 298] és a Restricted Singlet type Strongly Orthogonal Geminals (RSSG)[299]. Az eltérő nevek kisebb-nagyobb formális eltérést takarnak. A GVB módszer például kétdimenziós Arai-altereket enged meg, az APSG módszer a felhasználó által specifikált bemeneti paraméternek tekinti az Arai-alterek dimenzióját míg az RSSG eljárásban az Arai-alterek dimenziója a hullámfüggvény optimálása során változhat, amennyiben ez az energia csökkenéssel jár.

A GVB modell geminál koefficiens mátrixa kétdimenziós, valós esetben teljesül rá $C^{\dagger} = C$ egyenlőség. Ebből fakadóan a (214) spinfüggő sűrűségmátrixok megegyezők és kommutálnak *C*-vel. A pályák forgási szabadságát az Arai-alterekben naturális pályák választásával rögzítve, nemcsak az 1-RDM, de a *C* mátrix is diagonális. A geminál normáltságát is figyelembe véve a koefficiens mátrix egyetlen szabad paramétert tartalmaz a

$$oldsymbol{C}_{ ext{GVB}} = \left(egin{array}{ccc} \cos \gamma_{\mu} & 0 \ 0 & -\sin \gamma_{\mu} \end{array}
ight)$$

kifejezésnek megfelelően. A γ_{μ} paraméter a geminál korreláció tartalmát hangolja, $\gamma_{\mu} = 0$ tartozik a HF határesethez. Nullától különböző γ_{μ} esetén a geminál két determinánsból áll, ami a kételektronos rendszer szinglet alapállapotának egzakt reprezentációja az adott, két MO-val építhető CI térben. Ez a két determinánsból álló leírás adja a lényegi eltérést a GVB és a HF modell között. A kétdeterminánsos reprezentáció kvalitatíve helyes modellezését adja mindazon jelenségeknek, melyekben a geminált

alkotó két elektron kölcsönhatása alapvetően fontos. Tipikus példa az egyszeres kovalens kötés disszociációja. A kötés nyújtásakor kialakuló két fragmensen lokalizált egy-egy elektron kölcsönhatásából eredő, ún. bal-jobb korrelációt (left-right correlation) a GVB hullámfüggvény tartalmazza.

Triplet geminálokat is megengedő modell az Unrestricted SSG[299], a Restricted Unrestricted Singlet type Strongly Orthogonal Geminals (RUSSG)[292], az Unrestricted Perfect Pairing[300] és az Unrestriction in Active Pairs (UAP)[301]. A szinglet csatoláson túllépő elméletek nagyobb változatossága annak köszönhető, hogy az erős ortogonalitás feltétele teljesíthető térbeli és spin-integrálással vagy csak a térbeli részre szorítkozva. A triplet komponens megjelenése növeli a hullámfüggvény flexibilitását. A kétdimenziós geminálok koefficiens mátrixában egy újabb paraméter jelenik meg a térbeli függvények erős ortogonalitását megkövetelő, általános esetben. A

$$\boldsymbol{C}_{\text{SLG}} = \cos(\delta_{\mu}) \begin{pmatrix} \cos \gamma_{\mu} & 0 \\ 0 & -\sin \gamma_{\mu} \end{pmatrix} + \sin(\delta_{\mu}) \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$
(218)

kifejezésből kiolvasható, hogy az új paraméter, δ_{μ} a szinglet-triplet komponens keverését valósítja meg amennyiben $\delta_{\mu} \neq 0, \pi/2, \text{míg } \gamma_{\mu}$ szerepe a GVB-nél látottakkal megegyező. Az optimális δ_{μ} paraméter nullától való eltérése a HF elméletből ismert ún. triplet instabilitással[302] analóg jelenség. A (218) képletben bevezettük a szigorúan lokalizált geminál (strictly localized geminal, SLG) rövidítést, amit a dolgozatban tetszőleges ortonormált pályakészleten írt, spinkevert geminálokkal épített, a térbeli függvények erős ortogonalitását feltételező függvény kategória megjelölésére használunk. Az SLG betűszó magába foglalja az RUSSG és UAP, pályaoptimált modelleket, de jelölhet pályaoptimálás nélkül kapott geminál szorzatot is.

Érdemes ebben az összefüggésben megvizsgálni az UHF hullámfüggvényt. Amos és Hall[303] munkája mutatott rá először az UHF hullámfüggvény geminál szerkezetére, ami az ún. párosított pályák[29, 303, 304] megszerkesztésével válik nyilvánvalóvá. Az UHF MO-k párosítása az alfa spinfüggvénnyel ellátott betöltött pályák térbeli része, $\{a_{\mu}\}$ és a béta spinfüggvénnyel ellátott betöltött pályák térbeli része, $\{b_{\mu}\}$ között fogalmazza meg az

$$\langle a_{\mu}|b_{\nu}\rangle = \lambda_{\mu}\delta_{\mu\nu} \tag{219}$$

követelményt. Az UHF hullámfüggvényt megkapjuk a

$$\psi^{+}_{\mu,\text{UHF}} = b^{+}_{\mu,\beta}a^{+}_{\mu,\alpha}$$

alakú geminálokkal írva a (205) sokelektronos hullámfüggvényt. Az Arai-tételre támaszkodva kijelenthető, hogy a (219) követelményből fakadóan az UHF geminálok kielégítik az erős ortogonalitás feltételét. Az UHF geminál koefficiens mátrixa a természetes pályák bázisán

$$C_{\text{UHF}} = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha_{\mu} & \sin(2\alpha_{\mu})/2 \\ -\sin(2\alpha_{\mu})/2 & -\sin^2 \alpha_{\mu} \end{pmatrix}$$
(220)

alakot ölt, ahol $\lambda_{\mu} = \cos(2\alpha_{\mu})$. A C_{UHF} szimmetrikus és antiszimmetrikus komponense sem nulla általában (eltekintve az $\alpha_{\mu} = 0$, RHF megoldástól) az UHF geminál ennek megfelelően spin-kevert. Ugyanakkor (220) nem tartalmaz annyi szabad paramétert, mint a (218) általános esethez tartozó koefficiens mátrix. Az UHF geminál esetén ugyanaz az α_{μ} paraméter hangolja a mátrix szinglet részének korreláció tartalmát és a szinglet-triplet komponens keveredését. Ebből a szemszögből az UHF hullámfüggvény megszorított SLG hullámfüggvényként fogható fel.

A dolgozat hátralevő részében ismertetett, geminál alapú PT korrekciók egyikében (6.2. fejezet) szinglet csatolt APSG a referencia hullámfüggvény. A másik esetben (6.3. fejezet) az UHF hullámfüggvény a kiindulópont, de a referencia nem minden ízében UHF. Itt az Arai-altereket UHF naturális pályákkal (unrestricted HF natural orbital, UNO) építjük, míg az UHF geminál koefficiensek kezdetiértéket adnak a (218) és (220) megfeleltetéséből származó

$$\sin(\delta_{\mu,\text{guess}}) = \sin(2\alpha_{\mu})/\sqrt{2}, \qquad (221a)$$

$$\cos(\gamma_{\mu,\text{guess}}) = \cos^2(\alpha_{\mu}) / \sqrt{\cos^4(\alpha_{\mu}) + \sin^4(\alpha_{\mu})}$$
(221b)

relációknak megfelelően. A δ_{μ} és γ_{μ} paramétereket a (211) egyenlet segítségével, SCF iterációban relaxáljuk. Az így előállt hullámfüggvényt tekinthetjük geminál koefficiens relaxált UHF függvénynek vagy UNO pályákon írt SLG függvénynek. Az utóbbi megközelítés alapján nevezzük a továbbiakban a 6.3. fejezet referencia függvényét USLG-nek, ahol "U" utal az UNO pályákra.

6.2. Linearizált coupled-cluster eljárás

A CC elmélet a Φ referencia függvényből kiindulva exponenciális paraméterezéssel állítja elő a korrigált hullámfüggvényt

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi\rangle \tag{222}$$

szerint. Az itt tárgyalt megközelítésben a referencia függvény a (205) képletnek megfelelő, APSG illetve GVB betűszóval jelölt, szigorúan ortogonális geminálok szinglet csatolt szorzata.

A

$$\hat{T} = \sum_{K} t_K \hat{X}_K \tag{223}$$

klaszter operátorban szereplő \hat{X}_K gerjesztő operátort a referencia függvényhez illeszkedő módon, Arai-altereken keltő és eltüntető operátorokkal szerkesztjük. A gerjesztések az érintett geminálok száma és az Arai-alterekben bekövetkező elektronszám-változás szerint kategorizálhatók. A klaszter operátor két geminált érintő, az Arai-alterekben elektronszám-őrző, ún. diszperzív tagja például

$$\hat{T}_{\text{disp}} = \sum_{\mu < \nu} \sum_{\xi \neq 0} \sum_{\zeta \neq 0} t_{\mu\nu}^{\xi\zeta} \psi_{\mu,\xi}^{+} \psi_{\nu,\zeta}^{+} \psi_{\nu,0}^{-} \psi_{\mu,0}^{-}$$
(224)

alakú, ahol $\psi_{\mu,\xi}$ és $\psi_{\mu,\zeta}$ a (211) egyenlet gerjesztett állapotú geminál megoldásaira utal, $\psi_{\mu,0}$ és $\psi_{\nu,0}$ az alapállapotú geminálok. A gerjesztés típusok bővebb bemutatását a dolgozat mellőzi, megjegyezve, hogy ezek a 6.3. fejezetben ismertetett kategóriák szinglet csatolt határeseteként adódnak. Fontos hangsúlyozni, hogy a gerjesztést megvalósító, Arai-altereken keltő és eltüntető operátorok közül az utóbbiak azok, amik minden esetben a (209) konstrukciónak megfelelők. A keltő operátorok még az Arai-alterekben elektronszám-őrző esetben sem feltétlenül a (209) képlettel adhatók meg, a (224) diszperzív klaszter operátor geminál keltő operátorai között például $M_S = \pm 1$ állapotok is megjelennek. Az Arai-alterekben elektronszám változással járó gerjesztések esetében $\psi_{\mu,\xi}$ egy-, három- illetve négyelektronos függvény lehet, ezek valójában nem nevezhetők geminálnak.

A (222) Ansatz-ot a Schrödinger-egyenletbe helyettesítve

$$\hat{H}e^{T}|\Phi\rangle = Ee^{T}|\Phi\rangle$$
,

 $e^{-\hat{T}}\mbox{-vel}$ balról szorzás után adódik az

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \tag{225}$$

egyenlet, amit balról $\langle \Phi | \hat{X}_J^{\dagger}$ -tal szorozva kapjuk az amplitúdókat meghatározó összefüggést. Ebben a Hamilton-operátor hasonlósági transzformáltjára vonatkozó Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)[48] reláció

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} \approx \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}]$$
(226)

alakú, linearizált közelítését alkalmazva jutunk a

$$\langle \Phi | \hat{X}_J^{\dagger}[\hat{T}, \hat{H}] | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{X}_J^{\dagger} \hat{H} | \Phi \rangle ,$$

linearizált coupled-cluster (LCC) amplitúdó egyenlethez, felhasználva az $\hat{X}_{J}^{\dagger}|\Phi\rangle = 0$ egyenlőséget. Behelyettesítve a klaszter operátor (223) kifejezését kapjuk a

$$\sum_{K} \underbrace{\langle \Phi | \hat{X}_{J}^{\dagger} (\hat{X}_{K} \hat{H} - \hat{H} \hat{X}_{K}) | \Phi \rangle}_{A_{JK}} t_{K} = \underbrace{\langle \Phi | \hat{X}_{J}^{\dagger} \hat{H} | \Phi \rangle}_{b_{J}}$$
(227)

lineáris egyenletrendszert, amit tömören

$$\mathbf{A} \ \mathbf{t} = \mathbf{b} \ . \tag{228}$$

alakban írhatunk.

