

EXTENDED HARTREE-FOCK EGYENLETEK

Irta:
Mayer István

Budapest
1977

I. A disszertáció tárgya s a kitűzött feladat megfogalmazása.

A kvantumkémia alapvető közelítő módszere, mint ismeretes, a Hartree-Fock (HF) módszer. Szokásos formájában ("restricted" HF - RHF - módszer) ezt a megszorítást alkalmazza az egyelektron-függvényekre (pályákra), hogy két-két elektront ellenkező spinnel ugyanarra a térbeli pályára helyez. Ez azzal az előnyvel jár, hogy az így felépített determináns hullámfüggvény automatikusan sajátfüggvénye mind az \hat{S}_z , mind az \hat{S}^2 spinoperátoroknak. Viszont az RHF módszer segítségével számított energia hibája, az ún. korrelációs energia számottevő és összemérhető a kémiai szempontból érdekes energiakülönbségekkel és változásokkal, pl. a kötési energiákkal. Ezenkívül - éppen a kétszeresen betöltött pályák használata miatt - az RHF módszer alkalmatlan a homolitikus disszociáció leírására és spinfüggő jelenségek (pl. ESR, NMR spektrumok) elméleti vizsgálatára. Ezért szükség van olyan módszerekre, amelyek lehetővé teszik, hogy figyelembe vegyük az elektronkorrelációt is, amelyről az RHF módszer nem tud számot adni. A lehetséges megközelítések között vannak olyanok, amelyek a HF módszer általánosításainak tekinthetők, vagyis megmaradnak az egyelektron-közelítés keretein belül és megtartják azt a szemléletes képet, hogy bizonyos értelemben minden elektronnhoz egy-egy pályát rendelünk.

Ha feloldjuk a pályák kétszeresen betöltésére vonatkozó megszorítást, az "unrestricted" HF (UHF) módszerhez jutunk, mely gyakran alacsonyabb - tehát a variációs elv szerint jobb - energiákat szolgáltat, mint az RHF módszer. Az UHF módszer

egyetlen DODS ("different orbitals for different spins" - különböző pályák különböző spinre) determinánsból álló hullámfüggvénye azonban nem feltétlenül jobb, mint az RHF hullámfüggvény, mivel nem sajátfüggvénye az \hat{S}^2 operátornak. Ez azt jelenti, hogy az UHF hullámfüggvényhez nem rendelhető hozzá meghatározott spin-multiplicitás, hanem az különböző multiplicitású tagok keveréke. Ezért javasolta Löwdin az

$$\hat{O}^S = \prod_{k \neq S} \frac{\hat{S}^2 - k(k+1)}{S(S+1) - k(k+1)} \quad (1)$$

spinprojekciós operátor alkalmazását, amely lehetővé teszi, hogy előállítsuk egy ilyen keverék hullámfüggvénynek a kívánt multiplicitással rendelkező komponensét. Ha megkeressük az UHF hullámfüggvényt és spinprojekciónak vetjük alá (UHF utólagos spinprojekcióval - UHF+SP - módszer), akkor felmerül az az ellentmondás, hogy a projekció előtti egydetermináns hullámfüggvényt optimalizáltuk a variációs elv szerint, s nem a projicionált hullámfüggvényt, amellyel tulajdonképpen dolgozunk. Kívánatos ezért, hogy magát a spinprojicionált hullámfüggvényt tekintsük variációs próbafüggvénynek, és a pályákat úgy határozzuk meg, hogy a projekció után kapott energia legyen minimális. Ez a disszertációm tárgyát képező "extended Hartree-Fock" (EHF) módszer lényege.

Az EHF módszer keretében használt hullámfüggvény tehát a következő alakú:

$$\Psi = \hat{O}^S \Phi \quad (2)$$

ahol

$$\Phi = \mathcal{A}[a_1(1)\alpha(1)b_1(2)\beta(2)a_2(3)\alpha(3)b_2(4)\beta(4)\dots] \quad (3)$$

egy DODS determináns, Ψ pedig ennek az \hat{O}^S spinprojekciós operátor alkalmazásával előállított, az \hat{S}^2 operátor $S(S+1)$ sajátértékéhez tartozó tiszta spin-sajátfüggvény komponense. A variációs feladat abból áll, hogy az a_i és b_i pályákat úgy határozzuk meg, hogy a $\Psi = \hat{O}^S \Phi$ hullámfüggvényhez tartozó energia stacionárius

(minimális) legyen.

A probléma matematikai kezelését nagyon megnehezíti, hogy a spinprojicionált hullámfüggvény már nem írható fel egyetlen determinánsként, hanem csak nagyszámú determináns lineárkombinációjaként:

$$\Psi = \hat{O}^S \Phi = \sum_{m=0}^n c_m T_m \quad (4)$$

Itt n a β -spinű elektronok száma, a c_m -ek numerikus koefficiensek, T_m pedig mindazon determinánsok összege, amelyek $T_0 = \Phi$ -ből m darab α spinnek β -ra és ugyanakkor m darab β spinnek α -ra való felcserélésével állíthatók elő.

