

Tétel speciális struktúrájú molekulapályák képzéséről

A determináns hullámfüggvényt (konstans normá erejéig) egyértelműen meghatározza a betöltött pályák által kifejezett altér - tehát ha N elektron esetében találunk N lineárisan független pályát, amelyek mindegyike benne van a betöltött altérben, akkor ismerjük a determináns hullámfüggvényt is. A továbbiakban elég a megfigyelésnek az adott pályával betöltött n térbeli pályára korlátozni.

Tegyük fel, hogy a bázis dimenziója m - tehát mondhatjuk, hogy van n betöltött és $m-n$ virtuális pálya. A bizonyítandó tétel szerint, ha kiindulunk n darab (majdhogypem teljesírszerinti, l. lejjebb) - pl. rugalmasan lokalizált, stb. - közelítő "nulladrendű" φ_i^0 betöltött pályából és $m-n$ darab közelítő (nulladrendű) φ_j^0 virtuális pályából, akkor - ha az a nulladrendű közelítés nem "szingulárisan rossz" (l. lejjebb) - a betöltött tér kifejezhető n darab

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \sum_k^{\text{virt}} c_{ik} \varphi_k^0 \quad (*)$$

alakú pályával (is) - vagyis minden ilyen MO-ban van egyetlen nulladrendű betöltött pálya szerepel. (A i -es pálya nem ortogonálisak.)

A közelítést akkor nevezzük "szingulárisan

romnak, ha létezik olyan, teljesen a keresett
betöltött altérbe eső pálya, amelyik exaktul
felírható mint a nulladrendű virtuális pá-
lyák lineáris kombinációja. (Illeggyezés: a nullad-
rendű pályákra rendszerileg ortogonalitási feltétele-
zéssel nem élünk, csak lineáris függetlenségiüket
tételizzük fel.)

- A tétel különböző elvárati kérdések vizsgálatánál
lehet hasznos.

Bizonyítás

Az $\alpha \varphi_i^0 + \sum_k^{\text{virt}} \beta_k \varphi_k^0$ alakban felírható pályák egy
 $m-n+1$ dimenziójú altérben fekszenek ki: egy nullad-
rendű betöltött és $m-n$ nulladrendű virtuális pálya
szerepel a kifejtésben tetszőleges sorrendi koefficienssekkel.
A betöltött altér dimenziója n , így a két altér di-
menziójának összege $m-n+1+n=m+1$, azaz meghaladja
a bázis m dimenzióját. Ez csak úgy lehetséges, ha
a két altérnek van közös vektora. Erre a vektorra
 $\alpha \neq 0$, mert különben a nulladrendű közelítés
"szingulárisan rossz" lenne, amit a tétel feltételei
biztosítanak. Átvizsgálva α -val kapjuk a (*) alakú pályát.
Az előzőek valamennyi φ_i^0 -ra ill. φ_i -re alkalmaz-
ható, tehát a determináns nullánfüggvény va-
lóban felírható csupa ilyen struktúrájú pályák
szuperpozíciójával. Q.E.D.

(A speciális struktúrájú pályák konkrét meg-
keresésére szolgáló algoritmust l. Chem. Phys.
Letters 89, 390, 1982.)