Az energiát a (225) egyenletből $\langle \Phi |$ -vel való vetítéssel fejezhetjük ki, felhasználva Φ normált voltát. Az energiaképlet a BCH reláció (226) közelítése és a $\langle \Phi | \hat{T} = 0$ egyenlőség alkalmazása után az

$$E = \langle \Phi | \hat{H} + \hat{H}\hat{T} | \Phi \rangle \tag{229}$$

alakra hozható. Behelyettesítve a klaszter operátor (223) kifejezését és a (228) amplitúdó egyenlet megoldását, az energia

$$E = \underbrace{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}_{E_{\text{gem}}} + \sum_{K} b_{K}^{*} t_{K} = E_{\text{gem}} + \sum_{KJ} b_{K}^{*} A_{KJ}^{-1} b_{J}$$
(230)

alakot ölt, ahol A_{KJ}^{-1} a (227) lépésben bevezetett A inverzének elemeit jelöli. Az

energia fenti, (230) kifejezésének jobb oldalán álló második tag az 1.4.2. fejezet (58) képlete szerinti energia korrekció MR megfelelőjének tekinthető. Ehhez egyrészt azt kell felismerni, hogy a (227) lépésben bevezetett b_J mennyiség a referencia függvény *J*-edik gerjesztett állapottal vett kölcsönhatási mátrixeleme a Hamilton-operátoron keresztül. Másrészt azt kell látni, hogy a gerjesztő operátorok geminál állapotokkal való megfogalmazásának következményeképp

$$A_{JK} = \delta_{JK} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{X}_J^{\dagger} \hat{H} \hat{X}_K | \Phi \rangle ,$$

a fentiekben bevezetett A mátrix tehát az (59) elemekkel adott mátrix analógja.

A HF alapú LCCD elmélettel való párhuzam alapján olyan gerjesztéseket tekintünk a (223) klaszter operátorban, melyek az APSG referenciával közvetlenül kölcsönhatók, tehát $b_J \neq 0$. A klaszter operátor tagjai megfogalmazhatók a (224) diszperzív tag mintájára, de valójában tetszőleges ortonormált függvényrendszert alkalmazhatunk a gerjesztett függvények terének bázisvektoraiként, mivel az LCC elmélet ezen függvények unitér transzformációjára invariáns[305].

Az LCC módszer számításigényét tekintve a (228) lineáris egyenletrendszer megoldása a meghatározó, ami a gerjesztett függvények számának négyzetével skáláz.

Az itt kidogozott eljárás számos, geminál referenciára építkező korrelációs megközelítéssel állítható párhuzamba. Ebben a körben említhetők Kapuy[306–309], Paldus[310, 311], Surján[224, 285, 312–314], Li és munkatársai[315, 316] és Head-Gordon és munkatársai[291, 317, 318] munkái. Az utóbbi, Head-Gordon nevéhez köthető megközelítések jellemzően pivot függők, ami a 2.5 fejezetben tárgyalt, szintén rokon módszernek tekinthető optimált MCPT-re is jellemző.

6.2.1. Numerikus illusztráció

Az APSG alapú LCC korrekció teljesítőképességének bemutatására a He dimer kölcsönhatási energia profilja és a vízmolekula szimmetrikus disszociációja szolgál példaként. Az előbbi két geminált tartalmazó rendszer, az utóbbi frozen core közelítésben, négy geminált tartalmazó példa a korrelációszámítás szempontjából. A hibákat FCI számítások eredményéhez mérjük.

Két He atom kölcsönhatási energiája a 14. ábrán látható a távolság függvényében, a teljes energiákból kivonva a négy módszer közös $R \to \infty$ határértékét. Az APSG görbén látható sekély minimum bázis szuperpozíciós hiba eredménye, a nemesgáz atomok vonzásáért felelős interatomos (jelen esetben intergeminális) korrelációt az APSG modell



14. ábra. A He dimer kölcsönhatási energiája, cc-pVDZ[319] bázisban. Az APSG számításban öt függvény alkotja a He atom gemináljának Arai-alterét. Az LCC feliratú görbék a (230) szerint számított energiára utalnak. Az LCC korrekció az APSG referenciával közvetlenül kölcsönható gerjesztéseket tartalmazza a klaszter operátorban, míg az "LCC-disp" a (224) klaszter operátorra szorítkozik. A kölcsönhatási energiák Boys-Bernardi korrekció[320] nélküli értékek.

nem tartalmazza. A csak diszperziós típusú gerjesztésekre szorítkozó APSG-LCC-disp korrekció a FCI szintű teljes kölcsönhatási energia mintegy kétharmadát megadja, de a minimum helyét körülbelül 0.2 Å értékkel túlbecsüli. Az APSG referenciával közvetlenül kölcsönható gerjesztések mindegyikét figyelembe vevő APSG-LCC módszer a 14. ábrán nem különböztethető meg a FCI eredményektől.

A vízmolekula szimmetrikus disszociációjának példáján a He dimer biztató eredményéhez hasonló kép csak az egyensúlyi geometria környékén mutatkozik GVB-LCC esetén. A 15. ábra tanúsága szerint mintegy 2 Å O-H kötéstávolság környékén egy szingularitás jelentkezik a görbén és az egyensúlyi geometria tartományénál jóval nagyobb, 10 mE_h nagyságrendű hibát tapasztalunk a disszociációs rezsimben.

A GVB-LCC görbén jelentkező szingularitás a (228) lineáris egyenletrendszer együtthatómátrixának nulla sajátértékéből adódó, tipikus jelenség. A GVB-LCC-hez hasonló viselkedést tapasztaltak Head-Gordon és munkatársai az általuk javasolt, ún. "imperfect pairing" közelítésben[317]. Egy későbbi munkában rámutattak, hogy a hiba forrása a disszociáció nyomán kialakuló fragmens helytelen spinkvantumszáma[291].

Hasonló jelenségre hívják fel a figyelmet Li és munkatársai egy geminál alapú CC stúdiumban[316].

A geminál modellben adódó fragmens spint magunk is vizsgáltuk, nemzetközi kooperációban, összehasonlítva a szinglet csatolt megközelítést a triplet geminál komponenst is megengedő módszerekkel[S30]. Numerikus és analitikus eredményeink azt igazolták, hogy egy atomhoz kacsolódó több kovalens kötés nyújtása esetén a kialakuló fragmensek spinje konstrukciónál fogva helytelen a szinglet csatolt modellben. A fragmensek helyes spinállapotának leírásához szükség van a geminálok triplet komponensére is.





Érdekes megfigyelni, hogy triplet geminálok szerepet kapnak az APSG-LCC korrekcióban, a klaszter operátor paraméterezése, a (224) egyenlet kapcsán említettek szerint. Ennek alapján várható volna a helytelen fragmens spin és a korrelációs módszer ebből fakadó nehézségének kiküszöbölése. Hogy mégsem ez a helyzet, az a triplet geminált tartalmazó gerjesztések és a többi gerjesztés merőben eltérő jelentőségével magyarázható. Míg a disszociáló többszörös kötés gemináljainak triplet állapota a

referencia kvalitatíve helyes leírásához elengedhetetlen, az operátor többi tagja nem játszik ehhez fogható, esszenciális szerepet. A helyzet értelmezésére az 1.4.2. fejezetben bevezetett sztatikus és dinamikus korrelációs fogalma hívható segítségül. A disszociáló többszörös kötés triplet gemináljai a sztatikus korrelációért felelősek, mint ilyenek, külön kezelést kívánnak a dinamikus korrelációt adó, többi gerjesztéstől. A sztatikus és dinamikus korrelációt leíró amplitúdók egy lépésben történő figyelembevétele műtermék effektust eredményezhet, ahogy a 15. ábra mutatja. A jelenség analóg a HF alapú korrelációs módszerek megbízhatatlanná válásával kovalens kötés disszociációjának leírásakor. Szinglet csatolt geminál szorzat referencia esetén egyszeres kovalens kötés disszociációja problémamentes, de egy atomhoz kapcsolódó két- vagy több kovalens kötés egyszerre nyújtása hasonló effektussal jár.

A fragmens spin vizsgálatával nyert betekintés a probléma kezelésének módjára is rávilágít, jelezve, hogy a sztatikus korrelációt leíró hullámfüggvény komponenseket a referencia szintjén figyelembe kell venni. Ezen a megfigyelésen alapul Murphy és Messmer GVB alapú megszorított CI referenciára építő PT korrekciója[142]. A sztatikus korreláció kezelésére alkalmas az 1.4.4. fejezetben említett "single-but-multi" illetve "diagonalize-then-perturb" metodológia is. A dolgozat az előbbi eljárást mutatja be, a vízmolekula szimmetrikus O-H kötésnyújtásának 15. ábrán illusztrált példáját tekintve[S31]. A referencia függvény ebben a megközelítésben

$$\Phi_{\text{GVB-RP}} = c_{SS}\Phi_{\text{PP}} + \frac{c_{TT}}{\sqrt{3}} \underbrace{\left(\stackrel{3}{\uparrow} \psi_{4}^{+3} \psi_{3}^{+} + \stackrel{3}{\downarrow} \psi_{4}^{+3} \psi_{3}^{+} - \stackrel{3}{\downarrow} \psi_{4}^{+3} \psi_{3}^{+} \right) \psi_{2}^{+} \psi_{1}^{+} |\text{vac}\rangle}_{\Phi_{\text{RP}}^{34}} (231)$$

alakú, ahol PP a szinglet geminálokkal (205) szerint szerkesztett függvényt jelöli, és a disszociáló O-H kötésekhez tartozó $\mu = 3, \nu = 4$ indexű geminálokon vesszük figyelembe a triplet komponenseket a (231) jobb oldalán álló második taggal. A "restricted pairing" (RP) megjelölés, Faglioni és Goddard nyomán[321] arra utal, hogy három és több triplet geminál csatolását nem tekintjük, illetve a két tripletet tartalmazó lehetőségek tekintetében is csak a $\mu = 3, \nu = 4$ párra szorítkozunk. Érdemes megfigyelni, hogy a spin csatolás következményeképp $\Phi_{\rm RP}^{34}$ három geminál szorzat összege. A $\Phi_{\rm RP}^{34}$ kifejezésében szereplő $M_S = \pm 1$ geminálok képlete

$$|^{3}_{\uparrow}\psi_{\mu}\rangle = \sum_{i < j}^{(\mu)} {}_{\uparrow}C_{ij} i^{+}_{\alpha}j^{+}_{\alpha}$$

illetve

$$|^{3}_{\downarrow}\psi_{\mu}\rangle = \sum_{i< j}^{(\mu)} {}_{\downarrow}C_{ij} i^{+}_{\beta}j^{+}_{\beta} .$$

A (231) hullámfüggvény c_{SS} és c_{TT} koefficienseit a Hamilton-operátor Φ_{PP} és Φ_{RP}^{34} meghatározta kétdimenziós altéren írt mátrixának normált, alapállapotú sajátvektora adja.

A (231) hullámfüggvény energiáját és ennek LCC korrekcióját a 15. ábra mutatja. A GVB és GVP-RP görbék összevetéséből látható, hogy (231) triplet geminálokat tartalmazó komponense nem befolyásolja számottevően az energiát az egyensúly környékén, de valamelyes javulást eredményez a disszociációs rezsimben. Markáns különbséget hoz ugyanakkor $\Phi_{\text{GVB-RP}}$, mint referencia, hiszen a GVP-RP LCC görbe mentes a műtermék effektustól, a 15. ábra skáláján nem megkülönböztethető a FCI tejes energia grafikonjától.

6.3. Geminál szerkezetre építő PT

Erősen ortogonális geminál szorzat referencia esetén kézenfekvő a CI tér gerjesztett függvényeit Arai-alterekben szerkesztett fragmensek szorzataként előállítani. Erre a konstrukcióra utal a fejezetcím "geminál szerkezet" kifejezése. A 6.2. fejezetben említésre kerültek ezek a gerjesztett állapotok, megjegyezve, hogy az unitér invariancia miatt a függvények konkrét alakja LCC módszer esetén nem számít, csupán az általuk feszített altér érdekes. Ez a fejezet eltérő ebben a tekintetben, itt a Hamilton-operátor egy olyan partícióját vizsgáljuk, amely mellett a gerjesztett függvények geminál szerkezete jelentőséggel bír.

Eltérés mutatkozik az előző fejezettől a referencia konstrukciójában is. Míg a 6.2. fejezetben szinglet csatolt geminál szorzat adja a nulladrendű függvényt, itt spin-kevert geminálokból álló szorzatot tekintünk kiindulópontnak. A PT korrekció alkalmazása a 6.1. fejezet végén említett, USLG betűszóval rövidített, geminál koefficiens relaxált UHF hullámfüggvényre vonatkozik. Érdemes azonban megjegyezni, hogy a levezetés tetszőleges pályákon írt, kétdimenziós Arai-altereket tartalmazó SLG függvényre érvényes, a kapott képletek ezért alkalmasak a pályaoptimálást is tartalmazó RUSSG vagy UAP függvények korrekciójára is.

