

Saly Eszter

**INTEGRÁLOK AUTOMATIZÁLÁSA
RELATIVISZTIKUS MÁTRIXELEMÉK KIÉRTÉKELÉSÉHEZ**

2022. november 11.



ELTE
EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

Témavezetők: Ferenc Dávid és Dr. Mátyus Edit

MQD – Molekuláris Kvantumdinamika Kutatócsoport

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom témavezetőmnek, Dr Mátyus Editnek, akinek útmutatása és jelenléte kulcsfontosságú volt a dolgozat elkészülésében. Nagyon motiváló volt számomra a csoportban töltött idő, köszönöm, hogy részese lehettem ennek, és remélem, a továbbiakban is folytathatom a munkát.

Hálásan köszönöm Ferenc Dávidnak a rengeteg támogatást és segítséget, valamint hogy időt és energiát nem sajnálva volt nagyszerű mentorom hónapokon át.

TARTALOMJEGYZÉK

I. Bevezetés	4
II. Elméleti háttér	5
A. A szükséges integrálok általános tulajdonságai	5
B. Az automatizálás alapja	6
1. Penrose-féle grafikus jelölésrendszer	8
2. Young-diagramok	10
III. Gyakorlati megvalósítás	12
A. A program felépítése	12
1. Allokáció	13
2. Partíció	13
3. Young-tablók	14
IV. Atomi-molekuláris alkalmazások	14
A. Alapfogalmak, a művelet bemutatása az átfedési mátrix példáján	14
B. Kinetikus energia	19
C. Potenciális energia	23
V. Összefoglalás és kitekintés	28
A. Egydimenziós Gauss-integrál kiértékelése	29
B. Többdimenziós Gauss-integrál kiértékelése	29
C. Példa output	31
Hivatkozások	34

I. BEVEZETÉS

Az egyre fejlettebb spektroszkópai módszerek [1] kis atomi és molekuláris rendszerekre való alkalmazása lehetőséget nyújt a jelenleg ismert molekuláris kvantumelmélet folyamatos tesztelésére, továbbfejlesztésére. Egyre nagyobb számban, egyre többfelé rendszerre állnak rendelkezésünkre kiváló minőségű, akár kilencnél több értékes jegyet megadó mérési adatok, melyek értelmezéséhez, feldolgozásához megfelelően pontos és általános módszerekre van szükség. A cél, hogy minél kevesebb közelítés alkalmazásával a mérési adatokat reprodukálni tudja, akár előrejelzést tudjon tenni azokra a számítás.

Az atomi-molekuláris elmélet többfajta közelítő módszert nyújt a kis rendszereket jellemző értékek kiszámítására, a kellően pontos eredmények érdekében azonban szükséges elkerülni két alapvető közelítést: a Born–Oppenheimer és a nem-relativisztikus közelítéseket. Atomok és molekulák mint néhánytest rendszerek kötött állapotainak relativisztikus kvantumelektrodinamikai (quantum electrodynamics, QED) leírására többféle gyakorlati megfogalmazás kínálkozik, és jelenleg aktív kutatás tárgya, hogy mely megfogalmazás illetve gyakorlati implementáció kellően pontos és általános ahhoz, hogy a mérési adatokkal összevethető legyen. Az egyik lehetőség a minél pontosabb elméleti leírás kidolgozásához nem-relativisztikus pre-Born–Oppenheimer számítások elvégzése és a nem-relativisztikus energia perturbatív korrekciója vezető rendű relativisztikus és QED korrekciókkal. A Molekuláris Kvantumdinamika Kutatócsoportban végzett munka során volt alkalmam a módszer számítógépes alkalmazásában némi tapasztalatra szert tenni, a H_2 molekula elektronikusan gerjesztett rovibronikus állapotaira végzett számítások a korábbi elméleti eredményeknél 3-4 nagyságrenddel pontosabb eredményt adtak, és kiváló egyezést mutattak a további 2-3 nagyságrenddel pontosabb kísérleti mérésekkel [2]. A közeljövőben várható, hogy további értékes jegyek válnak elérhetővé a mérésekből, köszönhetően a spektroszkópai kísérletek és a velük összekapcsolt atomórák fejlődésének, azonban kérdéses, hogyan érdemes tovább haladni az elmélet fejlesztésében a mérések pontosságának megközelítése érdekében.