Az EHF módszert Löwdin még 1955-ben javasolta, és azóta is igen sokan foglalkoznak a témakörrel. A módszer fejlődését azonban jelentősen gátolta az, hogy nem álltak rendelkezésre az optimalizált (vagyis a stacionárius összenergiát biztosító) egyelektron-pályákra vonatkozó EHF egyenletek, illetve az egyenletek megoldására szolgáló megbízható eljárás. A disszertációban leírt munkám célja éppen ezek kidolgozása volt.

II. Az alkalmazott módszerek.

Az EHF egyenletek levezetését és analízisét az általam is részletesen vizsgált ún. általánosított Brillouin-tételre alapoztam, mely szerint

$$\langle \Psi_i | \hat{H} - E\Psi \rangle = 0 \quad (5)$$

Itt Ψ a stacionárius energiájú spinprojicionált determináns hullámfüggvény, E a hozzá tartozó összenergia, \hat{H} a rendszer teljes Hamilton-operátora, Ψ_i pedig bármely olyan spinprojicionált determináns, amely Ψ -ből valamelyik betöltött pályának egy tetszőszerinti pályára való felcserélésével állítható elő.

Az EHF egyenleteknek az általánosított Brillouin-tétel alapján való levezetése lényegében annak általánosítása volt, ahogy az UHF esetre először a közismert Brillouin-tételt bizonyítottam közvetlenül a variációs elv alapján, majd a Brillouin-

-tételből származtattam az UHF egyenleteket.

Az EHF egyenletek levezetése során fellépő kifejezések kezelése azáltal vált lehetségessé, hogy felhasználtam az Amos és Hall által bizonyított un. párosítási tételt. E tétel szerint - anélkül, hogy a sokielektronos hullámfüggvényt megváltoztatnánk - az egyelektron-pályákat mindig alá lehet vetni olyan transzformációknak, amelyek eredményeként ortonormáltak és párosítottak lesznek:

$$\begin{aligned} \langle a_i | a_j \rangle &= \langle b_i | b_j \rangle = \delta_{ij} ; \\ \langle a_i | b_j \rangle &= \lambda_i \delta_{ij} . \end{aligned} \quad (6)$$

Megjegyzem, hogy a disszertációban leírt levezetések során azonban olyan kifejezések vizsgálatára is szükség volt, amelyekben csak részlegesen ortonormált vagy párosított pályák szerepeltek.

Eljárást dolgoztam ki a spinprojeciónt determináns hullámfüggvények között vett mátrixelemek meghatározására. Ehhez felhasználtam az (1) spinprojekciós operátor idempotens és hermitikus voltát valamint a spinprojeciónt hullámfüggvény (4) kifejtését. Ezáltal a spinprojeciónt determinánsok közötti mátrixelemeket egydetermináns hullámfüggvények között vett mátrixelemek összegére vezettem vissza. Mivel az utóbbiak többnyire nem kölcsönösen ortonormált pályákból felépített determinánsokra vonatkoznak, meghatározásukhoz a Slater-szabályok helyett a Löwdin által adott bonyolultabb általános képleteket kellett használni. Módszert dolgoztam ki a levezetések során fellépő tagok rendszerezésére, a sokszáz el nem tűnő tag kiszűrésére, kiszámítására és csoportosítására. A mátrixelemek levezetésének legmunkaigényesebb lépéseit számítógépre is beprogramoztam. Képletlevezető programomat elsősorban a terjedelmes kifejezések ellenőrzésére használtam fel.

Három, az EHF egyenletek megoldására szolgáló számítógépprogramot készítettem el az MTA CDC 3300 típusú számítógépére:

egy négyelektronos PPP szintű programot, egy általános ZDO szintű programot (ennek elkészítésében Kertész Miklós is részt vett) valamint egy általános, ZDO és ab initio szinten egyaránt alkalmazható programot. Több kapcsolódó programot is készítettem, pl. négyelektronos ZDO szintű teljes CI programot, "gaussian lobe" ab initio integrálprogramot, ab initio szintű RHF-UHF programot. Az ab initio szintű programokat a Ljubljana-i Egyetem CYBER típusú számítógépére is adaptáltam és összekötöttem az ott használatban lévő GAUSSIAN-70 programrendszer integrálszámító részével. Az ab initio szintű programok tesztelésére kidolgozott módszerem azon alapul, hogy egy már megoldott ZDO szintű problémából a bázisfüggvények nemsinguláris transzformációjával egy formálisan ab initio szintű problémát állítunk elő. Ez az eljárás más bonyolult kvantunkémiai formalizmusok programozásánál is hasznos lehet.