Az elmélet központi eleme a nulladrendű Hamilton-operátor, ami ebben az esetben
a (212) effektív geminál Hamilton-operátorok összege

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{\mu}^{n_e/2} \hat{H}_{\mu} + \hat{H}_V^{(0)}.$$
(232)

A $V = n_e/2+1$ rövidítés a virtuális pályák alterére utal. Ezek azok a pályák, amik a Φ_{SLG} függvényt alkotó egyik geminálhoz sem rendeltek. A nulladrendű Hamilton-operátor $\hat{H}_V^{(0)}$ tagjára két opciót vizsgálunk

$$\hat{H}_V^{(0)} = \hat{H}_V ,$$
 (233a)

$$\hat{H}_{V}^{(0)} = \sum_{ij}^{(V)} \sum_{\sigma} h_{ij}^{\text{eff},\sigma} i_{\sigma}^{+} j_{\sigma}^{-}, \qquad (233b)$$

ahol (233a) jobb oldalán a (212) effektív geminál Hamilton-operátor $\mu = V$ esete áll. A (212) kifejezését a fenti (233b)-vel összehasonlítva látható, hogy a különbség (233a) és (233b) között az operátor kételektronos tagjában van, ami (233a)-ban szerepel de (233b)ben nem. Erre utal a V2 rövidítés, ami a továbbiakban a (233a) változatot takarja és ennek megfelelően V1 rövidítés jelzi a (233b) kifejezéssel írt nulladrendet.

A (211) sajátérték-egyenletből következően a $|\Phi_{SLG}\rangle$ geminál szorzatra teljesül a

$$\hat{H}^{(0)} \ket{\Phi_{\mathrm{SLG}}} = E^{(0)} \ket{\Phi_{\mathrm{SLG}}}$$

nulladrendű egyenlet, ahol a nulladrendű sajátérték

$$E^{(0)} = \sum_{\mu=1}^{n_e/2} E_{\mu,0} ,$$

az alapállapotú geminál energiák összege. Az átlagtér megközelítések jellegzetes vonása, hogy az effektív Hamilton-operátor sajátértékeinek összege túlbecsli a Coulombkölcsönhatást. A fenti $E^{(0)}$ képlet a geminálok taszítását veszi kétszer figyelembe, ami a $|\Phi_{SLG}\rangle$ referenciával képzett várható érték, az elsőrendig pontos

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Phi_{\text{SLG}} | \hat{H} | \Phi_{\text{SLG}} \rangle = E_{\text{SLG}}$$
(234)

energia szintjén javul meg.

A referencia elsőrendű korrekciója, (19)-nek megfelelően

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{\hat{P}}{E^{(0)} - \hat{H}^{(0)}} \hat{H} |\Phi_{\text{SLG}}\rangle,$$
 (235)

ahol \hat{P} az 1.1. fejezetben bevezetett, komplementer tér projektora. Az elsőrendű hullámfüggvényt

$$\Psi^{(1)} = \sum_{K} c_{K}^{(1)} \phi_{K} , \qquad (236)$$

alakban írva az elsőrendű koefficiensek a (235) egyenletnek megfelelően

$$c_K^{(1)} = \sum_L R_{KL} H_{L0}$$
(237)

képlettel adhatók meg, ahol $H_{L0} = \langle \phi_L | \hat{H} | \Phi_{SLG} \rangle$ és a nulladrendű redukált rezolvens mátrixelemei

$$R_{KL} = \langle \phi_K | \frac{\hat{P}}{E^{(0)} - \hat{H}^{(0)}} | \phi_L \rangle .$$
 (238)

Az energia másodrendű korrekciója a (21) szerint

$$E^{(2)} = \langle \Phi_{\text{SLG}} | \hat{H} | \Psi^{(1)} \rangle = \sum_{K} H_{0K} c_{K}^{(1)}$$
(239)

alakban írható az elsőrendű hullámfüggvénnyel kifejezve.

A fenti képletek kiértékeléséhez az elsőrendű hullámfüggvény (236) kifejtésében szereplő ϕ_K gerjesztett állapotok specifikálandók. A korábban említetteknek megfelelően ezek

$$\phi_K = \prod_{\mu} \vartheta_{\mu}^+ |\text{vac}\rangle \tag{240}$$

alakban állnak elő, ahol ϑ^+_{μ} a μ indexű Arai-altérhez tartozó pályák fermion-operátoraival megfogalmazott, egy-, két-, három- vagy négyelektronos állapotot kelt.²³ A (240) alakú gerjesztett függvények egyik előnye, hogy ortonormált függvényrendszert alkotnak,

²³ Mivel USLG esetén az Arai-alterek legfeljebb kétdimenziósak lehetnek, négynél magasabb elektronszám kizárólag a virtuális altérnél fordulhat elő. A Hamilton-operátor kétrészecske természete miatt az ilyen állapotok az SLG hullámfüggvénnyel közvetlenül nem kölcsönhatók, ezért ezeket a (236) kifejtésben és a (238) mátrix számításakor nem vesszük figyelembe.

amennyiben az egy μ indexhez rendelt eltérő ϑ_{μ} fragmensek ortonormáltak. Ez utóbbi feltételt biztosítjuk. A ϕ_K függvények másik, ennél is fontosabb tulajdonsága, hogy a geminál effektív Hamilton-operátorok összegeként írt (232) nulladrendű operátor reprezentációja ezek bázisán blokk-diagonális. A blokk-diagonális szerkezetnek az elsőrendű egyenlet megoldása szempontjából van jelentősége, hiszen a mátrix inverzió, amit a nulladrendű redukált rezolvens implikál, blokkonként számítható.

A gerjesztett függvények számbavételére kategóriákat fogalmazunk meg. A ϕ_K (240) kifejezésében az alapállapottól eltérő geminálok száma jelenti a fő kategóriát, ezt II, III illetve IV jelöli. Amennyiben a gerjesztett Arai-alterek egyike a virtuális altér, erre II \mathscr{V} , III \mathscr{V} ital. Az egyes fő kategóriákon belül külön eseteket jelentenek az eltérő elektronszámú illetve eltérő M_S kvantumszámú Arai-alterek. A rövidség kedvéért a dolgozatban a fő kategóriák gerjesztett függvénye szerepel csak képlet szinten. A kategóriák egyes eseteit is tartalmazó enumerációt a 16. és 17. ábra illusztrálja. Az egyes esetek függvényeinek részletesebb, táblázatos leírása az eredeti publikációban megtalálható[S32]. Ezen a ponton érdemes megjegyezni, hogy az egyetlen gerjesztett geminált tartalmazó, I függvény kategória elemei a (211) effektív Schrödinger-egyenlet miatt nem kölcsönhatók az SLG referencia állapottal, ezért ezt a kategóriát nem vesszük figyelembe az elsőrendű hullámfüggvény szerkesztésekor.

A virtuális alteret nem tartalmazó gerjesztett függvény kategóriák általános képlete, egymástól különböző értékű $\kappa, \lambda, \nu, \mu$, indexeket feltételezve

II-es kategória:
$$\phi_K = \vartheta^+_{\mu} \vartheta^+_{\nu} \prod_{\substack{\rho=1\\ \rho \neq \mu, \nu}}^{n_e/2} \psi^+_{\rho,0} |\text{vac}\rangle, \ \nu, \mu < V$$
 (241a)

III-as kategória:
$$\phi_K = \vartheta^+_{\mu} \vartheta^+_{\nu} \vartheta^+_{\lambda} \prod_{\substack{\rho=1\\ \rho \neq \mu, \nu, \lambda}}^{n_e/2} \psi^+_{\rho, 0} |\text{vac}\rangle, \ \lambda, \nu, \mu < V$$
 (241b)

IV-es kategória:
$$\phi_K = \vartheta^+_\mu \vartheta^+_\nu \vartheta^+_\lambda \vartheta^+_\kappa \prod_{\substack{\rho=1\\ \rho \neq \mu, \nu, \lambda, \kappa}}^{n_e/2} \psi^+_{\rho,0} |\text{vac}\rangle, \ \kappa, \lambda, \nu, \mu < V$$
 (241c)

A virtuális alteret tartalmazó gerjesztett függvény kategóriák általános képlete, analóg

módon, egymástól különböző értékű λ, ν, μ , indexeket feltételezve

II
$$\mathscr{V}$$
 kategória: $\phi_K = \vartheta_V^+ \vartheta_\mu^+ \prod_{\substack{\rho=1\\ \rho \neq \mu}}^{n_e/2} \psi_{\rho,0}^+ |\text{vac}\rangle, \ \mu < V$ (242a)

III
$$\mathscr{V}$$
 kategória: $\phi_K = \vartheta_V^+ \vartheta_\mu^+ \vartheta_\nu^+ \prod_{\substack{\rho=1\\ \rho \neq \mu, \nu}}^{n_e/2} \psi_{\rho,0}^+ |\text{vac}\rangle, \ \nu, \mu < V$ (242b)

IV
$$\mathscr{V}$$
 kategória: $\phi_K = \vartheta_V^+ \vartheta_\mu^+ \vartheta_\nu^+ \vartheta_\lambda^+ \prod_{\substack{\rho=1\\ \rho \neq \mu, \nu, \lambda}}^{n_e/2} \psi_{\rho,0}^+ |\text{vac}\rangle, \ \lambda, \nu, \mu < V$ (242c)

A gerjesztési kategóriák általános kifejezésében szereplő ϑ_{μ} függvények kételektronos Arai-altér esetén a (211) egyenlet $\psi_{\mu,\xi}$ gerjesztett állapotai, amennyiben $\mu < V$. Egyéb helyzetekben, tehát töltésátvitelben érintett $\mu < V$ Arai-altér illetve a virtuális altér esetén elektronszámtól függetlenül, determinánsok adják a ϑ_{μ} függvényeket.

A fent soroltak ismeretében a H_{L0} és $\langle \phi_K | E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} | \phi_L \rangle$ mátrixelemek esetekre lebontva megszerkeszthetők, ezek kifejezése megtalálható az [S32] publikáció függelékében.

A módszer számítási költségét tekintve az elsőrendű koefficiensek (237) képlet szerinti előállítása a meghatározó, amit a gyakorlatban lineáris egyenletrendszer megoldásaként kapunk, a redukált rezolvenst jelentő mátrix inverz közvetlen előállítása helyett. A virtuális alteret nem érintő, II-IV gerjesztési kategóriák számításának költsége elhanyagolható a rendszer méretének ötödik hatványával skálázó integrál transzformáció mellett. A virtuális alteret érintő gerjesztések között a leginkább számításigényes eset $\mathcal{O}(n_{occ}^2 \dim_V^4)$ műveletigényt mutat V2 partícióban, a virtuális altér dimenzióját dim_Vvel jelölve. A V1 partíció vizsgálatát a számítási költség indokolja, mivel ennek alkalmazásával a műveletigény előnyösebb, $\mathcal{O}(n_{occ}^2 \dim_V^2)$ módon függ a betöltött geminálok számától és a virtuális altér dimenziójától.

Itt érdemes megjegyezni, hogy a módszer az Arai-altereken belüli pályarotációra invariáns, mind a V1, mind a V2 partícióban. Az egydimenziós geminálokat jelentő, HF szintű betöltött pályák egymás közötti rotációja ugyanakkor nem megengedett. Ezek tekintetében pszeudo-kanonikus választást vizsgál a numerikus illusztrációs fejezet.

Az SLG referencia függvény spin-sértése esetén a PT korrigált hullámfüggvény is várhatóan spin szennyezett, ugyanakkor spin-tiszta SLG függvényből kiindulva a fent részletezett PT eljárás nem generál spin szennyezést. Ez utóbbi tulajdonság annak



16. ábra. A (241) gerjesztett függvény kategóriákhoz tartozó esetek, melyek a (232) nulladrendű Hamilton-operátoron keresztül nem kölcsönhatók. A gerjesztésben érintett Arai-altereket buborékok és latin nagybetűk jelölik (eltérés a szövegbeli, görög kisbetűs jelöléstől). A nyilak a gerjesztessel járó elektron transzferre utalnak, az elektronokat pöttyök szimbolizálják. A pöttyök feketétől eltérő szinezése az α és β spinű elektronokat különbözteti meg. A feketétől eltérő színű nyilak spin-váltó gerjesztést jelölnek.



