

# **A kémiai kötés disszociációjának elméleti leírása – statikus és dinamikus korreláció**

Szakdolgozat  
Kémia Alapszak

Margócsy Ádám

Témavezető:

**Szabados Ágnes**

ELTE TTK, Kémiai Intézet, Elméleti Kémiai Laboratórium

Konzulens:

**Mayer István**

MTA Természettudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Természettudományi Kar

Kémiai Intézet

A védés helye: Fizikai Kémiai Tanszék

2015

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>3</b>
<b>2. Elméleti alapok</b>	<b>5</b>
2.1. A másodkvantált formalizmus . . . . .	5
2.2. A CNDO közelítés . . . . .	11
2.3. A Hartree–Fock módszer . . . . .	11
2.4. A CI módszer . . . . .	17
2.5. Perturbációs számítás . . . . .	22
<b>3. A statikus korreláció megjelenése</b>	<b>27</b>
3.1. Az UHF kritikus pont . . . . .	27
3.2. Az OS szingulett hullámfüggvény . . . . .	29
3.3. Az Epstein–Nesbet perturbációs számítás divergenciája . . . . .	32
<b>4. Az energiagörbék távolságfüggése</b>	<b>37</b>
4.1. Az energia magtávolság szerinti paraméterezése . . . . .	37
4.2. Egy numerikus illusztráció . . . . .	41
<b>5. Összefoglaló</b>	<b>43</b>
<b>6. Summary</b>	<b>45</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>47</b>
<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>49</b>



# 1. fejezet

## Bevezetés

Szakedolgozatomban azt vizsgálom, hogy a kémiai kötés leírására használatos különböző módszerek alkalmazhatósága hogyan változik az atommagok távolságának függvényében a disszociált határesethez tartva. Képlet szintű és numerikus vizsgálatokat a legegyszerűbb modell rendszeren, a  $H_2$  molekulán végeztem. Arra próbáltam megállapításokat tenni, hogy a magtávolság növelésével a korreláció hol vált át ún. dinamikus korrelációból ún. statikus korrelációba [1, 2]. Mivel a statikus és a dinamikus korreláció definíciója nem egyértelmű a kettő között nem húzható éles határ, így a kapott végeredmények inkább iránymutatásként használhatók. A statikus korreláció jellemzője, hogy CI-sorfejtésének (ld. 2.4. fejezet) több jelentős (összemérhető súlyú) tagja van, tehát több determinánst kell figyelembe vennünk. A korreláció dinamikus részét azoknak a determinánsoknak tulajdonítjuk a hullámfüggvény CI-sorában, melyek egyenként relatíve kis súllyal jelentkeznek, járulékuuk (pl. az energiában) mégis jelentős az ilyen determinánsok nagy száma miatt. Amikor a statikus korreláció jelentőssé válik, akkor az egyetlen zárthéjú determinánsra építő korrelációs módszerek kvalitatívan rossz eredményt adnak.

A szükséges elméleti alapok ismertetése után három kritériumot vizsgálom a dinamikus-statikus átváltásra: az önálló UHF-megoldás megjelenését (3.1. fejezet), a nyílt héjú szinguláris állapot (mint két egyforma súlyú determinánsból álló állapot) energiájának RHF energia alá csökkenését (3.2 fejezet), és a dinamikus korrelációt figyelembe vevő perturbációs számítás divergenciáját (3.3 fejezet). Ezeknek az – implicit – távolságfüggését vetem össze, és arra igyekszem következtetéseket levonni, hogy melyik kritérium tekinthető döntőnek a dinamikus-statikus korrelációváltás szempontjából. Egy nemrég megjelent közlemény ([3]) az UHF kritikus ponthoz teszi a statikus korreláció megjelenését. A most bemutatandó eredményekkel egy alternatív javaslatot teszünk, amely szerint a váltás a másik két kritériumnak megfelelő, nagyobb távolságra tehető.



## 2. fejezet

# Elméleti alapok

### 2.1. A másodkvantált formalizmus

A sokrészecske rendszerek tárgyalása gyakran könnyebbé válik a másodkvantált formalizmusra való áttéréssel. A továbbiakban végig erre a formalizmusra fogunk támaszkodni, így célszerű összefoglalni az elméleti alapjait. A fejezetben bemutatott eredmények elsősorban [4]-ből származnak, az egyéb szakirodalmat külön jelezzük.

A másodkvantálás megértéséhez először vezessük be az ún. vákuumállapotot, melyet a következő módon jelölünk:  $|vac\rangle$  (az adjungáltja  $\langle vac|$ ). A vákuumállapot egy részecskementes kvantumállapotnak felel meg. A "klasszikus" állapotvektorokhoz hasonlóan ez is egy absztrakt lineáris tér eleme, a normanégyszete definíció szerint egységnyi:

$$\langle vac|vac\rangle = 1. \quad (2.1)$$

Vezessük most be az ún. keltő operátorokat. Az  $i$ -edik keltő operátor ( $\hat{a}_i^+$ ) a vákuumállapotra hatva egy elektront kelt az  $i$ -edik spinpályán, ilyen módon egy egyelektronos állapotot ( $\phi_i$ ) hozva létre:

$$\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \Leftrightarrow \hat{a}_i^+ |vac\rangle \quad (2.2)$$

Az, hogy külön spinpályákról (egyelektron-állapotokról) beszélhetünk, a függetlenrészecske-modell következménye, így lehetőség nyílik a kvantumkémiaiban gyakran használt Slater-determinánsok másodkvantált leírására. Egy két elektronnál álló determinánst például egyszerűen úgy szerkeszthetünk meg, hogy a kétféle spinpályához tartozó keltő operátorokat haddatjuk a vákuumállapotra (a determináns elsőkvantált írására a  $||$  jeleket használjuk):

$$|\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\phi_j(\mathbf{r}_j, \sigma_j)\rangle \Leftrightarrow \hat{a}_j^+\hat{a}_i^+ |vac\rangle. \quad (2.3)$$

Tudjuk azonban, hogy a fermionokból konstruált hullámfüggvényeknek, így a Slater-determinánsoknak is, antiszimmetrikusnak kell lenniük a részecskék felcserélésére:

$$|\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\phi_j(\mathbf{r}_j, \sigma_j)\rangle = -|\phi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)\phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\rangle, \quad (2.4)$$

ennek a tulajdonságnak pedig másodkvantálva is meg kell maradnia. Ebből következik, hogy

$$(\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + \hat{a}_j^+ \hat{a}_i^+) |vac\rangle = 0, \quad (2.5)$$

tehát a keltő operátorok antikommutálnak:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + \hat{a}_j^+ \hat{a}_i^+ =: [\hat{a}_i^+, \hat{a}_j^+]_+ = 0. \quad (2.6)$$

Ez a másodkvantált operátorok első fontos algebrai tulajdonsága. Fontos az  $i = j$  speciális eset, amikor a felcserélési törvény a következő alakot ölti:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i^+ = 0. \quad (2.7)$$

Ennek olvasata az, hogy nem tudunk két elektront ugyanarra a spinpályára (tehát ugyanabba az egyrészeszke kvantumállapotba) kelteni. Ez a Pauli-elv másodkvantált megfogalmazása. Egy  $N$ -elektronos determináns (ahol az első  $N$  darab pálya van betöltve) a fentiek alapján  $N$  darab keltő operátorral állítható elő a vákuumállapotból:

$$|\phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N)| \Leftrightarrow \hat{a}_N^+ \dots \hat{a}_2^+ \hat{a}_1^+ |vac\rangle. \quad (2.8)$$

A gyakorlatban több spinpályát használunk, mint ahány elektronunk van a rendszerben, így általában nincs minden spinpályán elektron. Egy ilyen állapot legkönnyebben a betöltésiszám-reprezentációban ábrázolható, egy nullákból (betöltetlen spinpálya) és egyesekből (betöltött spinpálya) álló szám  $M$ -esként ( $M$  a spinpályák száma). Például ha csak az  $i$ -edik és  $j$ -edik pálya van betöltve (a többi betöltésiszám nulla):

$$|i, j\rangle = |\dots, \underset{i}{1}, \dots, \underset{j}{1}, \dots\rangle \quad (i < j). \quad (2.9)$$

Az  $M$  darab spinpályán  $N$  darab elektron keltéséből kapható kvantumállapotok lineáris vektorteret alkotnak (ezt szektornak hívjuk és  $F(M, N)$ -nel jelöljük), ennek a térnek a dimenziója (az elemeinek száma) a lehetséges ismétlés nélküli kombinációk számával egyenlő [1]:

$$\dim F(M, N) = \frac{M!}{N!(M-N)!} = \binom{M}{N}. \quad (2.10)$$

Az  $M$  darab spinpályán kapható összes állapot terének kifeszítéséhez ezeknek a  $F(M, N)$  tereknek kell a direkt összegét vennünk:

$$F(M) = \bigoplus_{N=0}^M F(M, N). \quad (2.11)$$

Az így kapott lineáris teret Fock-térnek hívják. Világos, hogy a nulla részecskes ( $N = 0$ ) szektornak csak a vákuumállapot az eleme:

$$|vac\rangle = |0, 0, \dots, 0\rangle. \quad (2.12)$$

A keltő operátorok mintájára definiálhatók az eltüntető operátorok. Az  $i$ -edik eltüntető operátor ( $\hat{a}_i$ ) az  $i$ -edik betöltött spinpályára hatva leszedi arról az elektront. Fontos azonban, hogy egy nem létező részecske nem tüntethető el a rendszerből, ezért ha az eltüntető operátor egy nem betöltött spinpályára hatna, akkor az egész hullámfüggvény nullává kell váljon:

$$\hat{a}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_M\rangle = \begin{cases} 0 & \text{ha } n_i = 0 \\ |n_1, n_2, \dots, 0, \dots, n_M\rangle & \text{ha } n_i = 1. \end{cases} \quad (2.13)$$

Az eltüntető operátorok kommutációs szabályának levezetéséhez ismét a hullámfüggvény részecskecserére mutatott antiszimetriáját használhatjuk ki:

$$\hat{a}_j \hat{a}_i | \dots, \underset{i}{1}, \dots, \underset{j}{1}, \dots \rangle = |vac\rangle, \quad (2.14)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_j | \dots, \underset{i}{1}, \dots, \underset{j}{1}, \dots \rangle = -|vac\rangle. \quad (2.15)$$

Ebből az előzőhöz hasonló felcserélési szabály adódik az eltüntető operátorokra:

$$\hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i =: [\hat{a}_i, \hat{a}_j]_+ = 0. \quad (2.16)$$

Az algebra teljessé tételéhez szükség van még egy harmadik, a keltő és eltüntető operátorok között fennálló felcserélési szabályra. Vizsgáljuk először az  $i \neq j$  esetet:

$$\hat{a}_j^+ \hat{a}_i | \dots, \underset{i}{1}, \dots, \underset{j}{0}, \dots \rangle = | \dots, \underset{i}{0}, \dots, \underset{j}{1}, \dots \rangle, \quad (2.17)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_j^+ | \dots, \underset{i}{1}, \dots, \underset{j}{0}, \dots \rangle = -| \dots, \underset{i}{0}, \dots, \underset{j}{1}, \dots \rangle, \quad (2.18)$$

tehát

$$\hat{a}_i \hat{a}_j^+ + \hat{a}_j^+ \hat{a}_i =: [\hat{a}_i, \hat{a}_j^+]_+ = 0 \quad (i \neq j). \quad (2.19)$$

Most nézzük az  $i = j$  esetet (egy általános  $n_i$  betöltésszámra):

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ | \dots, n_i, \dots \rangle = \begin{cases} 0 & \text{ha } n_i = 1 \\ | \dots, n_i, \dots \rangle & \text{ha } n_i = 0, \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \dots, n_i, \dots \rangle = \begin{cases} 0 & \text{ha } n_i = 0 \\ | \dots, n_i, \dots \rangle & \text{ha } n_i = 1. \end{cases} \quad (2.21)$$

Összeadva a két egyenletet, a következőt kapjuk:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ + \hat{a}_i^+ \hat{a}_i =: [\hat{a}_i, \hat{a}_i^+]_+ = 1, \quad (2.22)$$

amiből az  $i \neq j$  esettel való összevetés után a következő általános eredményt írhatjuk fel:

$$\hat{a}_i \hat{a}_j^+ + \hat{a}_j^+ \hat{a}_i =: [\hat{a}_i, \hat{a}_j^+]_+ = \delta_{ij}. \quad (2.23)$$



A keltő és eltüntető operátorok között ismert még egy fontos összefüggés: amennyiben az egyelektron-hullámfüggvények ortonormáltak egymásra, úgy az azonos indexű keltő és eltüntető operátorok egymás adjungáltjai. Ennek bizonyításához vegyünk két egyelektron-hullámfüggvényt,  $|i\rangle$ -t és  $|j\rangle$ -t:

$$|i\rangle = \hat{a}_i^+ |vac\rangle, \quad (2.24)$$

$$|j\rangle = \hat{a}_j^+ |vac\rangle. \quad (2.25)$$

$|i\rangle$  adjungáltja a következőképpen írható:

$$\langle i| = \langle vac| (\hat{a}_i^+)^{\dagger}, \quad (2.26)$$

amivel a két vektor skaláris szorzata:

$$\langle i|j\rangle = \langle vac| (\hat{a}_i^+)^{\dagger} \hat{a}_j^+ |vac\rangle = \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Másfelől, (2.23)-ban az egyenletet jobbról  $|vac\rangle$ -tal, balról  $\langle vac|$ -tal szorozva kapjuk:

$$\langle vac| \hat{a}_i \hat{a}_j^+ |vac\rangle = \delta_{ij}. \quad (2.28)$$

Összevetve (2.27)-et és (2.28)-at látszik, hogy az operátorok tényleg egymás adjungáltjai:

$$(\hat{a}_i^+)^{\dagger} = \hat{a}_i. \quad (2.29)$$

A formalizmus kiépítésében a következő lépés a fizikai mennyiségeket reprezentáló operátorok másodkvantált képleteinek megadása. Kezdjük az egyelektron operátorokkal, amelyek általános (egyelőre elsőkvantált) alakja a következő:

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{A}_i, \quad (2.30)$$

ahol  $\hat{A}_i$  az  $i$ -edik elektronhoz tartozó spinpályára hat. A spinpályák teljes ortonormált bázist alkotnak, így az operátor hatása (itt csak egy spinpályára levezetve) a következő módon adható meg:

$$\hat{A}\phi_i = \psi_i = \sum_{k=1}^M A_{ki} \phi_k, \quad (2.31)$$

az  $A_{ki}$  együtthatók a következőképpen számíthatók:

$$A_{ki} = \langle \phi_k | \hat{A} | \phi_i \rangle = \int \phi_k^*(\mathbf{r}, \sigma) \hat{A} \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) d^3r d\sigma. \quad (2.32)$$

Ugyanez az egyenlet másodkvantálva:

$$\hat{A}^{\pm} \hat{\phi}_i^+ |vac\rangle = \hat{\psi}_i^+ |vac\rangle = \sum_{k=1}^M A_{ki} \hat{\phi}_k^+ |vac\rangle. \quad (2.33)$$

$\hat{A}^\pm$  az  $\hat{A}$  operátor másodkvantált megfelelőjét jelöli, a keltő-eltüntető operátorok írásában pedig bevezettük az ún. Longuet-Higgins jelöléseket (ez a jelölésmód a különböző bázis-készletből származó operátorok megkülönböztetése miatt hasznos). Az egyenletet az operátorok egyenlőségére átírva, mindkét oldalt jobbról  $\hat{\phi}_i^-$ -szal szorozva, és végül a bázis összes elemére összegezve a következő eredményt kapjuk:

$$\hat{A}^\pm \sum_{i=1}^M \hat{\phi}_i^+ \hat{\phi}_i^- = \sum_{i,k=1}^M A_{ki} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^-. \quad (2.34)$$

A bal oldalon álló összeg értéke 1 bármilyen  $F(M, 1)$ -beli szektorra hatva. Így az egyelektron operátorok másodkvantált megfelelőjét a következő alakban kapjuk (itt ezt csak egyelektronos determinánsra vezettük le, de az eredmény tetszőleges  $N$ -elektronos determinánsra is igaz):

$$\hat{A}^\pm = \sum_{i,k=1}^M A_{ki} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^-. \quad (2.35)$$

A kételektron operátorok általános alakja a következő:

$$\hat{B} = \sum_{i<j}^N \hat{B}_{ij}. \quad (2.36)$$

A másodkvantált alak levezetése hasonló az előzőhöz, csak itt az egyszerűbb esetben is többelektronos determinánsokkal kell dolgozni. A végeredmény:

$$\hat{B}^\pm = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^M B_{kl ij} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^- \hat{\phi}_i^-, \quad (2.37)$$

ahol az  $B_{kl ij}$  együttható a következő módon számítható:

$$B_{kl ij} = \int \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \hat{B} \phi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \phi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) d^3 r_1 d^3 r_2 d\sigma_1 d\sigma_2. \quad (2.38)$$

Fontos észrevenni, hogy az így kapott operátorok nem függenek a részecskeszámától, valamint, hogy az első- és a másodkvantált operátorok különböző tér felett hatnak (előbbi praktikusán egy  $L_2$  tér felett, míg utóbbi a Fock-tér felett hat). A Hamilton-operátor másodkvantált alakja a fentiek alapján (a továbbiakban elhagyjuk a másodkvantált operátorokról a  $\pm$  jelölést):

$$\hat{H} = \sum_{i,k=1}^M h_{ki} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^M [kl|ij] \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^- \hat{\phi}_i^-, \quad (2.39)$$

ahol az egy-, és kételektron integrálokat a Hamilton-operátornál szokásos módon ( $h_{ki}$  és  $[kl|ij]$ ) jelöltük.

Az energiát, mint a Hamilton-operátor megfelelő hullámfüggvények között vett várható értékét számíthatjuk:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{i,k=1}^M h_{ki} \langle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^M [kl|ij] \langle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^- \hat{\phi}_i^- \rangle. \quad (2.40)$$

Ezen a ponton felmerül, hogy hogyan számíthatók ki a keltő-eltüntető operátorokból álló szorzatok ("operátor stringek") várható értékei. A determinánsok és a másodkvantált operátorok keltő-eltüntető operátorait "középre gyűjtve" azt kapjuk, hogy a mátrixelemek mindig úgy értelmezhetők, hogy két vákuumállapot között számítunk várható értéket. A legegyszerűbb példa erre a következő, kételektronos mátrixelem:

$$\langle vac | \hat{\phi}_i^- \hat{\phi}_j^+ | vac \rangle.$$

A  $\hat{\phi}_j^+$  egy elektront kelt a  $j$ -edik pályán,  $\hat{\phi}_i^-$  pedig eltüntet egy elektront az  $i$ -edik pályáról. Ha  $i = j$ , akkor az eltüntető operátor egyszerűen leszedi azt az elektront, amit korábban felraktunk. A vákuumból azonban nem tüntethetünk el elektront, így a mátrixelem értéke így írható:

$$\langle vac | \hat{\phi}_i^- \hat{\phi}_j^+ | vac \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.41)$$

Ugyanezt az eredményt a felcserélési szabályokat alkalmazva is megkaphattuk volna. Mindéből azt az (akárhány operátorból álló stringre vonatkozó) általános következtetést vonhatjuk le, hogy a keltő és eltüntető operátoroknak mindig összepárosíthatónak kell lenniük, a mátrixelemek kiszámítását pedig mindig úgy kell elvégezni, hogy megkeressük az összes lehetséges párosítást (egy  $k$  darab operátorból álló string esetén egy párosítás  $k/2$  darab Kronecker-delta szorzatát jelenti) és ezeket a párosításokat a megfelelő előjellel összeadjuk. Megfelelő előjel alatt azt értjük, hogy az antikommutációs szabályokat felhasználva hány cserét kell végrehajtanunk ahhoz, hogy a stringben egymás mellé kerüljenek az aktuális párosításnak megfelelő keltő és eltüntető operátorok (a páros számú csere pozitív előjellel számít, a páratlan számú negatívv). Ezt az állítást Wick-tételnek hívják. A tétel grafikusan nagyon könnyen szemléltethető, ha az összepárosított operátorokat "összekötjük", ugyanis ha az így behúzott vonalak  $n$  pontban metszik egymást, úgy az adott párosítás egy  $(-1)^n$ -es szorzót kap. Erre példa a következő mátrixelem kiszámítása:

$$\begin{aligned} \langle vac | \hat{\phi}_i^- \hat{\phi}_k^- \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^+ | vac \rangle &= \overbrace{\langle vac | \hat{\phi}_i^- \hat{\phi}_k^- \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^+ | vac \rangle} \\ &\quad - \overbrace{\langle vac | \hat{\phi}_i^- \hat{\phi}_k^- \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^+ | vac \rangle} \\ &= \delta_{ij} \delta_{kl} - \delta_{il} \delta_{kj}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

A Wick-tétel előnye, hogy a mátrixelemek kevesebb fáradsággal számíthatók ki, mintha minden esetben a felcserélési szabályokat kéne alkalmaznunk.

## 2.2. A CNDO közelítés

A későbbiek miatt röviden szólnunk kell egy félempirikus közelítő módszerről, ami bizonyos (atompályákon felírt) integrálok elhanyagolásának árán könnyebbé teszi a kvantumkémiail számítások elvégzését az ab initio módszerekhez képest. Az ilyen AO integrálok általános alakja (valós függvényeket feltételezve) a következő. Az átfedési integrálok:

$$S_{ij} = \int \chi_i(\mathbf{r}, \sigma) \chi_j(\mathbf{r}, \sigma) d^3r d\sigma, \quad (2.43)$$

az egyelektron integrálok ( $A$  az atommagokat indexeli):

$$h_{ij} = \int \chi_i(\mathbf{r}, \sigma) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \chi_j(\mathbf{r}, \sigma) d^3r d\sigma, \quad (2.44)$$

a kételektron integrálok:

$$[ij|kl] = \int \int \chi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \chi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_k(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \chi_l(\mathbf{r}_2, \sigma_2) d^3r_1 d^3r_2 d\sigma_1 d\sigma_2. \quad (2.45)$$

Az elhanyagolás alapja az, hogy a bázisfüggvények különböző térrészekre vannak lokalizálva, ilyen módon a szorzatuk ("differenciális átfedésük") igen kicsi, jó közelítéssel nulla (ZDO: Zero Differential Overlap; CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap) [5]. Így a kiszámítandó integrálok száma jelentősen lecsökken:

$$S_{ij} \approx \delta_{ij}, \quad (2.46)$$

$$h_{ij} \approx \int \chi_i(\mathbf{r}, \sigma) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \delta_{ij} \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \chi_j(\mathbf{r}, \sigma) d^3r d\sigma, \quad (2.47)$$

$$[ij|kl] \approx [ij|ij] \delta_{ik} \delta_{jl}. \quad (2.48)$$

Ez alapján CNDO közelítésben a kételektron integrálok közül csak az egycentrum ( $[ii|ii]$ ) és kétcentrum ( $[ij|ij]$ ) Coulomb-integrálok adnak járulékot, a kicserélődési ( $[ii|jj]$ ) és a hibrid ( $[ii|ij]$ ) integrálok nem. Azt is fontos látni, hogy bár az eredeti (ortogonalizálatlan) atompályákból indulunk ki, az AO-k CNDO közelítésben a differenciális átfedés elhanyagolása miatt mégis ortogonálisak.

## 2.3. A Hartree–Fock módszer

A 2.1. fejezetben említettük, hogy az  $N$ -elektron hullámfüggvényeket a függetlenrészcsekkmodell keretében egyelektron hullámfüggvényekkel fejezzük ki. Az így kapott hullámfüggvények (a Slater-determinánsok) nem írják le az elektronok korrelációját, de ennek árán lehetséges olyan módszer kidolgozása, amellyel a kvantummechanikai  $N$ -test probléma megoldása  $N$  darab csatolt egytest probléma megoldására redukálódik. Ezt Hartree-Fock (röviden HF) módszernek hívják. A következőkben a módszer másodkvantált levezetését mutatjuk be [4], az elsőkvantált levezetésnek csak néhány elemére utalunk.

A HF-modell alap gondolata az, hogy az elektronok kölcsönhatását átlagter közelítésben vesszük figyelembe – az  $i$ -edik elektron hullámfüggvényét úgy keressük, hogy a többi elektrontól képzett "elkent" töltéssűrűséggel való kölcsönhatását számítjuk ki [5]. A másodkvantált formalizmusban ez úgy jeleníthető meg, hogy a Hamilton-operátort valamilyen módon egyelektron-operátorra alakítjuk át. Ez a Hamilton-operátor kételektron részének "fél átlagolásával" valósítható meg, amit a következő módon definiálunk:

$$(\hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^- \hat{\phi}_i^-) =: \langle \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^- \rangle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- - \langle \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_i^- \rangle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_j^- + \langle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- \rangle \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_j^- - \langle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_j^- \rangle \hat{\phi}_l^+ \hat{\phi}_i^-. \quad (2.49)$$

Az átlagolást az összes lehetséges párosításra végezzük (az előjelet az átkeresztezések száma adja meg). Ezt behelyettesítve (2.39)-be, az indexek átcserélése után a félig átlagolt Hamilton-operátorra a következő képletet kapjuk:

$$(\hat{H}) = \sum_{i,j} \left( h_{ij} + \sum_{k,l} \langle \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_l^- \rangle ([ik|jl] - [ik|lj]) \right) \hat{\phi}_i^+ \hat{\phi}_j^-. \quad (2.50)$$

Belátható, hogy a zárójelben lévő mátrixelem a Fock-operátor mátrixeleme, összhangban az elsőkvantált megközelítéssel. Az így kapott modell Hamilton-operátor tehát maga a Fock-operátor:

$$\hat{F} = (\hat{H}) = \sum_{i,j} F_{ij} \hat{\Phi}_i^+ \hat{\Phi}_j^-. \quad (2.51)$$

A HF egyenletek szigorúan vett levezetése variációsán, az energiát minimummá tevő spinpályák megkeresésével történik. A HF energiát, mint a Hamilton-operátor determináns hullámfüggvények között vett várható értékét vesszük:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_i^{occ} h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{occ} ([ij|ij] - [ij|ji]), \quad (2.52)$$

ahol a betöltött pályákra való összegzésre bevezettük az "occ" (occupied) jelölést. A variációs számítás mellékfeltételeként a hullámfüggvény normáltságát kötjük ki:

$$\langle \Phi_{HF} | \Phi_{HF} \rangle = 1. \quad (2.53)$$

A szélsőértékfeltétel tehát ( $E$  Lagrange-multiplikátorral) így írható:

$$\delta(\langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle + E(1 - \langle \Phi_{HF} | \Phi_{HF} \rangle)) = 0. \quad (2.54)$$

Kössük ki emellett azt is, hogy a hullámfüggvény variációja ne fedjen át az eredeti hullámfüggvénnyel:

$$\langle \delta \Phi_{HF} | \Phi_{HF} \rangle = 0. \quad (2.55)$$

Ekkor a szélsőérték feltétele leegyszerűsödik (a pályákat valósnak tekintjük):

$$\langle \delta \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \delta \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (2.56)$$