A szemiempirikus szintű alkalmazásokat a PPP módszer szokványos Mataga-Nishimoto féle parametrizációjával illetve a standard CNDO/2 parametrizációval hajtottam végre. Az ab initio számításoknál a Whitten és Dunning által javasolt bázisokat illetve a GAUSSIAN-70 programrendszer különböző beépített bázisait használtam.

III. Az új tudományos eredmények összefoglalása.

1. Bizonyítottam, hogy spinprojeciónt determináns hullámfüggvényekre az általánosított Brillouin-tétel teljesen ekvivalens a variációs elvvel. Ehhez egyrészt kimutattam, hogy a tételnek teljesülnie kell arra a spinprojeciónt determinánsra, amelyhez az energia abszolút minimuma tartozik, másrészt levezettem, hogy a tétel teljesülése szükséges és elégséges feltételt jelent annak, hogy az energia stacionárius legyen.

2. Levezettem az EHF módszer alapegyenleteit mind páros, mind páratlan elektronszám esetre. Ezek az egyenletek szüksé-

ges és elégséges feltételt adják annak, hogy az egyenleteket kielégítő, ortonormált és párosított egyelektron-pályákból felépített spinprojiccionált determináns hullámfüggvényhez stacionárius sokelektron-összenergia tartozzék.

Az EHF egyenletek levezetésére azt a módszert javasoltam és alkalmaztam, hogy kifejtettem az általánosított Brillouin-tétel (5) kifejezést az egyelektron-pályák segítségével, és kihasználtam azt, hogy Ψ_1 -ben egy tetszőszerinti pálya szerepel. E levezetések végrehajtására fejlesztettem ki a spinprojiccionált determinánsok közötti mátrixelemek meghatározására szolgáló módszeremet.

3. Az EHF "alapegyenleteket" független módon, közvetlenül az energia kifejezéséből is levezettem az egyelektron-pályák különböző variációinak szisztematikus vizsgálata alapján.

4. Végrehajtottam az EHF egyenletek és lehetséges átalakításuk részletes analizisét. Ennek alapján az egyenletek különböző ekvivalens alakjait adtam meg, amelyek formája (pl. sajátérték-egyenlet alak) közelebb van a más SCF módszerek esetén megszokott felírasmódhoz. (Az EHF egyenletek egyik ilyen alakját az 1. Melléklet tartalmazza.) Az EHF egyenletek "k-függők", azaz minden pályára külön egyenlet vonatkozik. Ezt - legalábbis formálisan - az un. csatolási operátor formalizmus segítségével lehetett kiküszöbölni.

5. Levezettem a Koopmans-tétel általánosítását az EHF esetre a páratlan számú elektron dublett állapotának és az eggyel több, páros számú elektront tartalmazó rendszer szingulett állapotának megfelelő spinprojiccionált hullámfüggvények közötti kapcsolat vizsgálata alapján.

6. Az említett analizis eredményeire támaszkodva megmutattam, hogy a páratlan számú elektronnal kapcsolódó EHF probléma megoldását vissza lehet vezetni a páros számú elektron esetre.

Ehhez az eredeti rendszert egy, a végtelenben levő segédpályára helyezett elektronnal kell kiegészíteni, és az így kapott kiegészített rendszerre meg kell oldani a páros számú elektron esetére vonatkozó EHF egyenleteket. Ezáltal elkerülhető, hogy a gyakorlati számításokhoz külön programot kelljen készíteni a páratlan számú elektron esetre vonatkozó (bonyolultabb) EHF egyenletek megoldására.

7. Megbízhatóan konvergens eljárást dolgoztam ki az EHF egyenletek megoldására. Ez a pályák egyenkénti optimalizációján alapul, és lehetővé teszi, hogy az energiaértékek csökkenő (határesetben nem növekvő) sorozatát kapjuk. (A pályánkénti optimalizáció algoritmusáé náha az UHF esetben is hasznos.)

Az általánosított Brillouin-tétel megfelelő speciális alakjából kiindulva levezettem az eljárás megvalósításához szükséges "kiegészített" EHF egyenleteket. (Mivel ebben az esetben csak gyengébb kikötéseket tehetünk a pályák párosításával kapcsolatban, ezek az egyenletek számos olyan tagot tartalmaznak, amelyek hiányoznak az EHF "alapegyenletekből". A kiegészítő tagok a konvergált párosított megoldásra eltűnnek, de szükségesek az eljárás konvergenciájának biztosításához.) Kimutattam, hogy a konvergenciát nem rontja el az, hogy az összenergia explicite előfordul az egyenletekben. (A "kiegészített" EHF egyenletek a 2. Mellékleten láthatók.)