17. ábra. A (242) gerjesztett függvény kategóriákhoz tartozó esetek. A jelölések a 16. ábrával megegyezők, V a virtuális altérre utal.

köszönhető, hogy \hat{H} és $\hat{H}^{(0)}$ is kommutál a spin-négyzet operátorral ebben az esetben illetve, hogy a (241) és (242) kategóriákban megfogalmazott gerjesztett függvények az \hat{S}^2 invariáns alterét alkotják.

A (237) és (239) munkaképletekkel megadható, az alábbiakban USLGPT-vel rövidített módszer numerikus eredményeinek diszkutálása előtt röviden érdemes szólni a rokon irodalmi eljárásokról. A módszer előfutárának a szinglet csatolt referenciára építkező, (232) típusú nulladrendet alkalmazó PT eljárás tekinthető, melyet Rosta és Surján[180] dolgozott ki. Szinglet csatolt referenciát feltételez Xu és Li munkája[284] is, amely szintén geminál effektív Hamilton-operátorokkal szerkesztett nulladrendű operátort alkalmaz, de ennek kifejezése némileg eltér a (232) képlettől. Triplet geminálokat tekintő referencia függvény korrekciójára Rassolov és munkatársai dolgoztak ki PT eljárást[167, 292] A lényegi eltérés az USLGPT és Rassolov munkái között a nulladrend megfogalmazásában van, Rassolov az EN partíciót preferálja. Érdekes kapcsolatot jelent a Pulay javasolta UNO-CAS[322, 323], amennyiben a (241) II-IV gerjesztési kategóriákra szorítkozó USLGPT az UNO-CAS PT közelítésének tekinthető. Ezen függvények alterében a magasabb rendű PT korrekciókat megszerkesztve, konvergencia esetén az UNO-CAS energia állna elő. A (242) II𝒴-IV𝒴 gerjesztési kategóriák ebben az értelemben az UNO-CAS-en túllépő PT járulékot generálnak.

6.3.1. Numerikus illusztráció

Az illusztratív eredményekből a biradikális karaktert mutató dehidrobenzolok példáját idézi a dolgozat, bővebb numerikus vizsgálat az eredeti publikációban található[S32]. A dehidrobenzolok alapállapota szinglet szimmetriájú, amihez viszonylag közel esik energiában az első gerjesztett, triplet szimmetriájú állapot. A szinglet-triplet felhasadás a biradikális karakter növekedésével párhuzamosan, orto, meta, para sorrendben csökken. Bázis és geometria tekintetében a számítás a [324] publikációhoz illeszkedik, ez ad lehetőséget ugyanis a pontosabb, ún. "spin-flip" CC módszerrel való összevetésre. Az USLG és az erre építő PT négy kétdimenziós Arai-alteret alkalmaz, ezek egyike, a biradikális karaktert hordozó geminál szigma szimmetriájú pályákból áll, három másik geminál a szénatomok π pályáit tartalmazó molekulapályákból épül.

Az UHF hullámfüggvény meghatározásához szükséges kezdőpályák generálása Tóth és Pulay algoritmusát követte[325]. Az alkalmazott egyelektron pályák az $M_S = 0$ UHF megoldás természetes pályái. A szinglet (ill. szinglet-szerű) USLG megoldás a (211) egyenletek alapállapotú megoldásainak segítségével áll elő. A triplet USLG függvény építéséhez az önkonzisztens iteráció a biradikális karakterért felelős, szigma geminál tekintetében az első gerjesztett gyököt, a többi esetén az alapállapotú gyököt veszi. **Spin kontamináció** A spin négyzetének várható értéke UHF szinten erős spin szennyezésre utal, az értékek 1.30, 1.01 és 1.71 rendre az orto-, meta- és paradehidrobenzol $M_S = 0$ állapotában. Az USLG szintű geminál koefficiens optimálás nyomán a spin kontamináció nagymértékben javul. Mindhárom molekula esetén a tripletnek megfelelő, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 2.00$ értéket kapjuk, amennyiben a szigma geminálon az első gerjesztett míg a többi esetén az alapállapotot véve iteráljuk a (211) egyenleteket. Hasonló a tapasztalat az orto és meta izomer alapállapota esetén, ahol az alapállapotú gyököket véve, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.00$ érték adódik az USLG geminál koefficiens optimálás nyomán. Kivételt a para-dehidrobenzol jelent. Itt az alapállapotú geminál függvényekkel kapott megoldás USLG szinten is jelentős spin-szennyezést tartalmaz, a spin-négyzet várható értéke $\langle \hat{S}^2 \rangle = 1.05$.

12. táblázat. Az UNO-k betöltési száma (n_{UHF}) és a geminál koefficiens mátrixban szereplő paraméterek értéke, cf. (218), (220) és (221) az orto-, meta-, és para-dehidrobenzol példáján. A radikális karaktert a szigma szimmetriájú pályákból álló geminál/1 hordozza, a 2-4 számú geminálok π molekulapályákból épülnek. A molekulák geometriája a [324] publikációnak megfelelő, a bázis 6-31G*.

paraméter	geminál/1	geminál/2	geminál/3	geminál/4				
orto-dehidrobenzol								
n_{UHF}	1.553, 0.447	1.844, 0.156 1.877, 0.123		1.969, 0.031				
$\gamma/^{o}$, UHF	16.1	4.83	3.76	0.91				
$\delta/^{o}$, UHF	36.1	22.3	19.9	10.1				
$\gamma/^{o}$, USLG	19.2	8.81	7.01	1.41				
$\delta/^o$, USLG	0.00	0.00	0.00	0.00				
meta-dehidrobenzol								
n_{UHF}	1.436, 0.534	1.945, 0.055	1.968, 0.032	1.994, 0.006				
$\gamma/^{o}$, UHF	21.4	1.63	0.94	0.17				
$\delta/^o$, UHF	39.5	13.4	10.3	4.44				
$\gamma/^o$, USLG	23.7	7.41	7.51	2.42				
$\delta/^o$, USLG	0.00	0.00	0.00	0.00				
para-dehidrobenzol								
$n_{\rm UHF}$	1.097, 0.903	1.831, 0.169	1.836, 0.164	1.960, 0.040				
$\gamma/^o$, UHF	39.5	5.29	5.11	1.16				
$\delta/^o$, UHF	44.7	23.2	22.8	11.4				
$\gamma/^{o}$, USLG	39.3	8.96	7.88	1.76				
$\delta/^{o}$, USLG	41.3	9.90	12.6	6.23				

A jelenség hátterébe enged betekintést a szinglet (ill. szinglet-szerű) állapotok geminál paramétereit gyűjtő 12. táblázat. Az UHF geminál paramétereket tekintve

látható, hogy mindhárom izomer esetén jelentős a triplet komponens súlya (i.e. nullától eltérő δ paraméter). Szembetűnő a biradikális karaktert hordozó szigma geminál megkülönböztetett szerepe is (geminál/1 a táblázatban), az ehhez tartozó γ és δ paraméterek értéke határozottan nagyobb a π geminálok megfelelő értékeinél. A geminál paraméterek relaxációja, az UHF-től az USLG függvényre lépve, látványos hatással van az orto és meta izomerek esetén. A δ paraméterek nullává válásával párhuzamosan a γ paraméterek valamelyes növekedést mutatnak az UHF értékhez képest. Ez azzal magyarázható, hogy a (220) geminál koefficiensre vonatkozó, egyparaméteres megszorítást elengedve, a kétparaméteres (218) geminál koefficiens mátrixra tértünk át. Ez utóbbi képben válik nyilvánvalóvá, hogy az intrageminális, bal-jobb korreláció a rendszer megfelelő leírását adja, az intergeminális korrelációt hordozó, triplet geminál komponensekre valójában nincs szükség. A spin-szennyezés megjelenése a geminál szorzatban csupán a megszorított, UHF parametrizáció következménye.

Nem ez a helyzet a para-dehidrobenzol esetén. Ahogy a 12. táblázat adatai tükrözik, a triplet geminál komponensek súlya az USLG hullámfüggvényben ugyan csökken az UHF-fel összevetve, de nem válik nullává. Hiába engedjük el tehát a geminál koefficiensek UHF megszorítását, az intrageminális bal-jobb korreláció ebben az esetben nem ad elégséges leírást az alapállapotról. Ez arra utal, hogy az intergeminális korreláció szerepe ennél az izomernél jelentős (t.i. számottevő az előző fejezetbeli, (231) képletben írt RP komponens súlya az egzakt hullámfüggvényben).

Tömören azt mondhatjuk, hogy a kétparaméteres (218) geminál koefficiens mátrix bevezetésével a spin szimmmetria-sértés szerepe az intrageminális korreláció leírásában megszűnik, megmarad ugyanakkor ez a szerep az intergeminális korreláció vonatkozásában.

Szinglet-triplet felhasadás • A referencia függvény jellegének imént bemutatott markáns eltérése a 13. táblázatban gyűjtött USLG szintű energetikai adatokban nem tükröződik. Az alapállapot USLG energiája mindhárom izomer esetében valamivel jobb közelítésnek bizonyul az SF-CIS adatnál, az adiabatikus USLG gerjesztési energia nagyságrendileg megegyezik a referenciául szolgáló SF-OD adattal.

A PT korrekciók ugyanakkor egészen eltérő viselkedést mutatnak a para és a másik két izomert összevetve. Az orto és meta izomer esetén csekély javulást látunk a teljes energiában a virtuális alteret nem érintő gerjesztésekre szorítkozó, "sztatikus" korrekció nyomán, míg a gerjesztési energia határozottan javul. A teljes USLGPT korrekció nyomán az alapállapot energiájának javulása jelentős, míg a gerjesztési energiákban mintegy 10-

20% túlkorrekciót látunk az SF-OD adathoz viszonyítva az orto és meta esetben. Biztató a V1 és V2 partícióban kapott eredmények hasonlósága, ami előmozdíthatja a kisebb számításigényű V1 partíció gyakorlati alkalmazását.

A para izomert tekintve az USLGPT eljárás megbízhatatlannak mutatkozik a szinglettriplet felhasadás leírására. Az állapotok sorrendje megfordul, ami nyilvánvalóan a szinglet állapot elégtelen leírásának következménye a triplethez viszonyítva. Ez azért különösen érdekes, mivel a szinglet csatolt geminált szorzattal összevetve az alapállapot leírása nyilvánvalóan javult (hiszen variációs eljárás eredményeképp adódtak nullától eltérő δ paraméterek). A jelenség gyökere az UHF alapú MP korrekció problematikájával analóg módon a spin-szennyezésben keresendő[61]. Megoldást jelenthet a spin-sértés kiküszöbölése a referencia szintjén vagy a PT korrekció egyenleteiben.

13. táblázat. Az alapállapot teljes energiája E_h egységben és adiabatikus gerjesztési energiák eV egységben az orto-, meta- és para-dehidrobenzol molekulára, 6-31G* bázisban. Az USLG szintjén kétszer betöltött pályák pszeudo-kanonikusak. A geometriát meghatározó paraméterek¹ forrása a [324] publikáció.

módszer	o-dehidrobenzol		m-dehidrobenzol		p-dehidrobenzol	
	${}^{1}A_{1}$	${}^{3}B_{2}$	${}^{1}A_{1}$	${}^{3}B_{2}$	$^{1}A_{g}$	${}^{3}B_{1u}$
USLG	-229.45486	1.301	-229.43106	0.378	-229.42265	0.140
USLGPT2, sztatikus	-229.51746	1.472	-229.48767	0.522	-229.46806	-0.129
USLGPT2, V1	-230.08945	1.609	-230.06365	0.879	-230.02951	-0.295
USLGPT2, V2	-230.03305	1.617	-230.00763	0.881	-229.97297	-0.290
SF-CIS ⁴	-229.42629	0.960	-229.40348	0.118	-229.39737	0.014
SF-OD ⁴	-230.19490	1.490	-230.17066	0.696	-230.15415	0.174
kísérlet ⁵	1.628 ±	= 0.013	0.911 ±	= 0.014	0.165	± 0.016

¹A p-dehidrobenzol geometriája az [S32] publikációban írtak szerint korrigálva.

⁵ Forrás: [326].

⁴ Forrás: [324].

Kitekintés

Említés szintjén, vagy egyáltalán nem szerepelnek a dolgozatban olyan vizsgálatok, melyek ugyan az utóbbi szűk húsz évben készültek de nem tartoznak szorosan a címben megjelölt tárgyhoz. Ezek közül a szén nanorendszerek szemiempirikus alapú modellezését célzó munkák csak lazán köthetők a dolgozat témájához, bár a PT ott is gyümölcsözőnek bizonyult.