A hullámfüggvényt másodkvantáltan a következőképpen írhatjuk ( $N$  darab pálya van betöltve:)

$$|\Phi_{HF}\rangle = \hat{\phi}_N^+ \dots \hat{\phi}_1^+ |vac\rangle, \quad (2.57)$$

ekkor a variált hullámfüggvény a másodrendűen kicsiny tagok elhagyása után a következő alakot ölti:

$$|\Phi_{HF}\rangle + |\delta\Phi_{HF}\rangle = (\hat{\phi}_N^+ + \delta\hat{\phi}_N^+) \dots (\hat{\phi}_1^+ + \delta\hat{\phi}_1^+) |vac\rangle = |\Phi_{HF}\rangle + \sum_{i=1}^N \hat{\phi}_N^+ \dots \delta\hat{\phi}_i^+ \dots \hat{\phi}_1^+ |vac\rangle. \quad (2.58)$$

A keltő operátorok variációját felírhatjuk egy olyan sorfejtésként, aminek a betöltetlen ("virtual") pályákra keltő operátorok képezik a bázisát:

$$\delta\hat{\phi}_i^+ = \sum_k^{virt} \lambda_{ik} \hat{\phi}_k^+. \quad (2.59)$$

A hullámfüggvény variációjára így a következő alakot kapjuk:

$$|\delta\Phi_{HF}\rangle = \sum_i^{occ} \sum_k^{virt} \lambda_{ik} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- |\Phi_{HF}\rangle. \quad (2.60)$$

Ezt visszahelyettesítve a szélsőérték feltételébe:

$$\sum_i^{occ} \sum_k^{virt} \lambda_{ik} \langle \Phi_{HF} | \hat{H} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- | \Phi_{HF} \rangle = 0. \quad (2.61)$$

Ez minden variációra csak akkor teljesülhet, ha

$$\langle \Phi_{HF} | \hat{H} \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- | \Phi_{HF} \rangle = 0. \quad (2.62)$$

Vezessük be az ún. egyszeresen gerjesztett determinánsokat:

$$|\Phi(i \rightarrow k)\rangle = \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- |\Phi_{HF}\rangle. \quad (2.63)$$

Ekkor (2.62) így írható:

$$\langle \Phi_{HF} | \hat{H} |\Phi(i \rightarrow k)\rangle = 0. \quad (2.64)$$

Ez azt jelenti, hogy az egyszeresen gerjesztett determináns nem hat kölcsön az eredeti HF hullámfüggvényrel. Ezt az állítást hívják Brillouin-tételnek. A HF determináns és az egy-

szeresen gerjesztett determináns közti mátrixelem a Wick-tétel segítségével kiszámítható:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi(i \rightarrow k) \rangle &= \sum_{m,n} h_{mn} \langle \Phi_{HF} | \hat{\phi}_m^+ \hat{\phi}_n^- \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- | \Phi_{HF} \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{m,n,o,p} [mn|op] \langle \Phi_{HF} | \hat{\phi}_m^+ \hat{\phi}_n^+ \hat{\phi}_p^- \hat{\phi}_o^- \hat{\phi}_k^+ \hat{\phi}_i^- | \Phi_{HF} \rangle \\
&= \sum_{m,n} h_{mn} \delta_{mi} \delta_{nk} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{m,n,o,p} [mn|op] (n_p \delta_{mi} \delta_{ok} \delta_{np} - n_p \delta_{mp} \delta_{ni} \delta_{ok} + n_o \delta_{mo} \delta_{ni} \delta_{pk} - n_o \delta_{mi} \delta_{no} \delta_{pk}) \\
&= h_{ik} + \sum_m^{occ} ([im|km] - [im|mk]) = F_{ik} , \tag{2.65}
\end{aligned}$$

ahol  $n_p$  és  $n_o$  betöltési számokat jelölnek.

Összevetve a (2.64) és a (2.65) egyenletet következik, hogy

$$F_{ik} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_k \rangle = \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_i \rangle = 0. \tag{2.66}$$

Feltéve, hogy a pályák teljes bázist alkotnak, a Fock-operátor hatását a  $\phi_i$  pályára a következőképpen írhatjuk:

$$\hat{F} | \phi_i \rangle = \sum_j \varepsilon_{ij} | \phi_j \rangle. \tag{2.67}$$

A (2.66) stacionaritási feltételből következően a Fock-operátor betöltött és virtuális pálya közötti mátrixeleme nulla, így az összegzés csak a betöltött pályákon futhat végig:

$$\hat{F} | \phi_i \rangle = \sum_j^{occ} \varepsilon_{ij} | \phi_j \rangle. \tag{2.68}$$

Ebből egy unitér transzformációt követően megkapjuk a HF-egyenletek kanonikus alakját:

$$\hat{F} | \phi_i \rangle = \varepsilon_i | \phi_i \rangle, \tag{2.69}$$

ahol az  $\varepsilon_i$  értékek az egyes pályákhoz tartozó pályae energiák.

A HF-egyenletek megoldásával kapjuk meg azokat a "legjobb" pályákat, amelyek minimalizálják az energiát. A Fock-operátor azonban tartalmazza a keresett pályákat, így az egyenletek csak iterációval oldhatók meg. Vegyük észre, hogy az  $\varepsilon_i$  (betöltött pályákhoz tartozó) pályae energiák összege nem egyenlő a HF energiával, hanem ahhoz képest kétszeres súllyal tartalmazza az elektron-elektron kölcsönhatást:

$$\sum_i^{occ} \varepsilon_i = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \sum_i^{occ} h_{ii} + \sum_{i,j}^{occ} ([ij|ij] - [ij|ji]). \tag{2.70}$$

Az  $[ij|ij]$  integrálok a klasszikus Coulomb-kölcsönhatást írják le, a  $[ij|ji]$  integrálok az ún. kicserélődési kölcsönhatást hordozzák.

A következőkben röviden ismertetjük a HF-módszer különböző válfajait. Az egyes eljárásokat a  $H_2$  molekula minimális bázisú leírásával illusztráljuk.

Zárt héjú rendszerek esetén  $N$  darab (páros számú) betöltött spinpályát  $N/2$  darab térbeli pályának feleltetünk meg, melyek mindegyike kétszeresen van betöltve (egy  $\alpha$ , illetve egy  $\beta$  spinű elektronnal). Az ilyen determinánsokat használó HF-módszert Megszorított (Restricted) Hartree-Fock módszernek hívják (RHF) [1, 2, 5, 6]. Az RHF determináns másodkvanálva így írható fel (az optimált pályákkal):

$$|\Phi_{RHF}\rangle = \hat{\phi}_{(N/2)\beta}^+ \hat{\phi}_{(N/2)\alpha}^+ \cdots \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ |vac\rangle, \quad (2.71)$$

ahol a keltő operátorokat külön indexeljük a térbeli és a spin rész szerint. Az ilyen hullámfüggvények szingulették, tehát az  $\hat{S}^2$  és az  $\hat{S}_z$  operátornak is sajátfüggvényei  $S = 0$  és  $S_z = 0$  kvantumszámokkal:

$$\hat{S}^2 |\Phi_{RHF}\rangle = S(S+1) |\Phi_{RHF}\rangle = 0, \quad (2.72)$$

$$\hat{S}_z |\Phi_{RHF}\rangle = 0. \quad (2.73)$$

A RHF módszer általánosan jól írja le a zárt héjú molekulákat az egyensúlyi kötéstávolság közelében, azonban nyílt héjú rendszerek esetén rossz közelítést jelent. A problémát jól illusztrálja a kovalens kötés disszociációjának leírása, disszociációs határesetben ugyanis rossz, túl magas energiát kapunk. Ennek oka az, hogy a hullámfüggvényben a disszociációs határesetben is található kovalens és ionos rész is. A  $H_2$  molekula példáján bemutatva mindezt:

$$\begin{aligned} |\Phi_{RHF}\rangle &= \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ |vac\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\hat{\chi}_{1\beta}^+ + \hat{\chi}_{2\beta}^+) \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\hat{\chi}_{1\alpha}^+ + \hat{\chi}_{2\alpha}^+) |vac\rangle = \\ &= \frac{1}{2(1+S_{12})} \left( \underbrace{\hat{\chi}_{1\beta}^+ \hat{\chi}_{1\alpha}^+}_{\text{ionos}} + \underbrace{\hat{\chi}_{1\beta}^+ \hat{\chi}_{2\alpha}^+ + \hat{\chi}_{2\beta}^+ \hat{\chi}_{1\alpha}^+}_{\text{kovalens}} + \underbrace{\hat{\chi}_{2\beta}^+ \hat{\chi}_{2\alpha}^+}_{\text{ionos}} \right) |vac\rangle. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Itt felhasználtuk a térbeli pályák minimális bázisú (a hidrogénatomok átfedő  $\chi$  atompályáival történő) kifejtését:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\chi_1 + \chi_2), \quad (2.75)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\chi_1 - \chi_2). \quad (2.76)$$

A kovalens rész (2.74)-ben a Heitler-London hullámfüggvénynek felel meg. A fentiek miatt az energia a disszociált határesetben két H-atom energiája és egy ionos  $H^+$ ,  $H^-$  rendszer energiája között helyezkedik el.

Nyílt héjú (vagyis párosítatlan elektront tartalmazó) rendszerek leírására gyakran az ROHF



(Restricted Open Shell Hartree-Fock) módszer használatos [2, 5], ebben a módszerben továbbra is azonos térbeli részhez rendelünk ellentétes  $S_z$  kvantumszámú spinfüggvényeket, így generálva pályapárokat. A vizsgált rendszertől függően különböző módokon kell leírni a hullámfüggvényt, hogy az tiszta spin sajátfüggvény maradjon. Egy párosítatlan elektront tartalmazó (dublett) rendszer esetén a teljes hullámfüggvény leírható egy determinánssal, két párosítatlan elektron esetén (szingulett, vagy tripllett) azonban összetettebb a helyzet. Két párosítatlan elektront tartalmazó (egyszeresen gerjesztett) determináns a következő módon írható fel:

$$|\Phi(i\alpha \rightarrow k\alpha)\rangle = \hat{\Phi}_{k\alpha}^+ \hat{\Phi}_{i\alpha}^- \hat{\Phi}_{(N/2)\beta}^+ \hat{\Phi}_{(N/2)\alpha}^+ \dots \hat{\Phi}_{i\beta}^+ \hat{\Phi}_{i\alpha}^+ \dots \hat{\Phi}_{1\beta}^+ \hat{\Phi}_{1\alpha}^+ |vac\rangle, \quad (2.77)$$

vagy

$$|\Phi(i\beta \rightarrow k\beta)\rangle = \hat{\Phi}_{k\beta}^+ \hat{\Phi}_{i\beta}^- \hat{\Phi}_{(N/2)\beta}^+ \hat{\Phi}_{(N/2)\alpha}^+ \dots \hat{\Phi}_{i\beta}^+ \hat{\Phi}_{i\alpha}^+ \dots \hat{\Phi}_{1\beta}^+ \hat{\Phi}_{1\alpha}^+ |vac\rangle, \quad (2.78)$$

ahol  $i$  és  $k$  most a betöltött és a virtuális térbeli pályákat indexeli. Ezek a determinánsok önmagukban nem tükrözik a rendszer multiplicitását, a normált összegük (szingulett, 1), illetve különbségük (tripllett, 3) azonban már igen:

$$|^{1,3}\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi(i\alpha \rightarrow k\alpha)\rangle \pm |\Phi(i\beta \rightarrow k\beta)\rangle). \quad (2.79)$$

A  $H_2$  molekula open shell szingulett hullámfüggvénye például így írható:

$$|\Phi_{OS}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ + \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+) |vac\rangle \quad (2.80)$$

Ez a  $H_2$  szingulett ROHF hullámfüggvénye, amennyiben  $\phi_1$  és  $\phi_2$  szerint stacionárius a  $\langle \Phi_{OS} | \hat{H} | \Phi_{OS} \rangle$  energia. Megmutatható, hogy az optimalizált pályák az ún. Löwdin-ortogonalizációval transzformált atompályák, melyeket a következő módon állíthatunk elő az eredeti atompályákból:

$$\begin{pmatrix} \chi_1^L \\ \chi_2^L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}^{-1/2} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

ahol  $S_{12}$  alatt az eredeti atompályák átfedését értjük:

$$S_{12} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle. \quad (2.82)$$

A mátrix  $-1/2$ -ik hatványát egy unitér transzformációval értelmezzük:

$$\begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (1 + S_{12})^{-1/2} & 0 \\ 0 & (1 - S_{12})^{-1/2} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

Vezessük be a  $P_+$ ,  $P_-$  jelöléseket:

$$P_+ = \frac{(1 + S_{12})^{-1/2} + (1 - S_{12})^{-1/2}}{2}, \quad (2.84)$$

$$P_- = \frac{(1 + S_{12})^{-1/2} - (1 - S_{12})^{-1/2}}{2}. \quad (2.85)$$

Ekkor a mátrix így írható át:

$$\begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}^{-1/2} = \begin{pmatrix} P_+ & P_- \\ P_- & P_+ \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

A Löwdin-ortogonalizáció előnye sok egyéb (pl. Gram-Schmidt-féle) ortogonalizációs módszerrel szemben, hogy az így nyert atompályák megőrzik a rendszer szimmetriáját (emiat szimmetrikus ortogonalizációnak is hívják). Az ilyen módon a H<sub>2</sub>-re kapott open shell szingulett hullámfüggvény a Heitler-London hullámfüggvénnyel mutat hasonlóságot, azzal a különbséggel, hogy a HL függvény átfedő AO-kkal épül fel.