Több lehetőség kínálkozik, ám valamennyi esetben az egyenletek és a formalizmus gyakorlati ‘kipróbálásához’ szükség van egy alkalmas bázisábrázolásra, és a releváns fizikai mennyiségeket ábrázoló operátorokkal vett mátrixelemek, azaz integrálok kiértékelésére. A kvantumrendszer térbeli ábrázolásához, különböző praktikus szempontokat is figyelembe véve, explicit-korrelált Gauss-függvények (ECG) variánsai [3, 4] alkalmas választásnak tűnnek. Ennek oka, hogy a legtöbb fizikailag lényeges operátor ECG bázisokkal vett mátrixeleme analitikusan levezethető. A Molekuláris Kvantumdinamika Kutatócsoportban fejlesztett QUANTEN (QUANTum mechanical descriptions of Electrons and atomic Nuclei) számítógépes program egy viszonylag kiterjedt integrálkönyvtárat tartalmaz ezekből az analitikus megoldásokból [5–7].

Relativisztikus variációs számítások [8–12] ígéretes kiindulópontot jelentenek a relativisztikus QED atomi-molekuláris alkalmazásaihoz, azonban a jelenleg rendelkezésre álló ECG-könyvtár [5–7] csak legfeljebb két-elektronos variációs relativisztikus számításokat tesz lehetővé. A továbbfejlesztés 3-, 4- (és általános N –) elektronos rendszerekre a relativisztikus QED ‘alapegyenletek’ megfogalmazása szempontjából is fontos, a mérési adatoknak megfeleltethető eredmények kinyeréséhez pedig biztosan további ECG integrálokra lesz szükség. A manuálisan történő levezetés és implementáció, valamint a potenciálisan felmerülő hibák kiküszöbölése egyre

nehezebb és komplexebb feladat, amelyet azonban jól lehet automatizálni a papíron megoldható problémákban megfigyelhető mintázatok felismerésével és algoritmizálásával.

Dolgozatom az említett integrálok megoldásának automatizálásával foglalkozik a néhány részecske rendszerekre kapott megoldásokban felismerhető mintázat alapján. A továbbiakban foglalkozom az ECG bázis integrálásának problémájával általánosan, majd bemutatom a megoldás egyik lehetséges ábrázolását. A program rövid ismertetése után nem-relativisztikus integrálok mátrixelemeire vonatkozó számításokon megmutatom a fejlesztett módszer alkalmazhatóságát általános és konkrét esetek segítségével.

II. ELMÉLETI HÁTTÉR

A. A szükséges integrálok általános tulajdonságai

Bizonyos fontos számítások elvégzéséhez elengedhetetlen, hogy bonyolult kifejezéseket is képesek legyünk kezelni. A relativisztikus kvantummechanikában használt mátrixelemek kiszámítása is ilyen komplikált probléma, melynek megoldása tetszőleges számú részecskére koránt sem triviális. A relativisztikus mátrixelemeket a Gauss-exponenciális alakú bázisok skaláris szorzataként lehet megadni, ebben a szorzatban szerepelhetnek $\mathbf{r}$ -től függő szorzók ($\mathcal{V}(r_{ij})$) illetve deriváló operátorok ($\mathbf{p}$). Ennek a kifejezésnek az általános alakja:

$$\langle \phi_\mu | \mathbf{p}_{k\alpha} \dots \mathbf{p}_{n\rho} \mathcal{V}(r_{ij}) \mathbf{p}_{l\beta} \dots \mathbf{p}_{q\sigma} | \phi_\nu \rangle . \quad (\text{II.1})$$

A $\mathcal{V}(r_{ij})$ szorzó a következő alakban jelenik meg:

$$\mathcal{V}(r_{ij}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \mathcal{W}(\mathbf{k}) . \quad (\text{II.2})$$

Az általam használt jelölésben $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. A mátrixelemek kiszámításához a potenciális energia operátort Fourier transzformált $\mathcal{W}(\mathbf{k})$ alakban érdemes felírni, így a koordinátafüggő tag minden operátor esetében azonos $\mathbf{r}_{ij}$.

Két részecske esetén csak két-két deriváló operátort kell tudni kezelni, három részecskénél viszont mindkét bázis harmadik deriváltját kell előállítani, mielőtt a skaláris szorzásra sor kerül. Több tag egyre bonyolultabb kifejezést eredményez, amit már írásban nehézkes kezelni.