A geminál alapú referencia szerkesztést és ennek korrelációs korrekcióját érintő további vizsgálatok ugyanakkor szorosan kapcsolódnak a dolgozat 6. fejezetéhez, ezért érdemelnek itt szót. Ahogy a dolgozatban szerepelt, a geminál szorzat referencia számításigénye viszonylag (azaz CAS-hez hasonlítva) előnyösen skáláz a rendszer méretével, ez teszi érdekessé a metodológiai vizsgálatok számára. A kvantumkémiai irodalomban leginkább ismert, GVB megközelítés ugyanakkor kvalitatíve helytelen leírást ad többszörös kötés hasítása esetén. A GVB alapú korrekciós eljárással kapott potenciális energia görbén ugyan nem feltétlenül jelentkezik a 6.2. fejezetben látotthoz fogható műtermék effektus, a disszociációs limeszben helytelen fragmens spin ugyanakkor jellemzően nem javul a GVB alapú korrelációs korrekció nyomán. Erre vonatkozóan az ún. "extended random phase approximation" alapú, GVB-ERPA betűszóval rövidített eljárással is folytattunk vizsgálatot[S35].

A probléma orvoslását a referencia szintjén spinkevert geminálok alkalmazásával, a teljes hullámfüggvény spin-projekciójával és ezt követő variációs optimálással vizsgáltuk. A teljes spin-projekciót alkalmazó eljárás[S33] a Mayer nevéhez köthető EHF[294] módszer geminál szintű analógjának tekinthető. Az EHF esetén dokumentált méretkonzisztencia sérülés a spin-projektált majd variált geminál szorzat esetén is kimutatható volt. Ez a felismerés indította el az ún. félprojekciót alkalmazó vizsgálatot[S34]. Az utóbbi, félprojektált majd variált geminál szorzat hullámfüggvény esetén a méretkonzisztencia sérülést kisebb mértékűnek találtuk a teljes spin-projekciót alkalmazó eljárással összevetve.

A korrelációs korrekciók szempontjából egy referencia függvény annál ígéretesebb, minél kisebb a spin illetve a méretkonzisztencia sérülése. A spin-projektált majd variált geminál szorzat esetén nem tehető egyszerre mindkettő nullává, ezért tervezzük ezek korrelációs korrekcióinak vizsgálatát. Alkalmasak PT alapú korrekcióra a 2. fejezetben említett módszerek és kiaknázható a 6.3. fejezetben kidolgozott séma is. Terveink között szerepel CC korrekció is, a nemrégiben kidolgozott, ún. "ring" közelítés segítségével[S36, S37].

Hivatkozások

- Bogolyubov Jr. (originator), N. N. *Perturbation theory entry in Encyclopedia of Mathematics* last modification on 7 February 2011. http://www.encyclopediaofmath.org /index.php?title=Perturbation_theory&oldid=11676.
- 2. Baron Rayleigh, J. W. S. *The Theory of Sound* https://openlibrary.org/books /OL6907833M/The_theory_of_sound. (Macmillan & co., London, 1877).
- 3. Schrödinger, E. Ann. Physik 80. köt., 437–490. old. (1926).
- 4. Schrödinger, E. *Collected papers on wave mechanics* (Blackie & Son, London és Glasgow, 1928).
- 5. Kutzelnigg, W. Theor. Chim. Acta 83. köt., 263–312. old. (1992).
- 6. Kutzelnigg, W. Theor. Chim. Acta 86. köt., 41–81. old. (1993).
- 7. Chen, F., Davidson, E. & Iwata, S. Int. J. Quantum Chem. 86. köt., 256. old. (2002).
- 8. Kato, T. Prog. Theor. Phys. 4. köt., 514–523. old. (1949).
- 9. Kato, T. Prog. Theor. Phys. 5. köt., 95-101. old. (1950).
- Jeziorski, B., Moszynski, R. & Szalewicz, K. Chem. Rev. 94. köt., 1887–1930. old. (1994).
- 11. Surján, P. R., Mayer, I. & Lukovits, I. Chem. Phys. Lett. 119. köt., 538. old. (1985).
- 12. Löwdin, P.-O. J. Mol. Spectr. 14. köt., 131–144. old. (1964).
- 13. Kutzelnigg, W. Z. Phys. D Atom. Mol. Cl. 15. köt., 27-50. old. (1990).
- 14. Bartlett, R. J. Annual Review of Physical Chemistry 32. köt., 359-401. old. (1981).
- 15. Kutzelnigg, W. Int. J. Quantum Chem. 109. köt., 3858-3884. old. (2009).
- 16. Mills, I. J. Mol. Spectrosc. 5. köt., 334–340. old. (1961).
- Norris, L. S., Ratner, M. A., Roitberg, A. E. & Gerber, R. B. J. Chem. Phys. 105. köt., 11261–11267. old. (1996).
- 18. Linderberg, J. & Ohrn, Y. *Propagators in quantum chemistry* (Academic Press, New York, 1973).
- Olsen, J. & Jørgensen, P. *Modern Electronic Structure Theory* (szerk. Yarkony, D. R.) 857–990. old. (World Scientific Publishing Company, 1995).
- 20. Löwdin, P.-O. J. Mol. Spectr. 10. köt., 12-33. old. (1963).
- 21. Löwdin, P.-O. J. Mol. Spectr. 13. köt., 326–337. old. (1964).
- 22. Löwdin, P.-O. J. Math. Phys. 3. köt., 969. old. (1962).
- 23. Löwdin, P.-O. Phys. Rev. A 139. köt., 357-372. old. (1965).
- 24. Wang, P. S. C. J. Chem. Phys. 48. köt., 4131–4133. old. (1968).
- 25. Čížek, J. & Vrscay, E. R. Int. J. Quantum Chem. 28. köt., 665–686. old. (1985).
- 26. Löwdin, P.-O. Int. J. Quantum Chem. 21. köt., 69. old. (1982).
- 27. Wigner, E. Math. u. naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss. 53. köt., 477. old. (1935).
- Hirschfelder, J. O., Brown, W. B. & Epstein, S. T. Adv. Quant. Chem. 1. köt., 255. old. (1964).

- 29. Mayer, I. Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry (Kluwer, New York, 2003).
- 30. Kochanski, E. & Gouyet, J. F. Mol. Phys. 29. köt., 693-701. old. (1975).
- 31. Brillouin, L. J. Phys. Radium [7] 3. köt., 373. old. (1932).
- 32. Bloch, C. Nucl. Phys. 6. köt., 329. old. (1958).
- 33. Lindgren, I. J. Phys. B-At. Mol. Opt. 7. köt., 2441. old. (1974).
- 34. Kvasnička, V. Czech. J. Phys. B 24 köt., 605. old. (1974).
- 35. Lindgren, I. & Morrison, J. Atomic Many-Body Theory (Springer, Berlin, 1986).
- 36. Van Vleck, J. H. Phys. Rev. 33. köt., 467–506. old. (1929).
- 37. Pople, J., Binkley, J. & Seeger, R. Int. J. Quantum Chem. s10 köt., 1. old. (1976).
- 38. Bartlett, R. J. Ann. Rev. 32. köt., 359. old. (1981).
- 39. Bartlett, R. J. & Purvis, G. D. Int. J. Quantum Chem. 14. köt., 561. old. (1978).
- 40. Nooijen, M., Shamasundar, K. & Mukherjee, D. *Mol. Phys.* 103. köt., 2277–2298. old. (2005).
- 41. Kutzelnigg, W., Mukherjee, D. & Koch, S. J. Chem. Phys. 87. köt., 5902–5910. old. (1987).
- 42. Mukherjee, D., Kutzelnigg, W. & Koch, S. J. Chem. Phys. 87. köt., 5911–5916. old. (1987).
- 43. Lyakh, D. I., Musiał, M., Lotrich, V. F. & Bartlett, R. J. *Chem. Rev.* 112. köt., 182–243. old. (2012).
- 44. Malrieu, J.-P. & Spiegelmann, F. Theor. Chim. Acta 52. köt., 55. old. (1979).
- 45. Angeli, C., Cimiraglia, R. & Malrieu, J.-P. Chem. Phys. Lett. 317. köt., 472–480. old. (2000).
- 46. Brueckner, K. A. Phys. Rev. 100. köt., 36–45. old. (1955).
- 47. Goldstone, J. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 239. köt., 267–279. old. (1957).
- 48. Shavitt, I. & Bartlett, R. J. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- 49. Brandow, B. H. Rev. Mod. Phys 39. köt., 771. old. (1967).
- 50. Lindgren, I. Int. J. Quantum Chem. S12 köt., 33. old. (1978).
- 51. Kvasnička, V. Adv. Chem. Phys. 36. köt., 345. old. (1977).
- 52. Surján, P. R. Second Quantized Approach to Quantum Chemistry (Springer-Verlag, Heidelberg, 1989).
- Löwdin, P.-O. Advances in Chemical Physics (szerk. Prigogine, I.) 207–322. old. (John Wiley & Sons, Inc., 1959).
- 54. Kutzelnigg, W. *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (szerk. Rychlewski, J.) 3–90. old. (Springer, 2003).
- 55. Møller, C. & Plesset, M. Phys. Rev. 46. köt., 618. old. (1934).
- 56. Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1989).

- 57. Binkley, J. S. & Pople, J. A. Int. J. Quantum Chem. 9. köt., 229–236. old. (1975).
- 58. Nyden, M. R. & Petersson, G. A. J. Chem. Phys. 74. köt., 6312–6318. old. (1981).
- Handy, N. C., Knowles, P. J. & Somasundram, K. *Theor. Chim. Acta* 68. köt., 87. old. (1985).
- 60. Gill, P. M. & Radom, L. Chem. Phys. Lett. 132. köt., 16-22. old. (1986).
- 61. Jarzecki, A. A. & Davidson, E. R. J. Phys. Chem. A 102. köt., 4742–4746. old. (1998).
- 62. Hubač, I. & Čársky, P. Phys. Rev. A 22. köt., 2392–2399. old. (1980).
- 63. Davidson, E. R., McMurchie, L. E. & Day, S. J. J. Chem. Phys. 74. köt., 5491. old. (1981).
- 64. Tsuchimochi, T. & Van Voorhis, T. J. Chem. Phys. 141. köt., 164117. old. (2014).
- 65. Pulay, P. & Saebø, S. Theor. Chim. Acta 69. köt., 357. old. (1986).
- 66. Saebø, S. & Pulay, P. J. Chem. Phys. 86. köt., 914. old. (1987).
- 67. Cremer, D. WIREs Comput. Mol. Sci. 1. köt., 509-530. old. (2011).
- 68. Grimme, S. J. Chem. Phys. 118. köt., 9095. old. (2003).
- Pople, J. A., Head-Gordon, M. & Raghavachari, K. J. Chem. Phys. 87. köt., 5968–5975. old. (1987).
- 70. Goumans, T., Ehlers, A., Lammertsma, K., Würthwein, E.-U. & Grimme, S. *Chem. Eur. J.* 10. köt., 6468. old. (2004).
- 71. Grimme, S. J. Phys. Chem. A 109 köt., 3067. old. (2005).
- 72. Grimme, S., Diedrich, C. & Korth, M. Angew. Chem. Int. Ed. 45. köt., 625. old. (2006).
- 73. Grimme, S., Goerigk, L. & Fink, R. F. WIREs Comput. Mol. Sci. 2. köt., 886–906. old. (2012).
- Jung, Y., Lochan, R., Dutoi, A. & Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. 121. köt., 9793. old. (2004).
- 75. Aquilante, F. & Pedersen, T. B. Chem. Phys. Lett. 449. köt., 354. old. (2007).
- 76. Hill, J. G. & Platts, J. A. J. Chem. Theory Comput. 3. köt., 80-85. old. (2007).
- 77. Distasio Jr., R. A. & Head-Gordon, M. Mol. Phys. 105. köt., 1073–1083. old. (2007).
- 78. King, R. A. Mol. Phys. 107. köt., 789–795. old. (2009).
- 79. Grimme, S. & Izgorodina, E. I. Chem. Phys. 305. köt., 223. old. (2004).
- Casanova, D., Rhee, Y. M. & Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. 128. köt., 164106. old. (2008).
- 81. Hellweg, A., Grün, S. A. & Hättig, C. Phys. Chem. Chem. Phys. 10. köt., 4119–4127. old. (2008).
- 82. Śmiga, S. & Grabowski, I. J. Chem. Theory Comput. 14. köt., 4780-4790. old. (2018).
- 83. Fink, R. J. Chem. Phys. 133. köt., 174113. old. (2010).
- Takatani, T., Hohenstein, E. G. & Sherill, C. D. J. Chem. Phys. 128. köt., 124111. old. (2008).
- 85. Śmiga, S. & Fabiano, E. Phys. Chem. Chem. Phys. 19. köt., 30249–30260. old. (2017).
- 86. Tajti, A. & Szalay, P. G. J. Chem. Theory Comput. 15. köt., 5523–5531. old. (2019).
- 87. Varandas, A. J. C. J. Chem. Phys. 133. köt., 64104. old. (2010).