8. Megoldottam az EHF egyenletek számítógépen való megoldásához szükséges numerikus és számítástechnikai problémákat: javított párosítási eljárást dolgoztam ki, amely zérus vagy nagyon kicsi λ értékek esetén is használható; hatékony algoritmust adtam meg az egyenletekben szereplő bonyolult A_0^2 mennyiségek számítására; megfelelő programszervezési elvet fejlesztettem ki a kételektronos integrálokhoz ab initio szintű EHF számításoknál való feldolgozására. Ezeket az eredményeket felhasználva

készítettem el az EHF egyenletek megoldására szolgáló számítógép-programokat.

9. Számos 2 - 18 elektront tartalmazó rendszerre végeztem EHF számításokat szemempirikus (PPP és CNDO/2) valamint ab initio szinten. A számítások célja elsősorban a módszer teljesítőképességének vizsgálata volt, ezért az eredményeket általában összehasonlítottam a többi egyelektron-módszer által adott eredményekkel, valamint négyelektronos ZDO szintű modellek esetén a modell keretein belül egzakt teljes CI eredményekkel. A numerikus alkalmazások legfontosabb eredményeit a következőkben lehet összefoglalni:

a/ A pályánkénti optimalizáció algoritmus a jól bevált, konvergenciája gyors és biztos. Gyakran egyszerűsítések is bevezethetők; a teljes és egyszerűsített változatokat egymással kombinálva célszerű alkalmazni.

b/ Bár az EHF módszer csak a hullámfüggvény korrekt spinfüggvény voltát garantálja, de nem tartalmaz megszorításokat a térbeli szimmetriával kapcsolatban, az EHF hullámfüggvények általában megfelelnek a molekula szimmetriájának. Ez alól kivétellel csak a nem-alternáló fulvén π -elektronjai esetén valamint egyes lineáris rendszereknél találkoztam. A lineáris rendszerek esetén egyszerű bázisproblémáról lehetett szó, fulvén esetén pedig két megoldást kaptam, a szimmetriasértő megoldáshoz valamivel alacsonyabb energia tartozik.

c/ Transz-butadién molekula π -elektron-rendszerére a PPP integrálközelítési séma kétféle, a β -integrálok számításában különböző parametrizációja esetén az EHF módszer a korrelációs energia 91 illetve 86 %-át veszi figyelembe; az EHF és teljes CI hullámfüggvények átfedése mindkét esetben $\sim 0,99$. A parametrizációtól függetlenül feltűnően jó eredményeket ad az EHF módszer az antiaromás ciklobutadién π -elektronjaira: az EHF és teljes CI hullámfüggvények átfedése csak kb. 10^{-6} -tal tér el az egységtől, az energiák csak a 7. jegyben különböznek. A ZDO szintű négyelektronos modellrendszerek potenciálgörbéire végzett számítások eredményei szerint az EHF módszer által adott energia hibája minden magtávolságnál számottevően kisebb, mint amit a többi egyelektron-módszerrel kaphatunk. CNDO/2 szinten a B-H molekulára az EHF

módszer a teljes CI-val gyakorlatilag azonos potenciálgörbét ad.

d/ A nagyobb konjugált molekulák π -elektron-rendszerére végzett számítások is azt mutatták, hogy az EHF módszer a korrelációs energia számottevően nagyobb részét veszi figyelembe, mint az UHF vagy az UHF+SP módszer, s teljesítőképessége sokkal kevésbé rendszerfüggő.

e/ Lineáris poliének π -elektron-modelljén Kertész Miklóssal vizsgáltuk, hogy miként változik a különböző egyelektron-módszerek viszonya az elektronszám növekedésével. Megállapítottuk, hogy közepes rendszerekre (20-40 elektron) a spinprojekció jelentősége az energia szempontjából még nagy, de az e kategóriába tartozó nagyobb molekulákra már egyszerűsített EHF eljárások is elégségesek lehetnek.

f/ A B-H molekula potenciálgörbéjére végzett ab initio számításaim azt mutatják, hogy az EHF módszer ugyan nem vagy alig veszi figyelembe az atomi korrelációt illetve a korrelációnak azt a részét, amely a molekulában is atomi jellegűnek tekinthető, de megfelelő bázis használata esetén igen jól írja le egy σ -kötés kialakulását és a korrelációs energia ezzel járó megváltozását. Az egyszerűbb UHF+SP módszer viszont az indokolatlan extrémumok fellépése miatt a potenciálgörbe számítására nem alkalmas.