Pre-Born–Oppenheimer számításokhoz használt bázis egyik típusú expliciten korrelált Gauss-függvény (ECG), mely általánosan a következő alakban írható fel:

$$\phi_\mu = \mathbf{r}_1^{2n_\mu} \exp[-\mathbf{r}^T \mathbf{A}_\mu \mathbf{r}] , \quad n_\mu \in \mathbb{N} . \quad (\text{II.3})$$

$\mathbf{A}_\mu = \mathbf{A}_\mu \otimes \mathbf{I}_3$, ahol $\mathbf{I}_3$ a 3-dimenziós egységmátrix és $\mathbf{A}_\mu$ $N \times N$ pozitív definit, szimmetrikus mátrix ($\mathbf{A}_\mu^T = \mathbf{A}_\mu$), melynek elemei állítható nemlineáris paraméterek, $\mathbf{r}$ egy $3N$ dimenziós vektor, mely a részecskék közti távolságot fejezi ki, $\mathbf{r}_1$ pedig ennek a vektornak az egyes részecskére vonatkozó elemeinek összessége. Az N minden esetben

a részecskék számát jelöli.

Kételektronos variációs számításokban [8–11] pedig ún. úszó (floating) ECG-k használatosak

$$\phi_\mu = \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)^T \underline{\mathbf{A}}_\mu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)] , \quad (\text{II.4})$$

ahol $\mathbf{s} \in \mathbb{R}^{3N}$ paramétervektor, a továbbiakban fECG néven utalok rájuk.

Ezeket a függvényalakokat behelyettesítve a (II.1) szorzatba láthatjuk, hogy alakjából adódóan a $\mathbf{p}_{k\alpha}$ operátorral hatva a függvényre $[\underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}]_{k\alpha}$ szorzó faktorok jelennek meg, melyek felírhatók $\mathbf{e}_{k\alpha} \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}$ formában is, ahol $\mathbf{e}_{k\alpha}$ az az egységvektor, melynek a $k\alpha$ -adik eleme egy, minden más eleme nulla.

A fenti kifejezések behelyettesítésével a (II.1) skaláris szorzatba, az integrálást kiírva a következő integrálkifejezés adódik, ahol p tetszőleges nem negatív egész szám:

$$I_p = e^{-\eta} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathcal{W}(\mathbf{k}) \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \prod_{l=1}^p (\mathbf{b}_l^T \mathbf{r}) \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\mathbf{e}^T \mathbf{r}] , \quad (\text{II.5})$$

az η azt a tagot jelöli, amely a két bázisfüggvény szorzatából adódik, és nem függ $\mathbf{r}$ -től. A (II.5) általános alak a (II.4) fECG bázisra érvényes, bár az első alkalmazások során a (II.3) ECG bázist veszem alapul. Ez az integrál a kifejtése a (II.1) skaláris szorzatnak, ennek megfeleltethető formát vesz fel például az átfedési mátrix, a kinetikus és potenciális energia mátrixeleme is, ilyen és ehhez hasonló alakú mátrixelemek több részecskére való kiszámítása érdekében szükséges automatizálni az egyenlet megoldását. A kis részecskeszámú rendszerekre vonatkozó számolásokról kiderül, hogy egy bizonyos formát vesznek fel a végeredmények, mely alapján következtethetünk a nagyobb részecskeszámú rendszerekre vonatkozó egyenletek megoldására, sőt a megoldás általános alakját is felírhatjuk tapasztalataink alapján. Az atomi-molekuláris alkalmazások című részben erre hozok fel példákat.

B. Az automatizálás alapja

A cél, hogy a (II.5) egyenletben feltüntetett integrált tetszőleges számú részecskére és tetszőleges számú és típusú impulzusoperátorra (II.1) ki lehessen értékelni. Az integrál egyszerűbb alakra hozható az Gauss-exponenciális tagok összevonásával:

$$I_p = e^{-\eta} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathcal{W}(\mathbf{k}) \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r} \prod_{l=1}^p (\mathbf{b}_l^T \mathbf{r}) \exp\left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\left(\mathbf{e}^T - \frac{i}{2} \mathbf{k}^T \mathbf{M}_{ij}\right) \mathbf{r}\right] . \quad (\text{II.6})$$