Az ROHF módszerben a megszorítást az jelenti, hogy a pályák térbeli része páronként megegyezik. Ezt a megkötést elengedve a Megszorítás Nélküli (Unrestricted) Hartree-Fock módszert (UHF) kapjuk [1, 2, 5]. Ebben a módszerben az  $\alpha$  és a  $\beta$  spinű elektronokhoz különböző térbeli pályákat rendelnek (DODS: Different Orbitals for Different Spins), majd a pályákat ezek után variációsán optimálják. Ezzel a módszerrel az elektronkorreláció is figyelembe vehető bizonyos fokig és így az RHF-hez képest mélyebb energia kapható. Probléma azonban, hogy az UHF hullámfüggvény nem spin sajátfüggvény, mivel a lezárt térbeli pályákon lévő elektronpárok eredő spinje a szintek "elcsúszása" miatt már nem nulla. Példaként ismét a H<sub>2</sub> molekulát hozzuk; ennek DODS hullámfüggvénye minimális bázison:

$$|\Psi_{DODS}\rangle = \hat{b}_\beta^+(q)\hat{a}_\alpha^+(q)|vac\rangle, \quad (2.87)$$

a pályákat a  $q$  paraméter szerint optimálva kapjuk meg az UHF megoldást. Egy lehetséges parametrizáció:

$$\hat{a}_\alpha^+ = \frac{1}{\sqrt{1+q^2}}(\hat{\chi}_{1\alpha}^{L+} + q\hat{\chi}_{2\alpha}^{L+}), \quad (2.88)$$

$$\hat{b}_\beta^+ = \frac{1}{\sqrt{1+q^2}}(q\hat{\chi}_{1\beta}^{L+} + \hat{\chi}_{2\beta}^{L+}). \quad (2.89)$$

Az  $\hat{S}^2$  operátor másodkvantált alakját használva levezethető, hogy a DODS hullámfüggvényben tripllett rész is megjelenik a szingulett mellett, miközben a H<sub>2</sub> alapállapotára tiszta szingulett eredményt várnánk (ezt spin kontaminációnak hívják). Ez egy hiba az UHF hullámfüggvényben, a H<sub>2</sub> energiájára disszociációs határesetben mégis jó eredményt kapunk; ennek oka az, hogy disszociált határesetben a szingulett és a tripllett állapot degenerálttá válik.

## 2.4. A CI módszer

A CI (Konfigurációs Kölcsönhatás; Configuration Interaction) módszer egy korrelációs módszer, melyben a hullámfüggvényt a Hartree-Fock és az összes lehetséges gerjesztett determi-

náns bázisán sorba fejtjük, és a kifejtési együtthatókat variációsan keressük meg [5, 7]. Ez az alábbi mátrix sajátérték egyenlet megoldására vezet:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}, \quad (2.90)$$

ahol a mátrixelemeket a különböző determinánsok között vesszük:

$$H_{ik} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_k \rangle. \quad (2.91)$$

Különbséget kell tennünk a teljes (full) és az egzakt CI között: full CI alatt csak az adott bázison egzakt CI sorfejtést értjük, az egzakt CI a full CI teljes bázisra vett határértéke. Az alábbiakban bemutatjuk a full CI (FCI) módszert a  $H_2$  (minimális bázisú) példáján. A FCI hullámfüggvényt a hidrogénmolekula négyféle determinánsának lineáris kombinációjaként írhatjuk fel:

$$|\Phi_{FCI}\rangle = \sum_{i=1}^4 c_i |\Phi_i\rangle. \quad (2.92)$$

A négy determináns a következő: a "nullasorosan gerjesztett" RHF determináns, amiben mindkét elektron a  $g$  (grade) szimmetriájú térbeli pályán van:

$$|\Phi_1\rangle = \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ |vac\rangle, \quad (2.93)$$

a kétszeresen gerjesztett determináns, amiben mindkét elektron az  $u$  (ungerade) szimmetriájú térbeli pályán van:

$$|\Phi_2\rangle = \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ |vac\rangle, \quad (2.94)$$

az egyszeresen gerjesztett (nyílt héjú, antiszimmetrikus) szingulett determináns:

$$|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ + \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+) |vac\rangle, \quad (2.95)$$

végül az egyszeresen gerjesztett tripllett determináns:

$$|\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ - \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+) |vac\rangle. \quad (2.96)$$

A térbeli pályák a  $H_2$  szimmetriapályái (Löwdin-atompályákkal felírva):

$$\phi_1 = \phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^L + \chi_2^L), \quad (2.97)$$

$$\phi_2 = \phi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^L - \chi_2^L). \quad (2.98)$$

A továbbiakban szinte végig Löwdin-pályákkal számolunk, a rövidség kedvéért ezután elhagyjuk az  $L$  indexet. Külön jelezni fogjuk, ahol mégis az eredeti (ortogonalizálatlan) AO-kat használjuk. A FCI hullámfüggvény és energia megismeréséhez az alábbi 4x4-es mátrix

sajátértékproblémáját kell megoldanunk:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & 0 & 0 \\ \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \Phi_4 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.99)$$

amelyet szimmetriaalapon blokkdiagonális alakra hoztunk. Megadjuk a mátrixelemek értékét:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle &= \sum_{i,j} \sum_{\sigma} h_{ij}^{\phi} \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'} [ij|kl]^{\phi} \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ | vac \rangle + V_{nuc} = 2h_{11}^{\phi} + [11|11]^{\phi} + V_{nuc} = \\ &= 2h_{11} + 2h_{12} + \frac{1}{2} ([11|11] + [12|12] + 2[11|22] + 4[11|12]) + V_{nuc}, \quad (2.100) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle &= \sum_{i,j} \sum_{\sigma} h_{ij}^{\phi} \langle vac | \hat{\phi}_{2\alpha}^- \hat{\phi}_{2\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'} [ij|kl]^{\phi} \langle vac | \hat{\phi}_{2\alpha}^- \hat{\phi}_{2\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + V_{nuc} = 2h_{22}^{\phi} + [22|22]^{\phi} + V_{nuc} = \\ &= 2h_{11} - 2h_{12} + \frac{1}{2} ([11|11] + [12|12] + 2[11|22] - 4[11|12]) + V_{nuc}, \quad (2.101) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle &= \sum_{i,j} \sum_{\sigma} h_{ij}^{\phi} \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'} [ij|kl]^{\phi} \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle = [11|22]^{\phi} = \\ &= \frac{1}{2} ([11|11] - [12|12]) = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle, \quad (2.102) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma} h_{ij}^{\phi} (\langle vac | \hat{\phi}_{2\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \langle vac | \hat{\phi}_{2\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ | vac \rangle + \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{2\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{2\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ | vac \rangle) + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'} [ij|kl]^{\phi} (\langle vac | \hat{\phi}_{2\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \langle vac | \hat{\phi}_{2\alpha}^- \hat{\phi}_{1\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ | vac \rangle + \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{2\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{1\beta}^+ \hat{\phi}_{2\alpha}^+ | vac \rangle + \\ &+ \langle vac | \hat{\phi}_{1\alpha}^- \hat{\phi}_{2\beta}^- \hat{\phi}_{i\sigma}^+ \hat{\phi}_{j\sigma'}^+ \hat{\phi}_{l\sigma'}^- \hat{\phi}_{k\sigma}^- \hat{\phi}_{2\beta}^+ \hat{\phi}_{1\alpha}^+ | vac \rangle) + V_{nuc} = \\ &= h_{11}^{\phi} + h_{22}^{\phi} + [12|12]^{\phi} + [11|22]^{\phi} + V_{nuc} = 2h_{11} + [11|11] - [11|22] + V_{nuc}, \quad (2.103) \end{aligned}$$

$$\langle \Phi_4 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle = h_{11}^\phi + h_{22}^\phi + [12|12]^\phi - [11|22]^\phi + V_{nuc} = 2h_{11} + [12|12] - [11|22] + V_{nuc}. \quad (2.104)$$

A képletekben  $V_{nuc}$  a mag-mag taszítást jelöli ( $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$  a magkoordinátákat jelöli):

$$V_{nuc} = \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}. \quad (2.105)$$

Az utolsó lépésekben visszavezettük a szimmetriapályákkal kifejezett integrálokat Löwdin-ortogonalizált atompályákkal kifejezett integrálokra. Az egyelektron integrálokra ez a következőképpen néz ki:

$$h_{11}^\phi = \frac{1}{2} \langle (\chi_1 + \chi_2) | \hat{h} | (\chi_1 + \chi_2) \rangle = \frac{1}{2} (h_{11} + h_{12} + h_{21} + h_{22}) = h_{11} + h_{12}, \quad (2.106)$$

$$h_{22}^\phi = \frac{1}{2} \langle (\chi_1 - \chi_2) | \hat{h} | (\chi_1 - \chi_2) \rangle = \frac{1}{2} (h_{11} - h_{12} - h_{21} + h_{22}) = h_{11} - h_{12}. \quad (2.107)$$

Az egycentrum Coulomb-integrálok:

$$\begin{aligned} [11|11]^\phi &= \frac{1}{4} [(\chi_1 + \chi_2)(\chi_1 + \chi_2) | (\chi_1 + \chi_2)(\chi_1 + \chi_2)] = \\ &= \frac{1}{2} ([11|11] + [12|12] + 2[11|22] + 4[11|12]), \end{aligned} \quad (2.108)$$

$$\begin{aligned} [22|22]^\phi &= \frac{1}{4} [(\chi_1 - \chi_2)(\chi_1 - \chi_2) | (\chi_1 - \chi_2)(\chi_1 - \chi_2)] = \\ &= \frac{1}{2} ([11|11] + [12|12] + 2[11|22] - 4[11|12]). \end{aligned} \quad (2.109)$$

A kétcentrum Coulomb-integrál:

$$[12|12]^\phi = \frac{1}{4} [(\chi_1 + \chi_2)(\chi_1 - \chi_2) | (\chi_1 + \chi_2)(\chi_1 - \chi_2)] = \frac{1}{2} ([11|11] + [12|12] - 2[11|22]), \quad (2.110)$$

A kicserélődési integrál:

$$[11|22]^\phi = \frac{1}{4} [(\chi_1 + \chi_2)(\chi_1 + \chi_2) | (\chi_1 - \chi_2)(\chi_1 - \chi_2)] = \frac{1}{2} ([11|11] - [12|12]). \quad (2.111)$$

A képletek egyszerűsítésére kihasználtuk az AO integrálok egybeeséseit:

$$h_{11} = h_{22}, \quad (2.112)$$

$$h_{12} = h_{21}, \quad (2.113)$$

$$[11|11] = [22|22] =: \gamma_{11}, \quad (2.114)$$

$$[12|12] = [21|21] =: \gamma_{12}, \quad (2.115)$$

$$[11|22] = [22|11] = [12|21] = [21|12] =: \gamma_e, \quad (2.116)$$

$$[11|12] = [11|21] = [12|11] = [21|11] = [22|21] = [22|12] = [21|22] = [12|22] =: \gamma_h. \quad (2.117)$$

Vezessünk most be ([7] nyomán) néhány egyszerűbb jelölést. A  $t$  egy olyan rendszer CNDO elektronikus energiája, amelyben mindkét elektron egy-egy külön centrumon van lokalizálva, köztük Coulomb-taszítással:

$$t = 2h_{11} + \gamma_{12}, \quad (2.118)$$

a  $\beta$  az ún. "hopping" integrál, ami a delokalizáció miatti energianyereséget írja le (disszociációs határesetben eltűnik):

$$\beta = h_{12} \leq 0, \quad (2.119)$$

a  $\gamma$  egyszerűen a Coulomb-tagok különbsége (az értéke akkor lehet nulla, ha a centrumok összeesnek):

$$\gamma = \gamma_{11} - \gamma_{12} \geq 0. \quad (2.120)$$

Ezekkel a jelölésekkel a mátrixelemek alakja a következő:

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = t + \frac{\gamma}{2} + \gamma_e - 2|\beta + \gamma_h| + V_{nuc}, \quad (2.121)$$

$$\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = t + \frac{\gamma}{2} + \gamma_e + 2|\beta + \gamma_h| + V_{nuc}, \quad (2.122)$$

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \frac{\gamma}{2}, \quad (2.123)$$

$$\langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle = t + \gamma - \gamma_e + V_{nuc}, \quad (2.124)$$

$$\langle \Phi_4 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle = t - \gamma_e + V_{nuc}. \quad (2.125)$$

A  $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$  mátrixelem nem más, mint az RHF energia. Az abszolút értékek beírásakor kihasználtuk, hogy  $\gamma_h$  abszolút értéke kisebb, mint  $\beta$  abszolút értéke – ezt numerikus eredmények is igazolják.

Az alapállapot egzakt energiájának kifejezése a CI mátrix 2x2-es blokkjának sajátértékeiként adódik:

$$E_{1,2} = t + \frac{\gamma}{2} + \gamma_e \mp 2|\beta + \gamma_h| \sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2}} + V_{nuc}. \quad (2.126)$$

Ez tehát a két szimmetrikus szingulett megoldás energiája, amikor mindkét elektron azonos ( $g$ , vagy  $u$  szimmetriájú) térbeli pályán van.

## 2.5. Perturbációszámítás

A perturbációszámítás egy általánosan használt módszer különböző fizikai problémák közelítő megoldására. Akkor használható, ha a vizsgálandó probléma csak kis eltérést mutat egy olyan problémától, amelynek ismerjük a megoldását. Ez az eltérés meggátolhatja a feladat egzakt megoldását, azonban ha elég kicsi, akkor lehetőség nyílik az ismert (nulladrendű) problémára egy olyan sorfejtést alapozni, amiben tetszőleges rendig haladva tetszőleges pontossággal állítható elő a megoldás.