IV. A disszertáció témájával kapcsolatos dolgozatok (logikai sorrendben).

1. I. Mayer: On the derivation of the Hartree-Fock equations. Acta Phys. Hung. **30**, 373-379 /1971/
2. I. Mayer: On the derivation of the Hartree-Fock equations II. Acta Phys. Hung. **34**, 83-96 /1973/
3. I. Mayer: On the derivation of the Hartree-Fock equations III. Introduction of the LCAO formalism. Acta Phys. Hung. **36**, 11-17 /1974/
4. I. Mayer: On the generalized Brillouin theorem for spin projected wave functions. Acta Phys. Hung. **34**, 305-309 /1973/
5. I. Mayer: Derivation of the extended Hartree-Fock equations. Chem. Phys. Letters **11**, 397-400 /1971/
6. I. Mayer, J. Ladik and G. Biczó: Spin projected extended Hartree-Fock equations. Internat. J. Quantum Chem. **7**, 583-608 /1973/
7. I. Mayer: Spin projected extended Hartree-Fock equations. II. Odd-electron systems. Internat. J. Quantum Chem. **8**, 893-899 /1974/
8. I. Mayer: On the derivation of the extended Hartree-Fock equations, I. A simple derivation using specified variations. Acta Phys. Hung. **37**, 39-52 /1974/
9. I. Mayer: Spin projected EHF method: Calculations for a four-electron model system. Internat. J. Quantum Chem. **8**, 363-372 /1974/
10. I. Mayer and J. Kondász: Spin-projected EHF method. II. The equations for successive optimization of the orbitals in the many-electron case. Internat. J. Quantum Chem. **9**, 517-526 /1975/
11. I. Mayer and M. Kertész: Spin-projected EHF method. III. Applications to N -electron systems. Internat. J. Quantum Chem. **9**, 527-536 /1975/
12. I. Mayer: Comparative studies on model potential curves. Acta Phys. Hung. **39**, 133-141 /1975/
13. I. Mayer and M. Kertész: A comparison of different DODS methods when the number of electrons increases. Internat. J. Quantum Chem. **10**, 961-966 /1976/
14. Mayer I. : Az extended Hartree-Fock módszer. Kém. Közl. **46**, 397-402 /1976/
15. I. Mayer: Spin-projected EHF method. IV. A comparison of potential curves given by different one-electron methods. Internat. J. Quantum Chem. v. **13**, 1978 /nyomdában/

1. Melléklet

Az EHF módszer alapegyenleteinek egy sajátérték-probléma alakjára rendezett formája:

$$\left(1 - \sum_{(i \neq k)} P_i^d\right) \hat{F}^a(k) |a_k\rangle = \epsilon_{ik}^a |a_k\rangle$$

Itt és a továbbiakban

$$\hat{P}_i^d = |d_i\rangle \langle d_i| \quad (d=a \text{ vagy } b)$$

és az $\hat{F}^a(k)$ operátort a következő képletek definiálják:

$$\hat{F}^a(k) = \hat{\mathcal{A}}^a(k) + \hat{R}^a(k) \hat{P}_a^a + \hat{R}_k^a \hat{R}^a(k)^\dagger + [q_k - A_1^a(k) E] \hat{P}_k^a + \sum_{(i \neq k)} \hat{E}_{ik}^a$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{A}}^a(k) = & A_0^a(k) \hat{H}^N + A_0^a(k) \hat{J}_k^a + A_1^a(k) \hat{R}_k^a + \sum_{(j \neq k)} \{A_0^a(j, k) (\hat{J}_j^a - \hat{R}_j^a + \hat{J}_j^a) \\ & + A_1^a(j, k) [\hat{R}_j^a + \lambda_j (\hat{J}_j^a - \hat{R}_j^a) + \lambda_j^* (\hat{J}_j^a - \hat{R}_j^a)]\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{R}^a(k) = & A_1^a(k) \hat{H}^N + \sum_{(j \neq k)} \{A_1^a(j, k) (\hat{J}_j^a + \hat{J}_j^a - \hat{R}_j^a - \hat{R}_j^a + \lambda_j \hat{R}_j^a) \\ & + A_2^a(j, k) [\lambda_j^* (\hat{J}_j^a - \hat{R}_j^a) + \lambda_j \hat{J}_j^a]\} \end{aligned}$$

$$\hat{J}_j^a g(1) = \int \frac{d_1^a(2) e_1(2)}{r_{12}} dv_2 g(1)$$

$$\hat{R}_j^a g(1) = \int \frac{d_1^a(2) g(2)}{r_{12}} dv_2 g(1)$$

$$A_m^a(k_1, k_2, \dots, k_n) = \sum_{m=0}^{n-a+b} (-1)^m c_m E_{m-1}^a(k_1, k_2, \dots, k_n)$$

$$E_m^a(k_1, k_2, \dots, k_n) = \sum_{\substack{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_m \leq n \\ i_p \neq k_1, k_2, \dots, k_n \\ (p=1, 2, \dots, m)}} \prod_{\sigma=1}^m |k_{i_\sigma}|^a$$