Az integrálási határokat a továbbiakban nem jelölöm az egyenletek egyszerűsítése érdekében, ha más határok között kerül sor az integrálásra, azt az érintett egyenletben feltüntetem. Ebben az egyenletben $\mathbf{M}_{ij}$ egy $\mathbf{M}_{ij} \in \mathbb{R}^3 \times 3N$ mátrix, mely az $\mathbf{r}$ -ből előállítja a vektor i -edik és j -edik komponensének különbségét:

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \mathbf{M}_{ij} \mathbf{r} . \quad (\text{II.7})$$

Két részecske esetén az $\mathbf{M}$ mátrix a következőképpen néz ki például:

$$\mathbf{M}_{12} = (1, -1) \otimes \mathbf{I}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.8})$$

Ha az $\mathbf{M}_{12}$ mátrix szorozza azt a vektort, amely az 1 és 2 részecske x, y, z komponensét tartalmazza, látható, hogy valóban a két részecskére vonatkozó megfelelő komponensek különbsége az eredmény

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{1x} \\ r_{1y} \\ r_{1z} \\ r_{2x} \\ r_{2y} \\ r_{2z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{1x} - r_{2x} \\ r_{1y} - r_{2y} \\ r_{1z} - r_{2z} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.9})$$

Az egyenlet megoldása során az $(\mathbf{e}^T - \frac{i}{2} \mathbf{k}^T \mathbf{M}_{ij})$ tényező nem változik meg, így helyettesíthető egyetlen vektorral

$$I_p = e^{-\eta} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathcal{W}(\mathbf{k}) \int d\mathbf{r} \prod_{l=1}^p (\mathbf{b}_l^T \mathbf{r}) \exp[-\mathbf{r}^T \mathbf{A}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\mathbf{v}^T \mathbf{r}], \quad (\text{II.10})$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{e} - \frac{i}{2} \mathbf{M}_{ij}^T \mathbf{k}. \quad (\text{II.11})$$

A belső integrálhoz hasonló alakú integrálok megoldására van megoldóképlet, viszont ez nem tudja kezelni a pre-exponenciális tagokat. Az általam használt integrálási szabály, melynek bizonyítása a függelékben megtalálható, a következő:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{x} \exp[-\mathbf{x}^T \mathbf{M} \mathbf{x} + \mathbf{y}^T \mathbf{x}] = \pi^{n/2} |\mathbf{M}|^{-1/2} \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right]. \quad (\text{II.12})$$

Tehát az integrálban valahogyan el kell érni, hogy ne szerepeljen az exponenciális tag előtt $\mathbf{r}$ -től függő szorzó. Ennek érdekében a szorzót hozzáadom az exponenshez α_l tényezőkkel megszorozva, ez lesz a $G(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \mathbf{k})$ függvény, az integrál kiértékelésével kapott függvény pedig az ún. generátor integrál (II.13):

$$\begin{aligned} G(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \mathbf{k}) &= e^{-\eta} \int d\mathbf{r} \exp\left[-\mathbf{r}^T \mathbf{A}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\left(\mathbf{v}^T + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^p \alpha_l \mathbf{b}_l^T\right) \mathbf{r}\right] \\ &= e^{-\eta} \pi^{3n_p/2} |\mathbf{A}_{\mu\nu}|^{-3/2} \exp\left[\left(\mathbf{v}^T + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^p \alpha_l \mathbf{b}_l^T\right) \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \left(\mathbf{v} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^p \alpha_l \mathbf{b}_l\right)\right]. \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Ahhoz, hogy a generátor integrál behelyettesítésével ne változzon meg lényegében az eredeti egyenletet (II.10),

α_i szerinti deriválást kell beiktatni, és $\alpha_i = 0 \ \forall i$ -ra kiértékelni:

$$I_p = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathcal{W}(\mathbf{k}) \partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_p} G(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \mathbf{k}) \Big|_{\alpha_l=0 \ \forall l}. \quad (\text{II.14})$$

Mivel a $G(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \mathbf{k})$ függvény integrálására sor került a generátor integrálban, már csak a függvény deriválása maradt hátra az eredeti alak visszanyerése érdekében. A sok változó szerint történő deriválás az egyenletek bonyolultsága miatt kevésbé átlátható, ezért szükség van egy olyan módszerre, amelynek segítségével leegyszerűsíthető a megoldás. Ez hozzájárul a mintázatok felismerhetőségéhez, így nagyban megkönnyíti a programozási feladat megfogalmazását.