- 88. Davidson, E. R. J. Chem. Phys. 57. köt., 1999. old. (1972).
- Kapuy, E., Bartha, F., Bogár, F., Csépes, Z. & Kozmutza, C. *Int. J. Quantum Chem.* 38. köt., 139. old. (1990).
- 90. Pipek, J. & Bogár, F. Top. Curr. Chem. 203. köt., 43. old. (1999).
- 91. Subotnik, J. E. & Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. 122. köt., 34109. old. (2005).
- 92. Epstein, P. Phys. Rev. 28. köt., 695. old. (1926).
- 93. Nesbet, R. Proc. Roy. Soc. (London) A230 köt., 312. old. (1955).
- 94. Kvasnička, V. Chem. Phys. Lett. 43. köt., 377-381. old. (1976).
- 95. Claverie, P., Diner, S. & Malrieu, J.-P. Int. J. Quantum Chem. 1. köt., 751. old. (1967).
- 96. Mitrushenkov, A. J. Chem. Phys. 105. köt., 10487. old. (1996).
- 97. Mitrushenkov, A. & Palmieri, P. Chem. Phys. Lett. 278. köt., 285. old. (1997).
- 98. Murray, C. & Davidson, E. R. Int. J. Quantum Chem. 43. köt., 755–768. old. (1992).
- Wilson, S., Jankowski, K. & Paldus, J. Int. J. Quantum Chem. 23. köt., 1781–1802. old. (1983).
- 100. Kaldor, U. Int. J. Quantum Chem. 28. köt., 103. old. (1985).
- 101. Dietz, K., Schmidt, C., Warken, M. & Heß, B. A. J. Phys. B 26. köt., 1885. old. (1993).
- 102. Dietz, K., Schmidt, C., Warken, M. & Heß, B. A. J. Phys. B 26. köt., 1897. old. (1993).
- 103. Bartlett, R. J. & Shavitt, I. Chem. Phys. Lett. 50. köt., 190. old. (1977).
- 104. Kutzelnigg, W. J. Chem. Phys. 125. köt., 171101. old. (2006).
- 105. Ahlrichs, R. & Scharf, P. Adv. Chem. Phys. 67. köt., 501. old. (1987).
- 106. Kutzelnigg, W. Chem. Phys. Lett. 35. köt., 283. old. (1975).
- 107. Fink, R. Chem. Phys. Lett. 428. köt., 461. old. (2006).
- 108. Adams, W. H. J. Chem. Phys. 45. köt., 3422. old. (1966).
- 109. Feenberg, E. Phys. Rev. 103. köt., 1116. old. (1956).
- 110. Padé, H. J. Math. Pures Appl. 10. köt., 291-329. old. (1894).
- 111. Schmidt, C., Warken, N. & Handy, N. Chem. Phys. Lett. 211. köt., 272. old. (1993).
- 112. Homeier, H. H. H. J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 366. köt., 161. old. (1996).
- 113. Forsberg, B., He, Z., He, Y. & Cremer, D. Int. J. Quantum Chem. 76. köt., 306–330. old. (2000).
- 114. Goodson, D. Z. WIREs: Comput. Mol. Sci. 2. köt., 743–761. old. (2012).
- 115. Boguslawski, K., Tecmer, P., Legeza, Ö. & Reiher, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3. köt., 3129–3135. old. (2012).
- 116. Ramos-Cordoba, E., Salvador, P. & Matito, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18. köt., 24015–24023. old. (2016).
- 117. Durand, P. & Malrieu, J.-P. Adv. Chem. Phys. 67. köt., 1. old. (1987).
- Siegbahn, P. E. M., Almlöf, J., Heiberg, A. & Roos, B. O. J. Chem. Phys. 74. köt., 2384–2396. old. (1981).
- 119. Malmqvist, P. A., Rendell, A. & Roos, B. O. J. Phys. Chem. 94. köt., 5477–5482. old. (1990).

- Olsen, J., Roos, B. O., Jørgensen, P. & Jensen, H. J. A. J. Chem. Phys. 89. köt., 2185–2192. old. (1988).
- Davidson, E. R. & Jarzecki, A. A. Recent Advances in Multireference Methods (szerk. Hirao, K.) 31–63. old. (World Scientific, 1999).
- 122. Malrieu, J., Heully, J. & Zaitsevskii, A. V. Theor. Chim. Acta 90. köt., 167. old. (1995).
- Roos, B., Andersson, K., Fülscher, M., Malmqvist, P.-Å., Serrano-Andrés, L., Pierloot, K. & Merchán, M. Adv. Chem. Phys. 93. köt., 219. old. (1996).
- 124. Merchán, M., Serrano-Andrés, L., Fülscher, M. P. & Roos, B. O. *Recent Advances in Multireference Methods* (szerk. Hirao, K.) 161–195. old. (World Scientific, 1999).
- 125. Parisel, O. & Ellinger, Y. Chem. Phys. 189. köt., 1–16. old. (1994).
- 126. Pariser, O. & Ellinger, Y. Chem. Phys. 205. köt., 323-349. old. (1996).
- 127. Shavitt, I. Int. J. Mol. Sci. 3. köt., 639. old. (2002).
- 128. Lischka, H., Nachtigallová, D., Aquino, A. J. A., Szalay, P. G., Plasser, F., Machado, F. B. C. & Barbatti, M. *Chem. Rev.* 118. köt., 7293–7361. old. (2018).
- 129. Vogiatzis, K. D., Ma, D., Olsen, J., Gagliardi, L. & de Jong, W. A. *J. Chem. Phys.* 147. köt., 184111. old. (2017).
- 130. Chan, G. K.-L. & Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. 116. köt., 4462–4476. old. (2002).
- 131. Keller, S., Dolfi, M., Troyer, M. & Reiher, M. J. Chem. Phys. 143. köt., 244118. old. (2015).
- Li Manni, G., Smart, S. D. & Alavi, A.
 J. Chem. Theory Comput. 12. köt., 1245–1258. old. (2016).
- 133. Khait, Y., Song, J. & Hoffmann, M. Int. J. Quantum Chem. 99. köt., 210–220. old. (2004).
- 134. Ivanic, J. J. Chem. Phys. 119. köt., 9364–9376. old. (2003).
- 135. Ma, D., Li Manni, G. & Gagliardi, L. J. Chem. Phys. 135. köt., 44128. old. (2011).
- Johnson, P. A., Ayers, P. W., Limacher, P. A., Baerdemacker, S. D., Neck, D. V. & Bultinck, P. Comput. Theor. Chem. 1003. köt., 101–113. old. (2013).
- 137. Limacher, P. A., Ayers, P. W., Johnson, P. A., De Baerdemacker, S., Van Neck, D. & Bultinck, P. J. Chem. Theory Comput. 9. köt., 1394–1401. old. (2013).
- 138. Johnson, P. A., Limacher, P. A., Kim, T. D., Richer, M., Miranda-Quintana, R. A., Heidar-Zadeh, F., Ayers, P. W., Bultinck, P., Baerdemacker, S. D. & Neck, D. V. *Comput. Theor. Chem.* 1116. köt., 207–219. old. (2017).
- 139. Bobrowicz, F. W. & Goddard-III, W. A. *Methods of Electronic Structure Theory* (szerk. Schaefer-III, H. F.) 79. old. (Plenum, New York, 1977).
- 140. Surján, P. R. Top. Curr. Chem. 203. köt., 63-88. old. (1999).
- 141. Murphy, R. B. & Messmer, R. P. Chem. Phys. Lett. 183. köt., 443. old. (1991).
- 142. Murphy, R. B. & Messmer, R. P. J. Chem. Phys. 97. köt., 4170. old. (1992).
- 143. Crawford, T. D. & Stanton, J. F. Int. J. Quantum Chem. 70. köt., 601. old. (1998).
- 144. Nooijen, M. J. Chem. Phys. 111. köt., 10815. old. (1999).
- 145. Gwaltney, S., Sherill, C., Head-Gordon, M. & Krylov, A. I. J. Chem. Phys. 113. köt., 3548. old. (2000).

- 146. Hirata, S., Nooijen, M., Grabowski, I. & Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 114. köt., 3919. old. (2001).
- 147. Hirata, S., Nooijen, M., Grabowski, I. & Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 115. köt., 3967. old. (2001).
- 148. Davidson, E. & Bender, C. Chem. Phys. Lett. 59. köt., 369-374. old. (1978).
- 149. Hirao, K. Chem. Phys. Lett. 201. köt., 59. old. (1993).
- 150. Choe, Y., Witek, H. A., Finley, J. P. & Hirao, K. J. Chem. Phys. 114. köt., 3913. old. (2001).
- 151. Casanova, D. J. Chem. Phys. 140. köt., 144111. old. (2014).
- 152. Wolinski, K., Sellers, H. & Pulay, P. Chem. Phys. Lett. 140. köt., 225. old. (1987).
- 153. Wolinski, K. & Pulay, P. J. Chem. Phys. 90. köt., 3647. old. (1989).
- 154. Werner, H.-J. Mol. Phys 89. köt., 645–661. old. (1996).
- Andersson, K., Malmqvist, P.-Å., Roos, B. O., Sadlej, A. J. & Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* 94. köt., 5483. old. (1990).
- 156. Andersson, K., Malmqvist, P.-Å. & Roos, B. O. J. Chem. Phys. 96. köt., 1218. old. (1992).
- 157. Van Dam, H. J. J. & van Lenthe, J. H. *Mol. Phys.* 93. köt., 431–439. old. (1998).
- 158. Celani, P. & Werner, H.-J. J. Chem. Phys. 112. köt., 5546–5557. old. (2000).
- 159. Nietzsche, L. & Davidson, E. R. J. Am. Chem. Soc. 100. köt., 7201. old. (1978).
- 160. Nietzsche, L. & Davidson, E. R. J. Chem. Phys. 68. köt., 3103. old. (1978).
- Davidson, E. R., Nietzsche, L. & McMurchie, L. E. Chem. Phys. Lett. 62. köt., 467. old. (1979).
- 162. Rawlings, D. & Davidson, E. R. Chem. Phys. Lett. 98. köt., 424. old. (1983).
- 163. Racine, S. C. & Davidson, E. R. J. Phys. Chem. 97. köt., 6367. old. (1993).
- 164. Kozlowski, P. M. & Davidson, E. R. J. Chem. Phys. 100. köt., 3672. old. (1994).
- 165. Cimiraglia, R. Int. J. Quantum Chem. 60. köt., 167–171. old. (1996).
- 166. Witek, H. A., Nakano, H. & Hirao, K. J. Chem. Phys. 118. köt., 8197-8206. old. (2003).
- 167. Rassolov, V. A., Xu, F. & Garashchuk, S. J. Chem. Phys. 120. köt., 10385–10394. old. (2004).
- 168. Huron, B., Malrieu, J.-P. & Rancurel, R. J. Chem. Phys. 58. köt., 5745–5759. old. (1973).
- 169. McWeeny, R. Methods of Molecular Quantum Mechanics (Academic, London, 1989).
- 170. Hirao, K. Chem. Phys. Lett. 190. köt., 374. old. (1992).
- 171. Hirao, K. Int. J. Quantum Chem. S26 köt., 517. old. (1992).
- 172. Pulay, P. Int. J. Quantum Chem. 111. köt., 3273–3279. old. (2011).
- 173. Van Dam, H., van Lenthe, J. & Ruttnik, P. Int. J. Quantum Chem. 72. köt., 549–558. old. (1999).
- 174. Kurashige, Y. & Yanai, T. J. Chem. Phys. 135. köt., 94104. old. (2011).
- 175. Nakatani, N. & Guo, S. J. Chem. Phys. 146. köt., 94102. old. (2017).
- 176. Dyall, K. G. J. Chem. Phys. 102. köt., 4909-4918. old. (1995).
- 177. Angeli, C., Cimiraglia, R., Evangelisti, S., Leininger, T. & Malrieu, J.-P. J. Chem. Phys. 114. köt., 10252–10264. old. (2001).