$$\begin{aligned} q_k = & \sum_{(j \neq k)} [A_0^a(j, k) (\langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + [a_j b_j | a_j b_j]) \\ & + A_0^a(j, k) (\lambda_j^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + \lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + [a_j b_j | b_j a_j]) \\ & + \sum_{\substack{j < l \\ (j, l \neq k)}} \{A_0^a(j, k, l) ([a_j a_l | a_j a_l] - [a_j a_l | a_j a_l] + [b_j b_l | b_j b_l]) \\ & - [b_j b_l | b_j b_l] + A_0^a(j, k, l) [\lambda_j \lambda_l ([b_j b_l | a_j a_l] - [b_j b_l | a_j a_l]) \\ & + \lambda_j^* \lambda_l^* ([a_j a_l | b_j b_l] - [a_j a_l | b_j b_l])\} \\ & - \sum_{\substack{j, l \\ (j \neq l, j, l \neq k)}} \{-A_0^a(j, k, l) [a_j b_l | a_j b_l] + A_0^a(j, k, l) [\lambda_j ([a_j b_l | a_j a_l] \\ & + [b_j b_l | b_j a_l] - [b_j a_l | a_j a_l] - [b_j b_l | a_j b_l]) \\ & + \lambda_j^* ([a_j b_l | b_j b_l] + [a_j a_l | a_j b_l] - [a_j a_l | b_j a_l] - [a_j b_l | b_j b_l]) \\ & - [a_j b_l | b_j a_l] - \lambda_j \lambda_l^* [a_j b_l | a_j b_l] - A_0^a(j, k, l) \lambda_j \lambda_l^* [b_j a_l | a_j b_l]\} \end{aligned}$$

Az 1. Melléklet folytatása

$$E = \frac{1}{A_0^2} \left\{ \sum_{j=1}^n [A_1^2(j) \langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle] + A_1^2(j) (\lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \lambda_j^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) + A_1^2(j) [a_j b_j | a_j b_j] + A_1^2(j) [a_j b_j | b_j a_j] + \sum_{j < k} \{ A_2^2(j, k) ([a_j a_k | a_j a_k] - [a_j a_k | a_k a_j] + [b_j b_k | b_j b_k] - [b_j b_k | b_k b_j]) + A_2^2(j, k) (\lambda_j^* \lambda_k^* ([a_j a_k | b_j b_k] - [a_j a_k | b_k b_j]) + \lambda_j \lambda_k ([b_j b_k | a_j a_k] - [b_j b_k | a_k a_j])) \} + \sum_{\substack{j < k \\ (j \neq k)}} \{ A_2^2(j, k) [a_j b_k | a_j b_k] + A_2^2(j, k) [a_j b_k | b_j a_k] \} + \lambda_k ([a_j b_k | a_j a_k] + [b_j b_k | b_j a_k] - [a_j b_k | a_k a_j] - [b_j b_k | a_k b_j]) + \lambda_k^* ([a_j a_k | a_j b_k] + [b_j a_k | b_j b_k] - [a_k a_j | a_j b_k] - [a_k b_j | b_j b_k]) + \lambda_k^* \lambda_j [a_j b_j | a_j b_k] + A_2^2(j, k) \lambda_j^* \lambda_k [a_j b_k | b_j a_k] \}$$

$$[d_{e_j} | f_{k g_l}] = \iint d_1^2(1) e_1^*(2) \frac{1}{r_{12}} f_k(1) g_l(2) dv_1 dv_2$$

$$\hat{E}_{ii}^{20} = -|b_i \langle a_i | \lambda_i^* [A_1^2(i, k) \hat{H}^N + A_2^2(i, k) \hat{K}_i^{20} + A_3^2(i, k) \hat{J}_i^{20}] + \sum_{\substack{j < i \\ (j \neq i)}} \{ A_3^2(i, j, k) [\lambda_j (\hat{J}_i^{20} - \hat{K}_i^{20}) + \hat{K}_i^{20} + \lambda_j^* (\hat{J}_i^{20} - \hat{K}_i^{20})] - A_3^2(i, j, k) (\hat{K}_i^{20} - \hat{J}_i^{20} - \hat{J}_i^{20}) \} - \hat{P}_i^2 \left[-A_1^2(i, k) (\hat{H}^N + \hat{J}_i^{20} - \hat{K}_i^{20} + \hat{J}_i^{20} - \hat{K}_i^{20}) + \sum_{\substack{j < i \\ (j \neq i)}} \{ A_3^2(i, j, k) [\lambda_j (\hat{K}_i^{20} - \hat{J}_i^{20}) - \lambda_j^* \hat{J}_i^{20}] - A_3^2(i, j, k) (\hat{J}_i^{20} + \hat{J}_i^{20} - \hat{K}_i^{20} - \hat{K}_i^{20} + \lambda_j^* \hat{K}_i^{20}) \} \right] - p_i^{20} |b_i \langle b_k |$$