1. Penrose-féle grafikus jelölérendszer

Látható, hogy a generátor interál p -edik deriváltjára van szükségünk, tetszőleges p -re. A probléma megoldásához egy tenzor-diagram jelölérendszert használok, amit szokás a Penrose-féle grafikus jelölérendszernek is nevezni [13]. Az ezen diagramokra vonatkozó szabályok a következők: a tenzorokat különböző formák jelölik, a tenzorhoz csatlakoztatott "lábak" a tenzor indexei, a lábak összekötése jelöli a tenzorok közti szorzat indexekre való összegzését.

$$\begin{array}{c} j \\ | \\ \bullet \\ v \end{array} = v_j$$

$$\begin{array}{c} \textcircled{A} \\ / \quad \backslash \\ i \quad j \end{array} = A_{ij}$$

$$\begin{array}{c} \textcircled{A} \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ v \quad w \end{array} = \sum_{ij} v_i A_{ij} w_j$$

A lábakat átszelő hullámos vonal az indexek szimmetrikusságát jelöli, vagyis az $\underline{\mathbf{A}}$ mátrixot két oldalról szorzó vektorok sorrendje felcserélhető.

$$\begin{array}{c} \textcircled{A} \\ / \quad \backslash \\ \text{---} \quad \text{---} \\ i \quad j \end{array} = A_{ij} + A_{ji}$$

A generátor integrált a (II.13) egyenletben már ismertettem, ezt egy piros négyzet jelöli. A példa egyszerűsítése végett az $\frac{1}{2}$ szorzótól eltekintek, erre a továbbiakban kitérek, miért is van szükség.

$$\boxed{G} = e^{-\eta \pi^{3n_p/2} |\mathbf{A}_{\mu\nu}|^{-3/2}} \exp \left[(\mathbf{v}^T + \sum_{i=1}^p \alpha_i \mathbf{b}_i^T) \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} (\mathbf{v} + \sum_{i=1}^p \alpha_i \mathbf{b}_i) \right]$$

A generátor integrál $\alpha_i = 0 \ \forall i$ -re kiértékelve visszaadja az átfedési mátrix, vagy a potenciális energia megfelelő mátrixelemét Fourier-térben.

$$\boxed{G} \Big|_{\alpha_i=0 \ \forall i} = \boxed{S_k}$$

A fenti kifejezésben $\mathbf{S}_k$ az átfedési mátrixot jelöli, ha $\mathcal{W} = \delta(\mathbf{k})$, ellenkező esetben a potenciális energia mátrixelemhez tartozó Fourier integrált adja.

Ha deriváljuk a generátor integrált, az exponensből az α -tól függő tagok α szerinti deriváltja szorzóként lejön az exponenciális tag elé. Abban az esetben, ha csak egy ilyen tag van az exponensben, azaz $i = 1$, a következőképpen adódik a deriválás eredménye grafikusán:

$$\partial_\alpha \boxed{G} \Big|_{\alpha=0} = \begin{array}{c} \text{A} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ b \quad v \end{array} \boxed{S_k}$$

Ahhoz, hogy több szorzó tag esetén is ki lehessen értékelni a generátor integrál deriváltját, át kell gondolnunk a deriválás folyamatát. Mivel a többi tag nem változik, a szemléletesség kedvéért most csak az exponenciális taggal foglalkozom. Az exponens két szorzó, $i = 2$ esetén a következő alakot ölti:

$$\exp \left[\left(\mathbf{v}^T + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{b}_1^T + \frac{1}{2} \alpha_2 \mathbf{b}_2^T \right) \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \left(\mathbf{v} + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{b}_1 + \frac{1}{2} \alpha_2 \mathbf{b}_2 \right) \right] \quad (\text{II.15})$$

A zárójel felbontása soktagú kifejezést eredményez; ezt kell majd deriválni α_1 és α_2 szerint.

$$\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \exp \left[\mathbf{v}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} + \alpha_1 \mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} + \alpha_2 \mathbf{b}_2^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \alpha_2 \mathbf{b}_2 + \frac{1}{4} \alpha_1^2 \mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}_1 + \frac{1}{4} \alpha_2^2 \mathbf{b}_2^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}_2 \right] \quad (\text{II.16})$$