Itt csak a kvantummechanikai időfüggetlen (és nemdegenerált) Rayleigh-Schrödinger perturbációszámítást mutatjuk be [5, 8], illetve azt, hogy ez a módszer hogyan alkalmazható például a HF-számításokból nyert eredmények javítására.

A kvantumkémia szempontjából fontos

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (2.127)$$

időfüggetlen Schrödinger-egyenlet általában nem oldható meg egzakt módon. Tegyük azonban fel, hogy a Hamilton-operátor felírható a következő alakban:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}, \quad (2.128)$$

ahol  $\hat{H}^{(0)}$ -t nulladrendű (perturbálatlan) Hamilton-operátornak,  $\hat{V}$ -t perturbációnak hívjuk.  $\lambda$  egy dimenziómentes paraméter, ami azt a célt szolgálja, hogy a  $\lambda\hat{V}$  tag  $\hat{H}^{(0)}$  mellett tetszőlegesen kicsinnyé tehető legyen. A felbontást (partícionálást) emellett úgy végezzük, hogy  $\hat{H}^{(0)}$  teljes spektruma ismert legyen. Ez azt jelenti, hogy a

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\Psi_k^{(0)} \quad (2.129)$$

egyenlet megoldását ismernünk kell. Fejtsük ki ezután az egzakt hullámfüggvényt és energiát a  $\lambda$  paraméter hatványai szerint az alábbi módon:

$$\Psi_k = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_k^{(n)} \lambda^n, \quad (2.130)$$

$$E_k = \sum_{n=0}^{\infty} E_k^{(n)} \lambda^n. \quad (2.131)$$

Kössük ki emellett a következő normálási feltételt:

$$\langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(i)} \rangle = \delta_{0i}, \quad (2.132)$$

ilyen módon az egzakt hullámfüggvény nulladrendű hullámfüggvénnyel vett skalárszorzata is egységnyi lesz. A sorfejtéseket behelyettesítve a Schrödinger-egyenlet szétesik és  $\lambda$

minden hatványában egy-egy külön egyenletet kapunk (nulladrendben természetesen a már ismert egyenletet kapjuk vissza):

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\Psi_k^{(0)}, \quad (2.133)$$

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_k^{(i)} + \hat{V}\Psi_k^{(i-1)} = \sum_{m=0}^i E_k^{(m)}\Psi_k^{(i-m)} \quad (i = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.134)$$

Az egyenleteket a nulladrendű hullámfüggvénnyel balról skalárisan szorozva az ortonormált-ság miatt a következőket kapjuk:

$$E_k^{(0)} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle, \quad (2.135)$$

$$E_k^{(i)} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{V} | \Psi_k^{(i-1)} \rangle \quad (i = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.136)$$

Ez alapján már mindent ismerünk ahhoz, hogy az energia elsőrendű korrekcióját kiszámít-suk:

$$E_k^{(1)} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle, \quad (2.137)$$

a másodrendű korrekció kiszámításához azonban szükség lenne a hullámfüggvény elsőrendű korrekciójára. Ehhez fejtsük sorba az elsőrendű korrekciót a nulladrendű hullámfüggvények bázisán (az  $n = k$  esetet ki kell hagyni a normálás miatt):

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{n \neq k} c_{kn} \Psi_n^{(0)}. \quad (2.138)$$

Ezt behelyettesítve az elsőrendű Schrödinger-egyenletbe, az ortonormáltság miatt (skaláris szorzás után) végül a következő adódik a kifejtési együtthatókra:

$$c_{kn} = -\frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = -\frac{V_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (2.139)$$

ebből pedig már megkapható az energia másodrendű korrekciója:

$$E_k^{(2)} = -\sum_{n \neq k} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (2.140)$$

Hasonló módon továbbhaladva kaphatók meg a hullámfüggvény és az energia magasabb rendű korrekciói.

A fenti eljárás a kvantumkémiaiában például a HF-módszer perturbatív javítására használható, mellyel az elektronkorreláció figyelembe vehető [4]. Legyen a nulladrendű operátor a Fock-operátor:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{F} = \sum_i \varepsilon_i \hat{\Phi}_i^+ \hat{\Phi}_i^-, \quad (2.141)$$



a perturbáció pedig a Hamilton-operátor visszamaradó része:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{F}. \quad (2.142)$$

Ez a Møller-Plesset partícionálás. A nulladrendű hullámfüggvény ekkor a HF hullámfüggvény:

$$|\Psi^{(0)}\rangle = |\Phi_{HF}\rangle = \hat{\Phi}_N^+ \dots \hat{\Phi}_1^+ |vac\rangle, \quad (2.143)$$

a nulladrendű energia pedig a pályaenergiák összege:

$$E^{(0)} = \langle \Phi_{HF} | \hat{F} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_i \varepsilon_i n_i = \sum_i^{occ} \varepsilon_i. \quad (2.144)$$

Ez alapján világos, hogy az első rendig pontos Møller-Plesset energia a HF-eredményt adja vissza:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Phi_{HF} | \hat{F} + \hat{H} - \hat{F} | \Phi_{HF} \rangle = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = E_{HF}. \quad (2.145)$$

A másodrendű energiaképlet gerjesztett determinánsokkal írható fel. A jelölések egységesítése érdekében ezért a HF hullámfüggvényre ezután nullszorosán gerjesztett determinánsként hivatkozunk ( $\Phi_0$ ) és a hozzá tartozó nulladrendű energiát is ennek megfelelően jelöljük ( $E_0^{(0)}$ ). Így az energia másodrendű korrekciója:

$$E_{MP}^{(2)} = - \sum_{p \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_p^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (2.146)$$

A  $p$  index az összes gerjesztett determinánson végigfut. Azonban mivel a Hamilton-operátor csak egy- és kételektron-operátorokat tartalmaz, így a háromszoros, vagy többszörös gerjesztéseket tartalmazó determinánsokkal felírt mátrixelemek mind nullát adnak. Másfelől, a Brillouin-tétel alapján az egyszeres gerjesztéseket tartalmazó mátrixelemek is mind eltűnnek. Így arra az eredményre jutunk, hogy elég csak a kétszeresen gerjesztett determinánsokat figyelembe venni. Ezek általános alakja ( $i < j, k < l$ ):

$$|\Phi(i \rightarrow k, j \rightarrow l)\rangle = \hat{\Phi}_l^+ \hat{\Phi}_k^+ \hat{\Phi}_i^- \hat{\Phi}_j^- |\Phi_0\rangle. \quad (2.147)$$

Mivel  $\Phi_0$  és  $\Phi_p$   $\hat{F}$  nemdegenerált sajátfüggvényei, így az energiához másodrendben  $\hat{F}$  nem ad járulékot, a perturbációból elég  $\hat{H}$ -t venni (annak is csak a kételektron részét). Kétszeres gerjesztések esetén a másodrendű energiaképlet nevezője leegyszerűsödik:

$$E_p^{(0)} - E_0^{(0)} = \sum_m n_m^p \varepsilon_m - \sum_m n_m^0 \varepsilon_m = \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (2.148)$$

A mátrixelemek Wick-tétellel kiszámíthatók, az eredmény:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi(i \rightarrow k, j \rightarrow l) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} [\mu\nu | \lambda\sigma] \langle \Phi_0 | \hat{\Phi}_\mu^+ \hat{\Phi}_\nu^+ \hat{\Phi}_\sigma^- \hat{\Phi}_\lambda^- \hat{\Phi}_i^+ \hat{\Phi}_k^+ \hat{\Phi}_i^- \hat{\Phi}_j^- | \Phi_0 \rangle = \\ &= [ij | kl] - [ij | lk] =: [ij || kl], \end{aligned} \quad (2.149)$$

ahol bevezettük az antiszimmetrizált integrál jelölést a kételektron integrálok különbségére. Így végül a másodrendű energiakorrekcióra az alábbi képletet kapjuk:

$$E_{MP}^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{i,j}^{occ} \sum_{k,l}^{virt} \frac{|[ij||kl]|^2}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (2.150)$$

az 1/4-es szorzó a tagok kétszeri összegzésének kompenzálásából származik.

Egy másik lehetőség a Hamilton-operátor felbontására (amit később használni fogunk) az Epstein-Nesbet partícionálás [9]. Ez legkönnyebben a CI módszer keretei között érthető meg, az Epstein-Nesbet partícionálás ugyanis a diagonális és a nemdiagonális elemek szerint osztja fel a CI Hamilton-mátrixot:

$$H_{ik}^{(0)} = \delta_{ik} H_{ik} \quad (2.151)$$

$$V_{ik} = (1 - \delta_{ik}) H_{ik}. \quad (2.152)$$

Végül szólnunk kell a perturbációszámítás konvergenciasugaráról. Ennek vizsgálatához a perturbációs rendet hordozó  $\lambda$  paraméterről engedjük meg, hogy komplex értékű legyen ( $\lambda = z$ ). A tényleges számolásoknál a  $\lambda = 1$  választással kell természetesen élni (így a hermitikusság feltétele sem sérül). Egy ilyen felírásban az energia komplex függvény lesz, melynek Taylor-sora (a (2.131) egyenlettel összhangban):

$$E_k(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[ \frac{d^n E_k}{dz^n} \right]_0 z^n = \sum_{n=0}^{\infty} E_k^{(n)} z^n. \quad (2.153)$$

A komplex paraméter választásának az a haszna, hogy így fel tudjuk használni a komplex változós függvények Taylor-sorának konvergenciájára vonatkozó ismert eredményeket [10]. A Cauchy-féle integrálformula alapján belátható, hogy a  $z = 1$ -beli konvergencia akkor állhat fenn, ha  $E_k(z)$  analitikus a  $|z| = 1$  sugarú egységkörön belül.  $E_k(z)$  nem analitikus volta abból adódhat, hogy degenerálttá válik  $E_l(z)$ -vel ( $k \neq l$ ). Ez szemléletesen úgy fogalmazható meg, hogy ha az energiáknak megfelelő Riemann-felületek legfeljebb az egységkörön kívül érnek össze, akkor Taylor-soruk konvergens. A konvergencia ez alapján úgy vizsgálható, megkeressük azt a  $z'$  számot, amire

$$E_k(z') = E_l(z'), \quad (2.154)$$

és megnézzük, hogy ez (abszolút értékben) milyen feltételek mellett nagyobb egynél.



## 3. fejezet

# A statikus korreláció megjelenése

### 3.1. Az UHF kritikus pont

Korábban láttuk, hogy az RHF módszer zárt héjú rendszerek esetében jól írja le az egyensúlyi geometria közelében a kémiai kötést, mint ionos és kovalens járulékok megfelelő arányú összegét. Az UHF-fel kapcsolatban nem tudunk hasonló kijelentéseket tenni. Ennek oka az, hogy az UHF egy bizonyos (az egyensúlyon túli) magtávolságig egyszerűen nem ad az RHF-től különböző eredményt, eddig a pontig tehát nem is beszélhetünk önálló UHF megoldásról. Azt a pontot, ahol az UHF megoldás elválik az RHF megoldástól UHF kritikus pontnak (vagy Coulson-Fischer pontnak [11]) hívjuk, eddig a távolságig a két görbe teljesen egybeesik. Az alábbiakban ezt látjuk be a  $H_2$  példáján. Az ebben a pontban bemutatandó eredmények CNDO szinten ismertek [7], az alábbiakban ezeket ab initio szinten vesszük végig.

Az UHF energia meghatározásához a (2.88), (2.89) paraméterezést használjuk ( $q$  valós szám):

$$|\Psi_{DODS}\rangle = \hat{b}_\beta^+ \hat{a}_\alpha^+ |vac\rangle = \frac{1}{1+q^2} (q^2 \hat{\chi}_{1\beta}^+ \hat{\chi}_{2\alpha}^+ + \hat{\chi}_{2\beta}^+ \hat{\chi}_{1\alpha}^+ + q \hat{\chi}_{2\beta}^+ \hat{\chi}_{2\alpha}^+ + q \hat{\chi}_{1\beta}^+ \hat{\chi}_{1\alpha}^+) |vac\rangle. \quad (3.1)$$

Ismét emlékeztetünk arra, hogy az atompályák Löwdin-ortogonalizáltak. Könnyű látni, hogy az így paraméterezett hullámfüggvény megőrzi a normát, mivel az egyes tagok csak a saját adjungáltjukkal skalárszorozva adhatnak nullától különböző eredményt:

$$\langle \Psi_{DODS} | \Psi_{DODS} \rangle = \frac{1}{(1+q^2)^2} (q^4 + 1 + 2q^2) = \frac{(1+q^2)^2}{(1+q^2)^2} = 1. \quad (3.2)$$

A továbbiakban  $q$  helyett gyakran a  $p$  paramétert fogjuk használni:

$$p = \frac{q}{1+q^2}. \quad (3.3)$$

Fontos megjegyezni, hogy (3.3)-ból következően  $q$  csak akkor maradhat valós, ha  $|p| \leq 1/2$ . A DODS energia egyelektron részére a következő adódik:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{DODS} | \hat{h} | \Psi_{DODS} \rangle &= \frac{1}{(1+q^2)^2} (q^2(2h_{11} + 2h_{22}) + h_{11} + h_{22} + q^4(h_{11} + h_{22}) + \\ &\quad + q^3h_{12} + qh_{12} + q^3h_{21} + qh_{21} + qh_{12} + qh_{21} + q^3h_{12} + q^3h_{21}) = \\ &= \frac{1}{(1+q^2)^2} (2(1+q^2)^2h_{11} + 4q(1+q^2)h_{12}) = 2h_{11} + 4p\beta. \end{aligned} \quad (3.4)$$