- 178. Guo, S., Watson, M. A., Hu, W., Sun, Q. & Chan, G. K.-L. J. Chem. Theory Comput. 12. köt., 1583–1591. old. (2016).
- 179. Roemelt, M., Guo, S. & Chan, G. K.-L. J. Chem. Phys. 144. köt., 204113. old. (2016).
- 180. Rosta, E. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 116. köt., 878. old. (2002).
- 181. Rolik, Z. & Kállay, M. Theoretical Chemistry Accounts 134. köt., 1–8. old. (2015).
- 182. Witek, H. A., Nakano, H. & Hirao, K. J. Comput. Chem. 24. köt., 1390–1400. old. (2003).
- 183. Laidig, W. D. & Bartlett, R. J. Chem. Phys. Lett. 104. köt., 424. old. (1984).
- 184. Laidig, W. D., Saxe, P. & Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 86. köt., 887. old. (1987).
- 185. Cave, R. J. & Davidson, E. R. J. Chem. Phys. 88. köt., 5770. old. (1993).
- Boguslawski, K. & Ayers, P. W. J. Chem. Theory Comput. 11. köt., 5252–5261. old. (2015).
- 187. Boguslawski, K. & Tecmer, P. J. Chem. Theory Comput. 13. köt., 5966–5983. old. (2017).
- 188. Sharma, S. & Chan, G. K.-L. J. Chem. Phys. 141. köt., 111101. old. (2014).
- 189. Sharma, S. & Alavi, A. J. Chem. Phys. 143. köt., 102815. old. (2015).
- 190. Jeanmairet, G., Sharma, S. & Alavi, A. J. Chem. Phys. 146. köt., 44107. old. (2017).
- 191. Finley, J. P. & Freed, K. F. J. Chem. Phys. 102. köt., 1306. old. (1995).
- 192. Lodriguito, M. D., Kowalski, K., Włoch, M. & Piecuch, P. J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 771. köt., 89–104. old. (2006).
- 193. Demel, O. & Pittner, J. J. Chem. Phys. 124. köt., 144112. old. (2006).
- 194. Fink, R. F. Chemical Physics 356. köt., 39-46. old. (2009).
- 195. Nakano, H. J. Chem. Phys. 99. köt., 7983. old. (1993).
- 196. Finley, J., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O. & Serrano-Andrés, L. Chem. Phys. Lett. 288. köt., 299–306. old. (1998).
- 197. Angeli, C., Borini, S., Cestari, M. & Cimiraglia, R. J. Chem. Phys. 121. köt., 4043–4049. old. (2004).
- 198. Hose, G. & Kaldor, U. J. Phys. B-At. Mol. Opt. 12. köt., 3827. old. (1979).
- 199. Kucharski, S. & Bartlett, R. J. Int. J. Quantum Chem. S 22 köt., 383. old. (1988).
- 200. Zaitsevskii, A. & Malrieu, J.-P. Chem. Phys. Lett. 233. köt., 597-604. old. (1995).
- 201. Zaitsevskii, A. & Malrieu, J.-P. Chem. Phys. Lett. 250. köt., 366. old. (1996).
- 202. Malrieu, J., Durand, P. & Daudey, J. P. J. Phys. A-Math. Theor. 18. köt., 809. old. (1985).
- 203. Evangelisti, S., Daudey, J. P. & Malrieu, J.-P. Phys. Rev. A 35. köt., 4930. old. (1987).
- 204. Khait, Y., Song, J. & Hoffmann, M. J. Chem. Phys. 117. köt., 4133–4145. old. (2002).
- 205. Mahapatra, U. S., Datta, B. & Mukherjee, D. J. Phys. Chem. A 103. köt., 1822–1830. old. (1999).
- 206. Mahapartra, U., Datta, B. & Mukherjee, D. Chem. Phys. Lett. 299. köt., 42–50. old. (1999).
- 207. Mahapartra, U., Datta, B. & Mukherjee, D. Chem. Phys. Lett. 301. köt., 206. old. (1999).
- 208. Ghosh, P., Chattopadhyay, S., Jana, D. & Mukherjee, D. *Int. J. Mol. Sci.* 3. köt., 733–754. old. (2002).

- F.A. Evangelista and A.C. Simmonett and H.F. Schaefer III and D. Mukherjee and W.D. Allen. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11. köt., 4728. old. (2009).
- Mao, S., Cheng, L., Liu, W. & Mukherjee, D. J. Chem. Phys. 136. köt., 24105. old. (2012).
- Sen, A., Sen, S., Samanta, P. K. & Mukherjee, D. J. Comp. Chem. 36. köt., 670–688. old. (2015).
- 212. Chattopadhyay, S., Chaudhuri, R. K., Mahapatra, U. S., Ghosh, A. & Ray, S. S. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 6. köt., 266–291. old. (2016).
- 213. Mahapatra, U., Datta, B. & Mukherjee, D. J. Chem. Phys. 110. köt., 6171–6188. old. (1999).
- 214. Jeziorski, B. & Monkhorst, H. J. Phys. Rev. A 24. köt., 1668. old. (1981).
- 215. Mayer, I. Theor. Chim. Acta 104. köt., 163–166. old. (2000).
- 216. Szalay, P. G. Recent Advances in Computational Chemistry 3. köt., 81. old. (1997).
- 217. Piris, M. J. Chem. Phys. 139. köt., 64111. old. (2013).
- 218. Zaitsevskii, A. & Malrieu, J.-P. Theor. Chim. Acta 96. köt., 269–276. old. (1997).
- 219. Limacher, P. A., Ayers, P. W., Johnson, P. A., De Baerdemacker, S., Neck, D. V. & Bultinck, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16. köt., 5061–5065. old. (2014).
- 220. Tarumi, M., Kobayashi, M. & Nakai, H. J. Chem. Theory Comput. 8. köt., 4330–4335. old. (2012).
- Szalay, P. G. Recent Advances in Coupled-Cluster Methods (szerk. Bartlett, R. J.) 81–124. old. (World Scientific, 1990).
- 222. Dunning Jr., T. H. J. Chem. Phys. 53. köt., 2829. old. (1970).
- 223. Kállay, M., Szalay, P. G. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 117. köt., 980-989. old. (2002).
- 224. Rosta, E. & Surján, P. R. Int. J. Quantum Chem. 80. köt., 96–104. old. (2000).
- 225. Huber, K. & Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand, Princeton, 1979).
- 226. Weinstein, D. H. Proc. Nat. Acad. Sci. 20. köt., 529. old. (1934).
- 227. Marmorino, M. & Gupta, P. J. Math. Chem. 35. köt., 189–197. old. (2004).
- 228. Pollak, E. J. Chem. Theory Comput. 15. köt., 1498–1502. old. (2019).
- 229. Pollak, E. J. Chem. Theory Comput. 15. köt., 4079–4087. old. (2019).
- 230. Scrinzi, A. Phys. Rev. A 45. köt., 7787. old. (1992).
- 231. Marmorino, M. 31. köt., 197. old. (2002).
- 232. Umrigar, C. J. & Filippi, C. Phys. Rev. Lett. 94. köt., 150201. old. (2005).
- Shea, J. A. R. & Neuscamman, E. J. Chem. Theory Comput. 13. köt., 6078–6088. old. (2017).
- 234. Bazley, N. W. Phys. Rev. 120. köt., 144. old. (1960).
- 235. Bazley, N. W. & Fox, D. W. 3. köt., 469. old. (1962).
- 236. Piecuch, P., Zarrabian, S., Paldus, J. & Čížek, J. Phys. Rev. A 42. köt., 5155. old. (1990).
- Roos, B. & Siegbahn, P. *Modern Theoretical Chemistry* (szerk. Schaefer, H.) 277–318. old. (Plenum, New York, 1977).

- 238. MacDonald, J. Phys. Rev. 43. köt., 830–833. old. (1930).
- 239. Riesz, F. & Szőkefalvi-Nagy, B. *Functional Analysis* (Blackie & Son, London és Glasgow, 1956).
- 240. Gershgorn, Z. & Shavitt, I. Int. J. Quantum Chem. 2. köt., 751–759. old. (1968).
- 241. Davidson, E. R. J. Comp. Phys. 17. köt., 87. old. (1975).
- 242. Knowles, P. J. & Handy, N. C. Comp. Phys. Commun. 54. köt., 75. old. (1989).
- 243. Grimme, S. J. Comput. Chem. 24. köt., 1529. old. (2003).
- 244. Dunning, T. J. Chem. Phys. 55. köt., 716-723. old. (1971).
- 245. Dunning, Jr., T. H. J. Chem. Phys. 90. köt., 1007. old. (1989).
- 246. Dupuis, M., Watts, J., Villar, H. & Hurst, G. Comput. Phys. Comm. 52. köt., 415. old. (1989).
- 247. Yamaguchi, K. Int. J. Quantum Chem. 18. köt., 101–106. old. (1980).
- 248. Robinson, D. & McDouall, J. W. J. Phys. Chem. A 111. köt., 9815. old. (2007).
- 249. Zhao, Y., Gonzáles-García, N. & Truhlar, D. G. J. Phys. Chem. A 109. köt., 2012–2018. old. (2005).
- 250. Chattopadhay, S., Mahapatra, U. S. & Chaudhuri, R. K. *Theor. Chem. Acc.* 131. köt., 1213. old. (2012).
- Mao, S., Cheng, L., Liu, W. & Mukherjee, D. J. Chem. Phys. 136. köt., 24106. old. (2012).
- 252. U.S. Mahapatra and S. Chattopadhyay and R.K. Chaudhuri. *J. Chem. Phys.* 129. köt., 24108. old. (2008).
- 253. Engl, H., Hanke, M. & Neubauer, A. *Regularization of Inverse Problems* (Dordrecth, Kluwer, 1996).
- 254. Das, S., Mukherjee, D. & Kállay, M. J. Chem. Phys. 132. köt., 74103. old. (2010).
- 255. Engels-Putzka, A. & Hanrath, M. Mol. Phys. 107. köt., 143. old. (2009).
- 256. Turányi, T. J. Math. Chem. 5. köt., 203–248. old. (1990).
- 257. Turányi, T. Reakciómechanizmusok vizsgálata (Akadémiai Kiadó, Budapest, 2010).
- 258. Szalay, P. G. & Gauss, J. J. Chem. Phys. 107. köt., 9028. old. (1997).
- 259. Heckert, M., Heun, O., Gauss, J. & Szalay, P. G. J. Chem. Phys. 124. köt., 124105. old. (2006).
- 260. Piecuch, P. & Paldus, J. J. Chem. Phys. 101. köt., 5875. old. (1994).
- Li, X. & Paldus, J. *Recent Advances in Computational Chemistry* (szerk. Bartlett, R. J.) 183. old. (World Scientific, Singapore, 1997).
- 262. Nooijen, M. & Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 104. köt., 2652. old. (1996).
- 263. Jana, D., Mahapatra, U. S. & Mukherjee, D. Chem. Phys. Letters 353. köt., 100. old. (2002).
- 264. Pahari, D., Chattopadhyay, S., Das, S., Mukherjee, D. & Mahapatra, U. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 years of Quantum Chemistry* (szerk. Dykstra, C., Kim, K., Frenking, G. & Scuseria, G.) 581–633. old. (Elsevier, Amsterdam, 2005).
- 265. Datta, D. & Mukherjee, D. J. Chem. Phys. 134. köt., 54122. old. (2011).