$$P_{ii}^{20} = A_1^2(k, l) \langle b_l | \hat{H}^N | b_k \rangle + A_2^2(k, l) \lambda_l^* \langle a_l | \hat{H}^N | b_k \rangle + A_2^2(k, l) [a_l b_1 | b_k a_1] + A_2^2(k, l) [a_l b_1 | a_j b_k] + \sum_{\substack{j < i \\ (j \neq i)}} \{ A_2^2(j, k, l) [\lambda_j^* ([a_j a_1 | a_j b_k] - [a_j a_1 | b_k a_j] + [b_j a_1 | b_j b_k] - [a_j b_j | b_j b_k]) + [b_j a_1 | a_j b_k] + \lambda_j^* ([a_j b_1 | b_j b_k] - [b_j b_1 | b_k a_j]) \} + A_2^2(j, k, l) \times [\lambda_j^* \lambda_l [b_j a_1 | a_j b_k] + \lambda_j^* \lambda_l^* ([a_j a_1 | b_j b_k] - [a_j a_1 | b_k b_j])] - A_2^2(j, k, l) ([b_j b_1 | b_k b_l] - [b_j b_1 | b_k b_l] - [a_j b_1 | a_j b_k])$$

2. Melléklet

A "kiegészített" EHF egyenletek. (Az itt nem szereplő tagok az 1. Mellékletben vannak definiálva.)

$$\left(1 - \sum_{\substack{r < k \\ (r \neq k)}} \hat{P}_r^2\right) \hat{P}^2(k) \left(1 - \sum_{\substack{r < k \\ (r \neq k)}} \hat{P}_r^2\right) |a_k \rangle = e_{kk}^{20} |a_k \rangle$$

ahol

$$\hat{P}^2(k) = \hat{P}^2(k) + \hat{A}^2(k) \hat{P}_k^2 + \hat{P}_k^2 \hat{A}^2(k) + [q_k - A_1^2(k) E] \hat{P}_k^2 + \sum_{\substack{r < k \\ (r \neq k)}} \{ \hat{E}_{kr}^{20} + \hat{E}_{kr}^{20*} + [r_k^2 - A_1^2(r, k) E] \hat{P}_r^2 \} + \sum_{\substack{r < k \\ (r \neq k)}} s_{kr}^{20} |b_r \rangle \langle b_k|$$

$$e_{kk}^{20} = A_1^2(i, k) \langle a_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + \langle b_i | \hat{H}^N | b_i \rangle + [a_i b_i | a_i b_i] + A_2^2(i, k) [a_i b_i | b_k a_i] + \sum_{\substack{j < i \\ (j \neq i)}} \{ A_3^2(i, j, k) \langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + [a_j b_j | a_j b_j] + [a_j b_j | a_k b_k] - [a_i a_j | a_i a_j] + [a_i a_j | a_i a_j] + [a_i b_j | a_i b_j] + [b_j b_k | b_j b_k] - [b_k b_i | b_k b_i] + A_3^2(i, j, k) [\lambda_j^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + \lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle] + \lambda_j^* \langle a_i a_j | b_j a_i \rangle - [a_i a_j | a_i b_j] + [a_i b_j | b_j b_k] - [a_i b_k | b_k b_i] + \lambda_j \langle a_i b_j | a_i a_j \rangle - [b_i a_j | a_i a_j] + [b_k b_i | b_k a_j] - [b_k b_j | a_k b_j] + [a_i b_k | b_k a_i] + [b_i a_j | a_j b_i] + \sum_{\substack{r < i \\ (r \neq i)}} \{ A_3^2(i, j, k, r) \langle a_r | a_i a_j \rangle - [a_i a_j | a_i a_j] + [b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_i b_j] + A_3^2(i, j, k, r) [\lambda_r \langle b_i b_j | a_i a_j \rangle - [b_i b_j | a_i a_j]] + \lambda_r^* \lambda_r^* \langle a_i a_j | b_i b_j \rangle - [a_i a_j | b_i b_j] \} + \sum_{\substack{r < i \\ (r \neq i)}} \{ A_3^2(i, j, k, r) [a_i b_j | a_i b_j] + A_3^2(i, j, k, r) [\lambda_r \langle b_i b_j | b_i a_j \rangle - [b_i b_j | a_i b_j] + [a_i b_j | a_i a_j] - [a_i b_j | a_i a_j]] + \lambda_r^* \langle a_i b_j | b_i b_j \rangle - [a_i b_j | b_i b_j] + [a_i a_j | a_i b_j] - [a_i a_j | b_i a_j] + \lambda_r \lambda_r^* [a_i b_j | a_i b_j] \} + A_3^2(i, j, k, r) \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | a_i b_j]$$