A kételektron rész:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{DODS} | \hat{H}_{(2)} | \Psi_{DODS} \rangle &= 2p^2\gamma_{11} + (1-2p^2)\gamma_{12} + 4p^2\gamma_e + 4p\gamma_h = \\ &= 2p^2\gamma + \gamma_{12} + 4p^2\gamma_e + 4p\gamma_h. \end{aligned} \quad (3.5)$$

A DODS energia tehát:

$$E_{DODS} = t + 2p^2(\gamma + 2\gamma_e) - 4p|\beta + \gamma_h| + V_{nuc}. \quad (3.6)$$

Az UHF energiát a DODS energia  $q$  szerinti optimálásával kaphatjuk meg, a deriválást a láncszabály szerint végezzük:

$$\frac{dE_{DODS}}{dq} = \frac{dE_{DODS}}{dp} \frac{dp}{dq} = 0. \quad (3.7)$$

Kétféle módon lehet tehát stacionárius az energia: ha szélsőértéke van  $p$ -nek  $q$  függvényében, vagy  $E_{DODS}$ -nek  $p$  függvényében. Az első lehetőség akkor áll fenn, ha  $q = 1$ :

$$p(1) = \frac{1}{2}, \quad (3.8)$$

ez az eset az RHF-nek felel meg (vö. (2.97), (2.98)). A másik lehetőség a

$$p = \frac{|\beta + \gamma_h|}{\gamma + 2\gamma_e} \quad (3.9)$$

egyenlőségre vezet. Ez a kifejezés sosem negatív, emellett kikötöttük, hogy  $q$  legyen valós, így az  $-$  RHF-től különböző  $-$  UHF megoldás létezésére az alábbi feltételt kapjuk:

$$0 \leq \frac{|\beta + \gamma_h|}{\gamma + 2\gamma_e} \leq \frac{1}{2}. \quad (3.10)$$

Ha  $\gamma + 2\gamma_e < 2|\beta + \gamma_h|$ , akkor  $q$  komplexszé válik, ami nem lehetséges, így ekkor nem kaphatunk önálló UHF megoldást. Behelyettesítve a kapott  $p$ -t a DODS képletbe, az UHF energiát így végül a következő alakban írhatjuk fel:

$$E_{UHF} = \begin{cases} E_{RHF} & \text{ha } \gamma + 2\gamma_e < 2|\beta + \gamma_h| \\ t - 2\frac{|\beta + \gamma_h|^2}{\gamma + 2\gamma_e} + V_{nuc} & \text{ha } \gamma + 2\gamma_e \geq 2|\beta + \gamma_h|. \end{cases} \quad (3.11)$$

A  $p = 1/2$ -nek megfelelő magtávolságot – ahol tehát szétválik az RHF és az UHF megoldás – szokás UHF kritikus pontnak hívni. Az energiagörbék összevetéséből látszik, hogy a kritikus ponton túl ( $p < 1/2$ ) az UHF energia mindig alacsonyabb az RHF-nél. Megmutatható, hogy az UHF energia magtávolság szerinti első deriváltja folytonos, a második deriválnak azonban szakadása van a kritikus pontban.

## 3.2. Az OS szingulett hullámfüggvény

A korreláció dinamikusból statikusra váltását köthetjük ahhoz a magtávolsághoz, amin a nyílt héjú szingulett hullámfüggvény – mint két egyforma súllyal szereplő determináns keveréke – energiája az RHF energia alá csökken. Ebből kiindulva vizsgáljuk, hogy milyen molekulapályák teszik stacionáriussá a  $H_2$  molekula OS szingulett hullámfüggvényéhez tartozó energiát, illetve, hogy az ilyen módon optimált energiagörbe hol metszi az RHF görbét. A  $\psi$  molekulapályákat atompályák lineáris kombinációjaként vesszük fel, a paraméterezést pedig egy forgásmátrix segítségével végezzük:

$$\begin{pmatrix} \psi_1(\vartheta) \\ \psi_2(\vartheta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & \sin \vartheta \\ -\sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Az energia optimálását az így megjelenő  $\vartheta$  paraméter szerint fogjuk elvégezni. Az OS hullámfüggvényt a 2.3. fejezetben látottakhoz hasonlóan írhatjuk fel:

$$|\Psi_{OS}(\vartheta)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\psi}_{1\beta}^+(\vartheta)\hat{\psi}_{2\alpha}^+(\vartheta) + \hat{\psi}_{2\beta}^+(\vartheta)\hat{\psi}_{1\alpha}^+(\vartheta))|vac\rangle. \quad (3.13)$$

Az RHF megoldás szimmetria MO-it ((2.97), (2.98)) a  $\vartheta = \pi/4$  választással kaphatjuk vissza, mivel ekkor

$$\sin(\pi/4) = \cos(\pi/4) = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.14)$$

A paraméteres OS energiát, mint a

$$E_{OS}(\vartheta) = \langle \Psi_{OS}(\vartheta) | \hat{H} | \Psi_{OS}(\vartheta) \rangle \quad (3.15)$$

várható értéket számoljuk. Ehhez ki kell fejeznünk a molekulapályákon (MO-kon) felírt integrálokat a  $\vartheta$  paramétert tartalmazó, AO-kon felírt integrálok segítségével. A terebélyes számítások leegyszerűsítésére ebben a fejezetben CNDO közelítést alkalmazunk (kivéve, ha nem írjuk másként). Az alábbiakban megadjuk az MO-integrálokat (a korábban bevezetett jelölésekkel), kihasználva az AO integrálok korábban leírt szimmetriáit is. Először az egyelektron integrálok:

$$h_{11}^{\psi} = \langle \cos \vartheta \chi_1 + \sin \vartheta \chi_2 | \hat{h} | \cos \vartheta \chi_1 + \sin \vartheta \chi_2 \rangle = h_{11} + \sin(2\vartheta)\beta', \quad (3.16)$$

$$h_{22}^{\psi} = \langle -\sin \vartheta \chi_1 + \cos \vartheta \chi_2 | \hat{h} | -\sin \vartheta \chi_1 + \cos \vartheta \chi_2 \rangle = h_{11} - \sin(2\vartheta) \beta'. \quad (3.17)$$

A képletekben  $\beta'$  a  $\beta$  hopping integrál CNDO alakját jelöli.

Most a kételektron integrálok:

$$\begin{aligned} [12|12]^{\psi} &= \\ &= [(\cos \vartheta \chi_1 + \sin \vartheta \chi_2)(-\sin \vartheta \chi_1 + \cos \vartheta \chi_2) | (\cos \vartheta \chi_1 + \sin \vartheta \chi_2)(-\sin \vartheta \chi_1 + \cos \vartheta \chi_2)] = \\ &= 2 \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \gamma_{11} + (\cos^4 \vartheta + \sin^4 \vartheta) \gamma_{12} = \gamma_{12} + \frac{1}{2} \sin^2(2\vartheta) \gamma = [21|21]^{\psi}, \quad (3.18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [11|22]^{\psi} &= \\ &= [(\cos \vartheta \chi_1 + \sin \vartheta \chi_2)(\cos \vartheta \chi_1 + \sin \vartheta \chi_2) | (-\sin \vartheta \chi_1 + \cos \vartheta \chi_2)(-\sin \vartheta \chi_1 + \cos \vartheta \chi_2)] = \\ &= +\frac{1}{2} \sin^2(2\vartheta) \gamma = [22|11]^{\psi} = [12|21]^{\psi} = [21|12]^{\psi}, \quad (3.19) \end{aligned}$$

Az integrálok ismeretében már megadható a várható érték a paraméteres alakban. A molekulapályákkal kifejezett alakot a (2.103) egyenletből tudjuk, ebbe kell behelyettesíteni. Ezek alapján a paraméteres OS energia a következő alakot ölti:

$$E_{OS}(\vartheta) = t + \sin^2(2\vartheta) \gamma + V_{nuc}. \quad (3.20)$$

Azt, hogy a paraméter milyen értéke teszi a kifejezést szélsőértékké, deriválással kaphatjuk meg:

$$\frac{dE_{OS}}{d\vartheta} = 2 \sin(2\vartheta) \cos(2\vartheta) \gamma = \sin(4\vartheta) \gamma = 0. \quad (3.21)$$

Ebből a megoldandó egyenlet:

$$\sin(4\vartheta') = 0. \quad (3.22)$$

A megoldás:

$$\vartheta' = k \frac{\pi}{4} \quad (k \in \mathbb{Z}). \quad (3.23)$$

Látszik, hogy kétféle stacionárius energia is előáll annak megfelelően, hogy  $k$  páros, vagy páratlan. Az egyszerűség kedvéért 0-ként és  $\pi/4$ -ként jelöljük  $\vartheta'$  ezen értékeit. A  $\vartheta' = 0$  esetben:

$$E_{OS}(0) = t + V_{nuc}, \quad (3.24)$$

$$\begin{pmatrix} \psi_1(0) \\ \psi_2(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

és

$$|\Psi_{OS}(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\chi}_{1\beta}^+ \hat{\chi}_{2\alpha}^+ + \hat{\chi}_{2\beta}^+ \hat{\chi}_{1\alpha}^+) |vac\rangle. \quad (3.26)$$

Ez az atompályákon lokalizált OS szingulett megoldásnak felel meg. Érdemes megjegyezni, hogy CNDO szinten ez az energia egybeesik az antiszimmetrikus tripllett determináns (szimmetriapályákkal számolt) (2.104) energiájával.

A  $\vartheta' = \pi/4$  esetben:

$$E_{OS}(\pi/4) = t + \gamma + V_{nuc}, \quad (3.27)$$

$$\begin{pmatrix} \psi_1(\pi/4) \\ \psi_2(\pi/4) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

és

$$|\Psi_{OS}(\pi/4)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\chi}_{2\beta}^+ \hat{\chi}_{2\alpha}^+ - \hat{\chi}_{1\beta}^+ \hat{\chi}_{1\alpha}^+) |vac\rangle. \quad (3.29)$$

Ez a (2.95) antiszimmetrikus OS szingulett megoldás, a hullámfüggvény az antiszimmetrikus szingulett (és szimmetriapályákon felírt) determinánssal egyezik meg (ilyen módon természetesen az energiák is egyeznek). Ez azt mutatja, hogy (2.95) tisztán ionos szerkezetet tartalmaz.

Most keressük meg, hogy milyen feltételek mellett metszi egymást az RHF és az OS görbe. Ehhez használjuk az OS görbe paraméteres alakját:

$$E_{RHF} - E_{OS} = \left( t + \frac{\gamma}{2} - 2|\beta'| + V_{nuc} \right) - (t + \sin^2(2\vartheta)\gamma + V_{nuc}) = 0. \quad (3.30)$$

A (véges magtávolságnál lévő) metszéspont létezésére így az alábbi feltételt kapjuk:

$$\frac{|\beta'|}{\gamma} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - \sin^2(2\vartheta) \right) > 0. \quad (3.31)$$

A bal oldali kifejezés CNDO közelítésben éppen a DODS energia kapcsán bevezetett  $p$  paraméter:

$$p = \frac{|\beta'|}{\gamma} \quad (3.32)$$

Látszik, hogy a  $\vartheta' = 0$  esetben a görbék azon a távolságon metszik egymást, ahol

$$\frac{|\beta'|}{\gamma} = \frac{1}{4}. \quad (3.33)$$

A  $\vartheta = \pi/4$  eset vizsgálata (3.31) alapján a

$$\gamma = -4|\beta'| \quad (3.34)$$

egyenlőségre vezet, ami – mivel  $\gamma$  és  $\beta'$  előjele különbözik – soha nem állhat fenn. Arra jutottunk tehát, hogy az antiszimmetrikus szingulett OS görbének nincs metszéspontja az RHF görbével (összhangban azzal, hogy előbbi tisztán ionos szerkezetet tartalmaz), így a továbbiakban a lokalizált OS megoldással foglalkozunk csak. Ez egyben az ROHF megoldás is, hiszen ez adja a mélyebb energiát.



A fent leírtakhoz tartozik (CNDO-ban) egy szemléletesebb kép is. Az RHF megoldás felírható, mint kovalens (a  $\vartheta = 0$ -hoz tartozó OS) és ionos hullámfüggvények normált összege:

$$|\Phi_{RHF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_{OS}(0)\rangle + |\Phi_{ion}\rangle), \quad (3.35)$$

ahol

$$|\Phi_{ion}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2\beta}^+ \chi_{2\alpha}^+ + \chi_{1\beta}^+ \chi_{1\alpha}^+) |vac\rangle. \quad (3.36)$$

Az RHF energiában a  $-2|\beta|$  tag a két elektron delokalizációjából származó energiamélyülést, a  $\gamma/2$  tag a fele részben bekeveredő ionos rész okozta energianövekedést adja a tisztán kovalens rész energiájához ( $t$ -hez) képest. A két hatás csak a (3.33) reláció teljesülésekor tudja kompenzálni egymást, ekkor válik egyenlővé a két energia.

Mivel az optimált MO-k az AO-kkal esnek egybe (Löwdin-pályákkal pedig teljesül a stacionaritás), így az energiát (2.103) alapján azonnal felírhatjuk *ab initio* szinten is:

$$E_{OS} = t + \gamma_e + V_{nuc}, \quad (3.37)$$

amiből az *ab initio* RHF-OS metszéspontra a

$$\frac{|\beta + \gamma_h|}{\gamma} = \frac{1}{4}. \quad (3.38)$$

egyenlet adódik. A metszéspont előtti távolságokon  $|\beta + \gamma_h|/\gamma$  nagyobb, a metszéspont után kisebb, mint  $1/4$ . Ez megfelel annak, hogy az OS energia a metszéspont előtt az RHF energia fölött van.