- 266. Purvis, G. D., Shepard, R., Brown, F. B. & Bartlett, R. J. *Int. J. Quantum Chem.* 23. köt., 835–845. old. (1983).
- 267. Li, X. & Paldus, J. J. Chem. Phys. 101. köt., 8812. old. (1994).
- 268. Sen, S., Shee, A. & Mukherjee, D. J. Chem. Phys. 137. köt., 74104. old. (2012).
- 269. Löwdin, P.-O. Adv. Phys. 5. köt., 1. old. (1966).
- Mahapatra, U. S., Datta, B., Bandyopadhyay, B. & Mukherjee, D. Adv. Quantum Chem. 30. köt., 163–193. old. (1998).
- 271. Yanai, T. & Chan, G. K.-L. J. Chem. Phys. 124. köt., 194106. old. (2006).
- 272. Evangelista, F. A. & Gauss, J. J. Chem. Phys. 134. köt., 114102. old. (2011).
- 273. Hanauer, M. & Köhn, A. J. Chem. Phys. 134. köt., 204111. old. (2011).
- 274. Mertins, F. & Schirmer, J. Phys. Rev. A 53. köt., 2140. old. (1996).
- 275. Hanauer, M. & Köhn, A. J. Chem. Phys. 137. köt., 131103. old. (2012).
- 276. Hanrath, M. J. Chem. Phys. 128. köt., 154118. old. (2008).
- 277. Sen, A., Sen, S. & Mukherjee, D. J. Chem. Theory Comput. 11. köt., 4129–4145. old. (2015).
- 278. Maitra, R., Sinha, D. & Mukherjee, D. J. Chem. Phys. 137. köt., 24105. old. (2012).
- 279. Nooijen, M. J. Chem. Phys. 104. köt., 2638. old. (1996).
- 280. Thomas, R. E., Booth, G. H. & Alavi, A. Phys. Rev. Lett. 114. köt., 33001. old. (2015).
- 281. Sharma, S., Holmes, A. A., Jeanmairet, G., Alavi, A. & Umrigar, C. J. J. Chem. Theory Comput. 13. köt., 1595–1604. old. (2017).
- Ma, D., Li Manni, G., Olsen, J. & Gagliardi, L.
 J. Chem. Theory Comput. 12. köt., 3208–3213. old. (2016).
- 283. Kapuy, E., Bartha, F., Bogár, F. & Kozmutza, C. *Theor. Chim. Acta* 72. köt., 337. old. (1987).
- 284. Xu, E. & Li, S. J. Chem. Phys. 139. köt., 174111. old. (2013).
- 285. Surján, P. R. Phys. Rev. A 30. köt., 43–50. old. (1984).
- Beran, G. J. O., Head-Gordon, M. & Gwaltney, S. R. J. Chem. Phys. 124. köt., 114107. old. (2006).
- 287. Kutzelnigg, W. Chem. Phys. 401. köt., 119-124. old. (2012).
- 288. Schultz, P. A. & Messmer, R. P. J. Am. Chem. Soc. 115. köt., 10925–10937. old. (1993).
- 289. Arai, T. J. Chem. Phys. 33. köt., 95. old. (1960).
- 290. Pauncz, R. Spin Eigenfunctions (Plenum Press, New York, 1979).
- 291. Van Voorhis, T. & Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. 115. köt., 7814–7821. old. (2001).
- 292. Rassolov, V. A. & Xu, F. J. Chem. Phys. 126. köt., 234112. old. (2007).
- 293. Löwdin, P.-O. Rev. Mod. Phys. 36. köt., 966–976. old. (1964).
- 294. Mayer, I. Advances in Quantum Chemistry (szerk. Löwdin, P.-O.) 189–262. old. (Academic Press, 1980).
- 295. Qiu, Y., Henderson, T. M. & Scuseria, G. E. J. Chem. Phys. 145. köt., 111102. old. (2016).
- 296. Viver, M. P. Int. J. Quantum Chem. 119. köt., e25770. (2019).

- 297. Hurley, A. C., Lennard-Jones, J. & Pople, J. A. *Proc. Roy. Soc. (London)* A220 köt., 446. old. (1953).
- 298. Parks, J. M. & Parr, R. G. J. Chem. Phys. 28. köt., 335. old. (1957).
- 299. Rassolov, V. A. J. Chem. Phys. 117. köt., 5978. old. (2002).
- Beran, G. J. O., Austin, B., Sodt, A. & Head-Gordon, M. J. Phys. Chem. A 109. köt., 9183–9192. old. (2005).
- Lawler, K. V., Small, D. W. & Head-Gordon, M. J. Phys. Chem. A 114. köt., 2930–2938. old. (2010).
- 302. Čížek, J. & Paldus, J. J. Chem. Phys. 47. köt., 3976–3985. old. (1967).
- 303. Amos, A. T. & Hall, G. G. Proc. Roy. Soc. (London) 263. köt., 483. old. (1961).
- 304. Löwdin, P.-O. J. Appl. Phys. 33. köt. Suppl., 251-280. old. (1962).
- 305. Gdanitz, R. & Ahlrichs, R. Chem. Phys. Lett. 143. köt., 413. old. (1988).
- 306. Kapuy, E. Acta Phys. Hung. 9. köt., 237. old. (1958).
- 307. Kapuy, E. Acta Phys. Hung. 10. köt., 125. old. (1959).
- 308. Kapuy, E. Acta Phys. Hung. 12. köt., 185. old. (1960).
- 309. Kapuy, E. Chem. Phys. Lett. 3. köt., 43. old. (1968).
- 310. Paldus, J. J. Chem. Phys. 57. köt., 638. old. (1972).
- 311. Paldus, J., Sengupta, S. & Čížek, J. J. Chem. Phys. 57. köt., 652. old. (1972).
- 312. Surján, P. R., Mayer, I. & Lukovits, I. Phys. Rev. A 32. köt., 748. old. (1985).
- 313. Surján, P. R. Int. J. Quantum Chem. 52. köt., 563–574. old. (1994).
- 314. Surján, P. R. Int. J. Quantum Chem. 55. köt., 109. old. (1995).
- 315. Li, S., Ma, J. & Jiang, Y. Int. J. Quantum Chem. 78. köt., 153. old. (2000).
- 316. Li, S., Ma, J. & Jiang, Y. J. Chem. Phys. 118. köt., 5736–5745. old. (2003).
- 317. Van Voorhis, T. & Head-Gordon, M. Chem. Phys. Lett. 317. köt., 575–580. old. (2000).
- 318. Van Voorhis, T. & Head-Gordon, M. J. Chem. Phys. 117. köt., 9190–9201. old. (2002).
- 319. Woon, D. E. & Dunning Jr., T. J. Chem. Phys. 100. köt., 2975. old. (1994).
- 320. Boys, S. F. & Bernardi, F. Mol. Phys. 19. köt., 553-566. old. (1970).
- 321. Faglioni, F. & Goddard, W. A. Int. J. Quantum Chem. 73. köt., 1-22. old. (1999).
- 322. Pulay, P. & Hamilton, T. P. J. Chem. Phys. 88. köt., 4926–4933. old. (1988).
- 323. Bofill, J. M. & Pulay, P. J. Chem. Phys. 90. köt., 3637–3646. old. (1989).
- 324. Slipchenko, L. V. & Krylov, A. I. J. Chem. Phys. 117. köt., 4694–4708. old. (2002).
- 325. Tóth, Zs. & Pulay, P. J. Chem. Phys. 145. köt., 164102. old. (2016).
- 326. Wenthold, P. G., Squires, R. R. & Lineberger, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 120. köt., 5279–5290. old. (1998).

Hivatkozások saját munkákra

- S1. Szabados, Á. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering (Elsevier, 2017). ISBN: 978-0-12-409547-2. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11467-2.
- S2. Surján, P. R. & Szabados, Á. Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin (szerk. Brändas, E. J. & Kryachko, E. S.) 129–185. old. (Kluwer, Dordrecht, 2004).
- S3. Surján, P. R. & Szabados, Á. J. Chem. Phys. 104. köt., 3220. old. (1996).
- S4. Mihálka, Zs. É., Szabados, Á. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 146. köt., 124121. old. (2017).
- S5. Surján, P. R. & Szabados, Á. J. Chem. Phys. 112. köt., 4438–4446. old. (2000).
- S6. Szabados, Á. & Surján, P. R. Chem. Phys. Lett. 308. köt., 303. old. (1999).
- S7. Surján, P. R. & Szabados, Á. Int. J. Quantum Chem. 101. köt., 287–290. old. (2005).
- S8. Jeszenszki, P., Nagy, P. R., Zoboki, T., Á, Szabados & Surján, P. R. Int. J. Quantum Chem. 114. köt., 1048. old. (2014).
- S9. Noga, J., Szabados, Á. & Surján, P. R. Int. J. Mol. Sci. 3. köt., 508–521. old. (2002).
- S10. Surján, P. R., Szabados, Á. & Szekeres, Z. Int. J. Quantum Chem. 90. köt., 1309–1320. old. (2002).
- S11. Surján, P. R. & Szabados, Á. Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications (szerk. Čársky, P., Paldus, J. & Pittner, J.) 513–534. old. (Springer, Berlin, 2010).
- S12. Rolik, Z., Szabados, A. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 119. köt., 1922. old. (2003).
- S13. Szabados, Á., Rolik, Z., Tóth, G. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 122. köt., 114104. old. (2005).
- S14. Nagy, P. R., Surján, P. R. & Szabados, Á. Theor. Chim. Acta 131. köt., 1109. old. (2012).
- S15. Szabados, Á. & Surján, P. R. Progress in Theoretical Chemistry and Physics (szerk. Piecuch, P., Maruani, J., Delgado-Barrio, G. & Wilson, S.) 257–269. old. (Springer, Dordrecht, 2009).
- S16. Kobayashi, M., Szabados, Á., Nakai, H. & Surján, P. R. J. Chem. Theory Comput. 6. köt., 2024–2033. old. (2010).
- S17. Tóth, Zs., Nagy, P. R., Jeszenszki, P. & Szabados, Á. *Theor. Chem. Acc.* 134. köt., 1–6. old. (2015).
- S18. Chaudhuri, R. K., Freed, K. F., Hose, G., Piecuch, P., Kowalski, K., Wloch, M., Chattopadhyay, S., Mukherjee, D., Rolik, Z., Szabados, Á., Tóth, G. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 122. köt., 134105. old. (2005).
- S19. Hoffmann, M. R., Datta, D., Das, S., Mukherjee, D., Szabados, Á., Rolik, Z. & Surján, P. R. J. Chem. Phys. 131. köt., 204104. old. (2009).
- S20. Surján, P. R., Rolik, Z., Szabados, Á. & Kőhalmi, D. Ann. Phys. (Leipzig) 13. köt., 223–231. old. (2004).
- S21. Rolik, Z. & Szabados, Á. Int. J. Quantum Chem. 109. köt., 2554–2563. old. (2009).
- S22. Rolik, Z. & Szabados, Á. Int. J. Quantum Chem. 111. köt., 3992–3992. old. (2011).

- S23. Szabados, Á. & Tóth, Zs. J. Math. Chem. 52. köt., 2210–2221. old. (2014).
- S24. Tóth, Zs. & Szabados, Á. J. Chem. Phys. 143. köt., 84112. old. (2015).
- S25. Szabados, Á. J. Chem. Phys. 125. köt., 214105. old. (2006).
- S26. Szabados, Á. & Nagy, P. J. Phys. Chem. A 115. köt., 523. old. (2011).
- S27. Szabados, A. J. Chem. Phys. 134. köt., 174113. old. (2011).
- S28. Jeszenszki, P., Surján, P. R. & Szabados, Á. J. Chem. Phys. 138. köt., 124110. old. (2013).
- S29. Zoboki, T., Szabados, Á. & Surján, P. R.
 J. Chem. Theory Comput. 9. köt., 2602–2608. old. (2013).
- S30. Jeszenszki, P., Rassolov, V., Surján, P. R. & Szabados, Á. Mol. Phys. 113. köt., 249–251. old. (2015).
- S31. Surján, P. R., Jeszenszki, P. & Szabados, Á. Mol. Phys. 113. köt., 2960–2963. old. (2015).
- S32. Földvári, D., Tóth, Zs., Surján, P. R. & Szabados, Á. J. Chem. Phys. 150. köt., 34103. old. (2019).
- S33. Jeszenszki, P., Surján, P. R. & Szabados, Á. J. Chem. Theory Comput. 11. köt., 3096–3103. old. (2015).
- S34. Mihálka, Zs. É., Surján, P. R. & Szabados, Á. *J. Chem. Theory Comput.* 16. köt., 892–903. old. (2020).
- S35. Margócsy, Á., Kowalski, P., Pernal, K. & Szabados, Á. *Theoretical Chemistry Accounts* 137. köt., 159. old. (2018).
- S36. Szabados, Á. & Margócsy, Á. Molecular Physics 115. köt., 2731–2742. old. (2017).
- S37. Margócsy, Á. & Szabados, Á. The Journal of Chemical Physics 152. köt., 204114. old. (2020).