$$s_{kr}^{20} = A_1^2(i, j, k) (-\langle b_i | \hat{H}^N | b_i \rangle - [a_i b_i | a_i b_i] - [a_i b_i | a_j b_j] - [b_i b_k | b_i b_k] + [b_i b_k | b_k b_i]) + A_2^2(i, j, k) [\lambda_j^* \lambda_r \langle a_i | \hat{H}^N | a_i \rangle - \lambda_j^* \langle a_i | \hat{H}^N | b_i \rangle - \lambda_j \langle b_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + \lambda_j^* \langle a_i b_i | b_k b_i \rangle + [a_i a_j | b_i a_j] - [a_i a_j | a_j b_i] - [b_k a_i | b_k b_i] + \lambda_j \langle b_i b_k | b_k a_i \rangle + [a_i b_i | a_i a_j] - [a_i b_i | a_i a_j] - [b_i b_k | a_j b_k] + \lambda_j \lambda_j^* [b_k a_i | b_i a_j] - [a_i b_i | b_i a_j] - [a_i b_i | b_j a_j] + A_3^2(i, j, k, r) \{ A_3^2(i, j, k, r) (-[a_i b_i | a_i b_j] + [b_i b_i | b_i b_j] - [b_i b_i | b_i b_j]) + A_3^2(i, j, k, r) [\lambda_r \langle a_i b_i | a_i a_j \rangle - [a_i b_i | a_i a_j] - [a_i b_i | a_i a_j] + [a_i b_i | a_i a_j] + \lambda_r^* \langle a_i b_i | b_i b_j \rangle - [a_i b_i | b_i b_j] + [a_i a_j | a_i b_j] - [a_i a_j | b_i a_j] + \lambda_r \lambda_r^* [a_i b_i | a_i b_j] \} + A_3^2(i, j, k, r) \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | a_i b_j] - [a_i b_i | a_i b_j] + [b_i b_i | b_i b_j] + A_3^2(i, j, k, r) [\lambda_r \langle a_i b_i | a_i a_j \rangle - [a_i b_i | a_i a_j] + [a_i b_i | a_i a_j] + \lambda_r^* \langle a_i a_j | b_i b_j \rangle - [a_i a_j | a_i b_j] + [b_i a_j | b_i b_j] - [b_i a_j | b_i b_j] + \lambda_r^* \langle a_i b_i | b_i b_j \rangle - [a_i b_i | b_i b_j] + \lambda_r \langle a_i a_j | a_i a_j \rangle - \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | b_i a_j] + \lambda_r^* \lambda_r \langle b_i a_j | a_i a_j \rangle] - [b_i a_j | a_i a_j] + \lambda_r \lambda_r^* \langle a_i a_j | b_i a_j \rangle - [a_i a_j | a_i b_j] + \lambda_r \lambda_r \langle b_i b_i | a_i a_j \rangle - [b_i b_i | a_i a_j] + \lambda_r^* \lambda_r^* \langle a_i a_j | b_i b_j \rangle - [a_i a_j | b_i b_j] - \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | a_i b_j] - \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | a_i b_j] + \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | a_i b_j] + \lambda_r \lambda_r^* [b_i a_j | a_i b_j]$$

Kiegészítés a Tézisek III. pontjához az eredmények hasznosításáról
/A TMB 1978. júliusában megjelent határozata értelmében/

A disszertáció szerzőnek egy kvantumkémiai módszer, az elektronkorreláció részleges figyelembevételére szolgáló ún. extended Hartree-Fock /EHF/ módszer fejlesztésével kapcsolatos elméleti eredményeit mutatja be; az elvégzett numerikus alkalmazások is elsődlegesen metodológiai célokat, a módszer teljesíthetőségének megismerését célozták. Ennek megfelelően az eredmények elsősorban a kvantumkémia mint tudományok belső fejlődése szempontjából érdekesek, gazdasági vagy más gyakorlati felhasználásuk lehetősége nem vetődik fel. A kvantumkémia keretein belül az EHF módszer igen jól alkalmazható az elektronkorreláció leírására erősen delokalizált rendszerek, mint pl. a konjugált molekulák π -elektron-rendszere esetén. A módszer különösen adekvát olyan problémák tárgyalására, ahol a nyílt héjakat alkotó elektronok spinjei antiferromágneses jellegű csatolásban vannak /pl. a Hund-szabály következtében/. Az EHF módszer jól alkalmazható kőst- elektronos rendszerek tárgyalására valamint egy kémiai kötés kialakulásának és disszociációjának leírására. A társatudományok szempontjából is hasznosak lehetnek bizonyos eredmények. Pl. az UHF és EHF módszerek között a nagy elektronszámok határesetében fennálló kapcsolat elemzése megnyugtató elméleti alapot szolgáltat arra, hogy szilárdtestfizikai rendszerek antiferromágneses állapotait korrekten az UHF kristálpálya módszer segítségével tárgyalni. A Sz. Angelovval /Szófia/ kapott legújabb eredményeink szerint igen hasznosnak ígérkezik az EHF módszer alkalmazása átmeneti fémionok közötti szuperkioszálódási kölcsönhatás tárgyalására szigetelők esetén.