### 3.3. Az Epstein-Nesbet perturbációs számítás divergenciája

A statikus-dinamikus korreláció váltását perturbációs argumentumok alapján is meghatározhatjuk. Ismert, hogy a perturbációs számítás nem képes a statikus és a dinamikus korreláció együttes figyelembevételére [12]. A statikus korrelációt már nulladrendben le kell írni ahhoz, hogy "jól viselkedő" perturbációs korrekciókat kapjunk. Ennek fényében azt vizsgáljuk, hogy mely pontban kezd divergálni a (mindenféle statikus korrelációt nélkülöző) RHF-re épített perturbációs számítás. A Rayleigh-Schrödinger perturbációs számítás általános konvergenciakritériuma ugyan nem ismert, de speciális esetekre levezethető, hogy milyen határokon túl kezd el divergálni az eljárás (ld. 2.5. fejezet). A  $H_2$  molekula disszociációja esetében ezt a CI mátrix  $2 \times 2$ -es blokkján vizsgálhatjuk meg:

$$\mathbf{H}_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle \\ \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

Vizsgáljuk meg az általános ab initio esetet. Bontsuk fel a mátrixot az Epstein-Nesbet partícionálás szerint, és tekintsük a perturbációs paramétert, mint egy  $z$  komplex számot. Szorozzuk be a perturbáció mátrixát egy  $z$  komplex számmal. A 2.5. fejezet végén idézett tétel szerint így meg tudjuk vizsgálni a konvergencia feltételét. Az egyszerűség kedvéért vezessük be az

$$A = t + \frac{\gamma}{2} + \gamma_e + V_{nuc} \quad (3.40)$$

jelölést. A mátrix alakja és a szekuláris egyenlet így a következő lesz:

$$\mathbf{H}'_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} A - 2|\beta + \gamma_h| & 0 \\ 0 & A + 2|\beta + \gamma_h| \end{pmatrix} + z \begin{pmatrix} 0 & \frac{\gamma}{2} \\ \frac{\gamma}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.41)$$

$$\begin{vmatrix} A - 2|\beta + \gamma_h| - E & z\frac{\gamma}{2} \\ z\frac{\gamma}{2} & A + 2|\beta + \gamma_h| - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.42)$$

Egy ilyen másodfokú egyenlet könnyen megoldható:

$$E_{1,2}(z) = t + \frac{\gamma}{2} + \gamma_e \mp 2|\beta + \gamma_h| \sqrt{1 + \frac{z^2 \gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2}} + V_{nuc}, \quad (3.43)$$

a  $z = 1$  választással természetesen a CI kapcsán tárgyalt (2.126) energiát kapjuk vissza.

Ez az eredmény azonban perturbációs számítással is megkapható. Az EN partícionálás értelmében a nulladrendű (RHF és kétszeresen gerjesztett) energiát a mátrix diagonális elemei jelentik:

$$E_{1,2}^{(0)} = t + \frac{\gamma}{2} + \gamma_e \mp 2|\beta + \gamma_h| + V_{nuc}. \quad (3.44)$$

Mivel a mátrix csak 2x2-es és a perturbáció mátrixának diagonális elemei nullák, ezért a korrekciók számítása leegyszerűsödik. Az első négy tag a megfelelő hatványon vett  $z$ -vel szorozva:

$$E^{(1)} z = V_{11} z = 0, \quad (3.45)$$

$$E^{(2)} z^2 = -\frac{V_{12} V_{21}}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} z^2 = -\frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{4|\beta + \gamma_h|} z^2 = -|\beta + \gamma_h| \frac{z^2 \gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2}, \quad (3.46)$$

$$E^{(3)} z^3 = \frac{V_{12}(V_{22} - V_{11})V_{21}}{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})} z^3 = 0, \quad (3.47)$$

$$E^{(4)} z^4 = \frac{|\beta + \gamma_h|}{4} \left( \frac{z^2 \gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2} \right)^2. \quad (3.48)$$

Természetesen ugyanazokat a tagokat kapjuk, mintha az egzakt energia képletét  $z^2\gamma^2/16|\beta + \gamma_h|^2$  hatványai szerint Taylor-sorba fejtenénk (hiszen a Taylor-sor egyértelmű):

$$\begin{aligned}
E_{1,2}^{(0)} + E^{(2)}z^2 + E^{(4)}z^4 + \dots &= \\
&= A \mp \left( 2|\beta + \gamma_h| + |\beta + \gamma_h| \frac{z^2\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2} - \frac{|\beta + \gamma_h|}{4} \left( \frac{z^2\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2} \right)^2 + \dots \right) = \\
&= A \mp 2|\beta + \gamma_h| \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{z^2\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2} - \frac{1}{8} \left( \frac{z^2\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2} \right)^2 + \dots \right) = \\
&= A \mp 2|\beta + \gamma_h| \sqrt{1 + \frac{z^2\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2}} = E_{1,2}(z) \quad (3.49)
\end{aligned}$$

Nézzük meg, hogy  $z$  milyen (abszolút) értéke mellett lép fel degeneráció, vagyis mikor egyenlők egymással az energiák. Ehhez a következő egyenletet kell megoldani:

$$\sqrt{1 + \frac{z'^2\gamma^2}{16|\beta + \gamma_h|^2}} = 0, \quad (3.50)$$

amiből a megoldás:

$$|z'| = \frac{4|\beta + \gamma_h|}{\gamma}. \quad (3.51)$$

A konvergencia feltétele így az alábbiak szerint írható:

$$\frac{4|\beta + \gamma_h|}{\gamma} > 1. \quad (3.52)$$

Az eredményünk értelemszerűen egybevág az  $\sqrt{1+x}$  függvény Taylor-sorának konvergenciakritériumával:

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \frac{1}{16}x^3 + \dots \quad (|x| < 1), \quad (3.53)$$

ez a kritérium természetesen ugyanúgy a felhasznált tétel következménye. Érdemes megnézni, hogyan módosulnak az eredmények CNDO-közelítésben ( $\gamma_e = \gamma_h = 0$ ). Az energia:

$$E_{1,2} = t + \frac{\gamma}{2} \pm 2\beta \sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{16\beta^2}} + V_{nuc} \quad (3.54)$$

Az elhanyagolások miatt ekkor a konvergenciakritérium könnyen kifejezhető a  $p$  paraméterrel:

$$\frac{4|\beta|}{\gamma} = 4p > 1. \quad (3.55)$$

Mivel  $p$  értéke az atommagok távolságával csökken, így CNDO közelítésben könnyen látható, hogy az UHF megoldás (kritikus pont:  $p = 1/2$ ) a távolság függvényében mindig az

EN divergencia pontja ( $p = 1/4$ ) előtt jelenik meg. Ez természetesen az *ab initio* esetben is igaz, csak nem látszik ennyire szemléletesen, mivel a kritikus pont megjelenésének és a divergenciának a pontja ((3.9) és (3.52)) nem fejezhető ki együtt csak a  $p$ -vel. A CNDO és az *ab initio* esetben közös, hogy az EN divergencia pontja mindkét esetben pontosan egybeesik az RHF-OS metszésponttal. Tehát az EN perturbációs számítás a  $H_2$  minimális bázisú példájában mindig azon a távolságon válik divergenssé, ahol az RHF és az OS energiagörbék kereszteződnek. A két kritérium egybeesése azt sugallja, hogy erre a pontra tehető a dinamikus-statikus átváltás.



## 4. fejezet

# Az energiagörbék távolságfüggése

### 4.1. Az energia magtávolság szerinti paraméterezése

A három kritérium vizsgálata során kiszámított energiagörbék nevezetes pontjainak összevetéséhez, és az ezeknek megfelelő magtávolságok meghatározásához meg kell adnunk az integrálok, és így általánosan az energiaképletek távolságfüggését. Ezt úgy tudjuk megtenni, ha a centrumokon bázisfüggvényként felvett  $1s$  típusú atompályáknak adunk valamilyen módon magkoordináta-függést. A legjobb eredményt az adná, ha a H-atom radiális sajátfüggvényeihez hasonló ún. Slater típusú pályákat (Slater-Type Orbital: STO) használnánk [5, 6]:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = N'e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}. \quad (4.1)$$

Az STO-k jól tükrözik az elektronsűrűséget a mag környezetében és helyes aszimptotikus lecsengést mutatnak. Emellett teljesítik az ún. cusp tételt is [2]: az STO-kkal kifejezett elektronsűrűségnek törése van a centrum (az atommag) helyén, ott nem deriválható. Probléma azonban, hogy a Slater-függvényekkel nehézkessé válik az integrálok számolása. Ennek oka elsősorban az, hogy két, különböző centrumokon vett STO szorzata nem fejezhető ki egycentrumos STO-ként, tehát a többcentrum-integrálok nem redukálhatók egycentrum-integrálokká. Az integrálok kiszámítása egyéb STO-k (pl.  $p$ -pályák) esetén még jobban elbonyolódhat, zárt alakú megoldások az egyszerűbb esetekben sem kaphatók minden integrálra [13]. A helyzet némileg leegyszerűsödik, ha ún. Gauss-típusú pályákat (GTO) választunk bázisfüggvényeknek (ismét az  $1s$  pályára bemutatva) [14]:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = Ne^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|^2}. \quad (4.2)$$

A GTO-k az STO-khoz képest túl gyors lecsengést mutatnak, emellett a cusp-tétel sem igaz rájuk. Előnyük azonban a szorzat szabály: a különböző centrumú Gauss-függvények szorzata egycentrum-függvényt ad [6]:

$$\chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) = N^2e^{-\alpha(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|^2+|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|^2)} = N^2Ke^{-2\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_P|^2}, \quad (4.3)$$

ahol az új centrumra bevezettük a

$$\mathbf{R}_P = \frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2} \quad (4.4)$$

jelölést. Ha a függvényeinknek különböző exponense lenne, akkor az új centrum a régi centrumok exponensekkel súlyozott átlagaként lenne kifejezhető. A  $K$  szorzó már csak a centrumok távolságát, tehát a magtávolságot tartalmazza:

$$K = e^{-\frac{\alpha}{2}|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2} = e^{-\frac{\alpha}{2}R^2}. \quad (4.5)$$

A GTO-k ezen tulajdonsága megkönnyíti az integrálok kiszámítását. A kétféle bázisfüggvény tulajdonságait úgy szokás ötvözni, hogy az STO-kat GTO-k lineáris kombinációjával fejezik ki, a megfelelő együtthatókkal vett összeg így már jól közelíti az STO-k lefutását [14]. A legegyszerűbb példák közé tartoznak az STO-3G, illetve STO-6G bázisok: ezekben az egyes atompályáknak megfelelő STO-kat 3, illetve 6 darab GTO-val helyettesítik. A méret növelésével tovább javíthatók a bázis tulajdonságai (pl. split-valence bázisok). Az alábbiakban a számításokat úgy végezzük el, hogy a  $\text{H}_2$  molekula mindkét centrumán csak egy-egy GTO-t helyezünk el. Ennek oka első sorban az, hogy az RHF és az OS energiagörbék metszéspontjára egy nemlineáris – papíron megoldhatatlan – egyenlet adódik, a metszéspontot így numerikusan kell megkeresni, programozási szempontból azonban egy darab GTO kezelése jelentősen egyszerűbb. A fentebb leírtakból világos, hogy az így kapott kvantitatív eredmények nem túl pontosak – ez jól látszik például azon, hogy az elvben helyes disszociációt leíró görbe GTO-kkal paraméterezve nem a várt -1 hartree-hoz, hanem egy magasabb energiához tart (ld. 4.2 fejezet). Az egyszerű bázis választása azonban a kvalitatív eredményeket (a nevezetes pontok egymáshoz képesti elhelyezkedését és a disszociációs tulajdonságokat) nem befolyásolja. Az integrálok kiszámítását [6] alapján végezzük, az eredményeket egyből a vizsgált esetre mutatjuk be. Kezdjük az átfedési integrál kiszámításával:

$$\begin{aligned} S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle &= N^2 K \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_P|^2} d^3r = N^2 K \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha|\mathbf{r}'|^2} d^3r' = \\ &= 4\pi N^2 K \int_0^{\infty} r'^2 e^{-2\alpha r'^2} dr' = N^2 K \left( \frac{\pi}{2\alpha} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

A számolás során először bevezettük a

$$\mathbf{r} - \mathbf{R}_P = \mathbf{r}' \quad (4.7)$$

helyettesítést, majd áttértünk polárkoordinátákra. Az átfedésnek az  $i = j$  esetben egynek kell lennie (ekkor  $K = 1$ ), ebből meghatározható a normálási tényező:

$$N^2 = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (4.8)$$

Az átfedésre így a következőt kapjuk:

$$S_{ij} = e^{-\frac{\alpha}{2}R^2}. \quad (4.9)$$

Az egyelektron integrálok általános alakja a következő (atomi egységekben):

$$h_{ij} = \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} | \chi_j \rangle \quad (4.10)$$

A kinetikus energia integrálok kiszámítása a Laplace-operátor hattatása után a fentihez hasonló módon történik, a végeredmény:

$$\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_j \rangle = -\frac{1}{2} N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|^2} \nabla^2 e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|^2} d^3r = \frac{\alpha}{2} (3 - \alpha R^2) e^{-\frac{\alpha}{2}R^2}. \quad (4.11)$$

A mag-elektron vonzás integráljai Fourier-transzformációval kaphatók meg. A végeredmény egy általános  $\mathbf{R}_C$  centrumra megadva:

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} | \chi_j \rangle &= -N^2 K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} e^{-2\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_P|^2} d^3r = \\ &= -2^{3/2} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{\alpha}{2}R^2} F(2\alpha|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_C|^2). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Az  $F$  függvényt a következő módon definiáljuk:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\sqrt{x}} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} \operatorname{erf}(\sqrt{x}), \quad (4.13)$$

ahol  $\operatorname{erf}(x)$  a hibafüggvény:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (4.14)$$

Ebből látható, hogy  $F(x)$  az  $x \rightarrow \infty$  határesetben eltűnik. A  $t^2 = xy^2$  helyettesítéssel  $F$  a következő alakra hozható:

$$F(x) = \int_0^1 e^{-xy^2} dy, \quad (4.15)$$

így látható, hogy  $F$  nem más, mint az ún. Boys-függvény egy speciális esete [1]. Ebben az alakban jól látszik, hogy a függvény értéke nullában 1:

$$F(0) = 1. \quad (4.16)$$

Fourier-transzformáció után Boys-függvénnyel fejezhető ki a kételektron-integrálok is:

$$[ij|kl] = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{\alpha}{2}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|^2 + |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|^2)} F\left(\frac{\alpha}{4}|\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|^2\right), \quad (4.17)$$



az átláthatóság kedvéért külön-külön kiírtuk a centrumok koordinátáit. Ezen képletek ismeretében már megadhatjuk a H<sub>2</sub> molekulában használatos összes integrált:

$$h_{11} = 3\frac{\alpha}{2} - 2^{3/2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}(1 + F(2\alpha R^2)), \quad (4.18)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{2}(3 - \alpha R^2)e^{-\frac{\alpha}{2}R^2} - 2^{5/2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}e^{-\frac{\alpha}{2}R^2}F\left(\frac{\alpha}{2}R^2\right), \quad (4.19)$$

$$\gamma_{11} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}, \quad (4.20)$$

$$\gamma_{12} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}F(\alpha R^2), \quad (4.21)$$

$$\gamma_e = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}e^{-\alpha R^2}, \quad (4.22)$$

$$\gamma_h = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}e^{-\frac{\alpha}{2}R^2}F\left(\frac{\alpha}{4}R^2\right). \quad (4.23)$$

Fontos látni, hogy ezek az integrálok mind az "eredeti" atompályákkal vannak kifejezve, míg az energiaképleteinket a korábbiakban Löwdin-ortogonalizált pályákon írtuk fel. A paraméterezéshez szükséges, hogy az ortogonalizált pályákat visszafejtsük az eredeti pályákra. Az energiagörbék kirajzoltatásakor erre programot írtunk, mivel papíron kiszámítani mindezt (pl. az UHF görbe esetében) igen hosszadalmas. Azonban, mivel disszociációs határesetben a Löwdin-pályák és az eredeti pályák egybeesnek ((2.84) és (2.85) alapján  $P_+ \rightarrow 1$ ,  $P_- \rightarrow 0$ ), így a kibontás elvégzése nélkül, csak az ortogonalizált esetet ismerve is meg tudjuk vizsgálni az energiagörbék disszociációs tulajdonságait. Elég a fenti képleteket a Löwdin-pályákkal kifejezett energiákba ((2.121), (3.37), (3.11)) helyettesíteni és megnézni az  $R \rightarrow \infty$  határértéket:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{RHF} = 3\alpha - 2^{5/2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} + \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = 2E_H + \frac{\gamma_{11}}{2}, \quad (4.24)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{OS} = 3\alpha - 2^{5/2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = 2E_H, \quad (4.25)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{UHF} = 3\alpha - 2^{5/2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = 2E_H. \quad (4.26)$$

$E_H$  egy hidrogénatom GTO-kkal kifejezett energiáját jelöli:

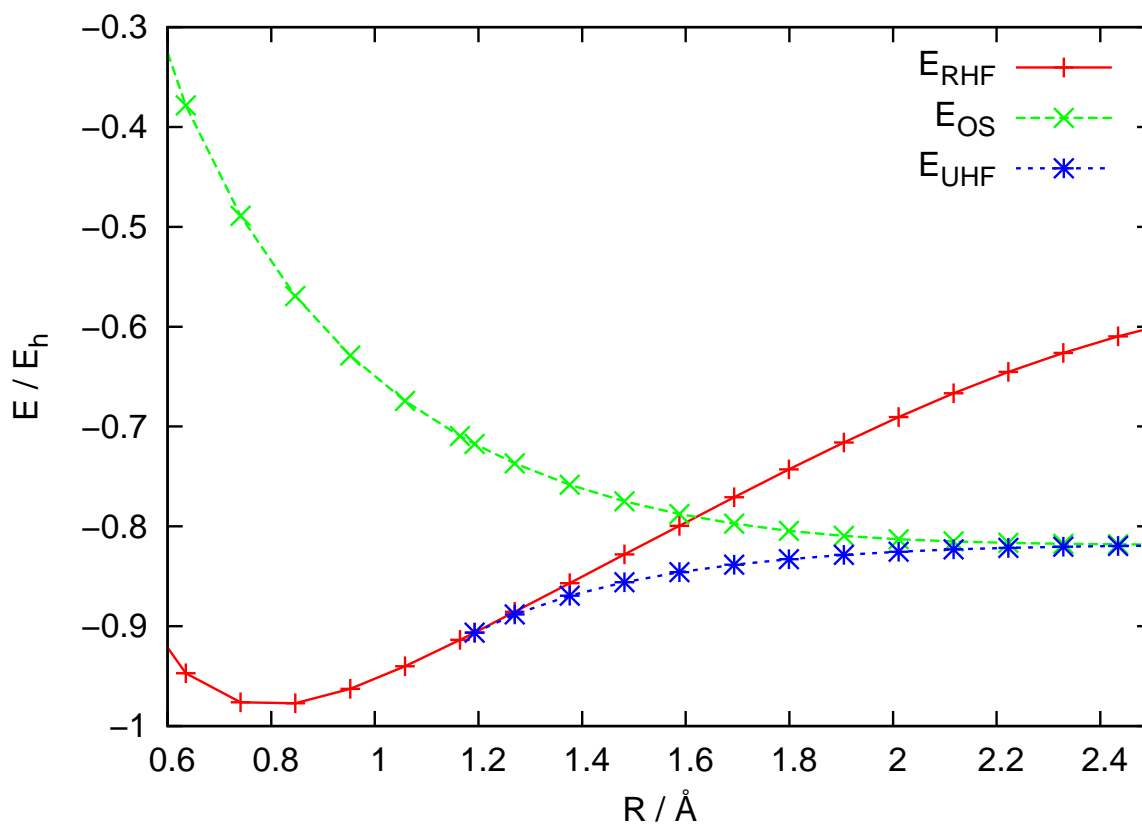
$$E_H = \langle \chi | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} | \chi \rangle. \quad (4.27)$$

Ahogy az várható volt, az OS és az UHF görbe két hidrogénatom energiájához tart, míg az RHF energiában végig bennmarad az egycentrumos Coulomb-integrál fele (az ionos konfigurációból), így magasabb az energia a disszociációs határértékben.

## 4.2. Egy numerikus illusztráció

A magtávolsággal paraméterezett energiagörbék számítására már könnyen írható program. Az  $\alpha$  exponens értékét  $0.4 \text{ bohr}^{-2}$ -nak ( $1.428426 \text{ \AA}^{-2}$ ) választottuk. A kirajzoltatott görbék az 4.1. ábrán láthatók. Az RHF-OS metszéspontot egy intervallumfelező algoritmussal kerestük meg, ez  $3.059412 \text{ bohr}$ -nak ( $1.618971 \text{ \AA}$ ) adódott. Az UHF kritikus pont  $2.253235 \text{ bohr}$ -nál ( $1.192361 \text{ \AA}$ ) található.

1. ábra. A  $\text{H}_2$  molekula minimális bázison, GTO-val számított energiagörbéinek távolságfüggése





## 5. Összefoglaló

### A kémiai kötés disszociációjának elméleti leírása – statikus és dinamikus korreláció

Margócsy Ádám, kémia alapszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Szabados Ágnes, egyetemi adjunktus

ELTE TTK Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék

Konzulens: Mayer István, professzor emeritusz

MTA TTK Szerves Kémiai Intézet

Szakdolgozatomban a hidrogénmolekula kötődisszociációjának példáján vizsgáltam a statikus elektronkorreláció megjelenését. Az elektronkorreláció statikus és dinamikus részre osztása nem szigorú értelemben definiált. Statikus korrelációról akkor beszélünk, amikor legalább két darab (összevethető súlyú) determináns szükséges az állapot (spin-szimmetria helyes) leírásához. A dinamikus korrelációt a hullámfüggvény konfigurációs kölcsönhatás sorában megjelenő, egyenként kis súlyú, de számos determinánshoz társítjuk. A munkám során arra kíséreltem meg kritériumot találni, hogy a hidrogénmolekula disszociációja során milyen magtávolságnál jelentkezik a statikus korreláció.

A szakdolgozat első részében összefoglaltam a továbbiak megértéséhez szükséges elméleti hátteret. Ezt követően a statikus korreláció megjelenésére három lehetséges kritériumot fogalmaztam meg. Ezek a kritériumok: az önálló Megszorítás Nélküli Hartree-Fock (UHF) megoldás megjelenése; a hidrogénmolekula nyílt héjú szingulett hullámfüggvénnyel számított energiájának az RHF energia alá süllyedése; a Megszorított Hartree-Fock (RHF) módszerre alapozott (Epstein-Nesbet) perturbációszámítás divergenssé válása. Mindhárom kritérium esetén képlet szinten meghatároztam az egyes jelenségek fellépésének feltételét. Ezek a képletek implicit módon határozzák meg a keresett magtávolságot. A konkrét távolság értékeket numerikus úton határoztuk meg.

A  $H_2$  molekula minimális bázisú példáján kapott eredményeink azt mutatják, hogy az UHF megoldás kisebb magtávolságon jelentkezik, mint a másik két effektus, melyek azonban azonos távolságnál lépnek fel. További vizsgálatok tárgyát képezi, hogy az utóbbi két kritérium egybeesése nagyobb bázison, illetve másféle egyszeres kötés disszociációja esetén is teljesül-e.



## 6. Summary

### Theoretical Description of Chemical Bond Dissociation – Static and Dynamical Correlation

Ádám Margócsy, BSc student in Chemistry

Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Supervisor: Ágnes Szabados, associate professor

Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, ELTE TTK

Consultant: István Mayer professor emeritus

Institute of Organic Chemistry, MTA TTK

In my thesis I studied the change in the character of electron correlation from dynamical to static using the example of the dissociation of a hydrogen molecule. We speak of static correlation whenever at least two determinants (with conmeasurable weight) are needed. Dynamical correlation is attributed to the numerous determinants with relatively small weights in the Configuration Interaction expansion of the wave function. I attempted to formulate a criterion to determine the internuclear distance at which static correlation emerges during the dissociation of the hydrogen molecule.

In the first part of my thesis I summarized the theoretical background essential for the better understanding of the problem. Having done this, in the second part I examined three possible criteria for the appearance of the static correlation, and compared the internuclear distances at which they occur. These criteria are the following: the occurrence of the specific Unrestricted Hartree-Fock (UHF) solution; the crossing of the energy calculated with the open-shell singlet wave function of the hydrogen molecule with the Restricted Hartree-Fock (RHF) energy; the divergence of the (Epstein-Nesbet) perturbation theory based on RHF. I derived the formulae defining the occurrence of all three criteria on the example of H<sub>2</sub> molecule in minimal basis. These formulae implicitly define the distance at which we can start speaking of static correlation. The actual value of distance for all three cases were determined by numerical means.

Our results indicate, that the UHF solution occurs at a shorter distance than the other two, the latter two, however occur at the same distance. Further investigations are needed to explore, whether these two criteria match in a larger basis or/and in the case of other single bond dissociation as well.



# Köszönetnyilvánítás

Szaktervezőm írása közben sok segítséget kaptam, amiért köszönetet szeretnék mondani. Köszönöm témavezetőmnek, Szabados Ágnesnek a téma iránti kimeríthetetlen kíváncsiságát, tudását, türelmét és azt, hogy mindig számíthattam rá.

Köszönöm Surján Péternek, hogy rengeteg tennivalója ellenére is talált rám időt.

Köszönöm Mayer Istvánnak aprólékos gonddal tett megjegyzéseit, amelyekkel a szaktervezőm formálta.

Végül, de nem utolsósorban, hálás vagyok az Elméleti Kémiai Laboratórium minden más tagjának is a segítségével.





# Irodalomjegyzék

- [1] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons Ltd, England, 2000.
- [2] I. Mayer. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [3] E. Sheka. *Advances in Quantum Chemistry*, 70:111–161, 2015.
- [4] P. R. Surján. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1989.
- [5] E. Kapuy F. Török. *Az atomok és molekulák kvantumelmélete*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
- [6] A. Szabo N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, New York, 1996.
- [7] I. Mayer. *Acta Physica Hungarica*, 54:249, 1983.
- [8] L. D. Landau E. M. Lifshitz. *Kvantummechanika*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1978.
- [9] P. R. Surján and Á. Szabados. In E. J. Brändas and E. S. Kryachko, editors, *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, volume III, pages 129–185. Kluwer, Dordrecht, 2004.
- [10] R. V. Churchill. *Complex Variables and Applications*. McGraw-Hill Inc., New York, 1960.
- [11] Prof. C.A. Coulson and Miss I. Fischer. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40:386–393, 1949.
- [12] I. Shavitt R. J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [13] J. C. Slater. *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill Inc., USA, 1968.
- [14] T. Veszprémi M. Fehér. *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*. Műszaki Kiadó, Budapest, 2002.