A fenti kifejezést deriválva α_1 szerint, majd $\alpha_1 = 0$ -ban kiértékelve a következő eredmény adódik:

$$\partial_{\alpha_2} \exp \left[\mathbf{v}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} + \alpha_2 \mathbf{b}_2^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} + \frac{1}{4} \alpha_2^2 \mathbf{b}_2^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}_2 \right] \cdot \left(\mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} + \frac{1}{2} \alpha_2 \mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}_2 \right) \quad (\text{II.17})$$

Az α_1^2 -es tag deriváltja a kiértékelésnél eltűnik, mivel szerepel benne α_1 , és ez az $\alpha_1 = 0$ behelyettesítéssel egy nullával való szorzást eredményez. Elvégzem a deriválást α_2 szerint is, és kiértékelem $\alpha_2 = 0$ -ban.

$$\exp [\mathbf{v}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v}] \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} \cdot \mathbf{b}_2^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v} \right) \quad (\text{II.18})$$

A kapott kifejezést grafikusán ábrázolva az alábbi ábra adódik, melyből megsejthető a több szorzóval rendelkező kifejezések deriváltjának alakja is.

$$\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \boxed{G} \Big|_{\alpha_1=\alpha_2=0} = \left(\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ b_1 \quad b_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ v \quad b_1 \quad v \quad b_2 \end{array} \right) \boxed{S_k}$$

A fentiek alapján az eredmény felépítésének szabályai a grafikus jelölések segítségével a következők:

- minden lehetséges szimmetrizált szorzatnak szerepelnie kell, de egy tenzorhoz kapcsolódó két vektor szabadon felcserélhető, nem számít különböző diagrammnak,
- minden tenzorhoz legalább egy $\mathbf{b}_i$ vektor kapcsolódik,
- a tenzorok szorzatában minden $\mathbf{b}_i$ vektornak pontosan egyszer szerepelnie kell,
- a tenzorok szorzatának összege szorozza az átfedési mátrixot.

A felírt szabályok fényében már különösebb számolás nélkül meg tudjuk adni $i = 3$ esetben a generátor integrál deriváltját.

$$\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \partial_{\alpha_3} \boxed{G} \Big|_{\alpha_i=0 \ \forall i} = \left(\begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \quad \text{A} \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ b_1 \quad v \quad b_2 \quad v \quad b_3 \quad v \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ b_1 \quad b_2 \quad b_3 \quad v \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ b_1 \quad b_3 \quad b_2 \quad v \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ b_2 \quad b_3 \quad b_1 \quad v \end{array} \right) \boxed{S_k}$$

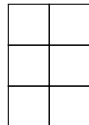
Bár kirajzolódott egyszerű szabályszerűség a megoldás alakját illetően, könnyen belátható, hogy így sem lehetséges manuálisan tetszőlegesen sok szorzó tag esetén megoldani a generátor integrál deriválását. A cél az ismertett szabályrendszer alapján olyan programot konstruálni, amely képes megoldani a generátor integrál deriválását a lehető legkevesebb lépésben. Ahhoz azonban, hogy a programozás szempontjából is megfoghatóvá váljon a feladat, szükséges megkeresni a probléma megfelelő megfogalmazását.

2. Young-diagramok

A Young-diagram vagy Young-tabló egy matematikai ábrázolásmód, melynek segítségével könnyebben tanulmányozhatók a szimmetriacsoportok különböző reprezentációi [14, 15]. Jelen esetben a következő probléma megjelenítése a cél: adott p számú vektor, melyek lehetnek párban egymással vagy a $\mathbf{v}$ vektorral az $\underline{\mathbf{A}}$ tenzor két oldalán. Ha a $\mathbf{v}$ vektor szorozza $\underline{\mathbf{A}}$ -t az egyik oldalról, a másik oldalról pedig bármely tetszőleges $\mathbf{b}_i$ vektor, azt úgy veszi a jelölésrendszer, mintha az adott vektor páratlanul maradna. Ha a $\mathbf{b}_i$ vektorok esetén $i = 1, 2, 3, \dots, p$,

és ezeket a vektorokat i -nek megfelelő szám reprezentálja, akkor logikus ebben a jelölésrendszerben v -t 0-val jelölni. Mivel a vektorok összes lehetséges párosításának megjelenítésével kapható vissza a Penrose-féle jelöléssel felírt eredmény, olyan Young-diagramokra van szükség, melyek "beleférnek" egy $2 \times p$ -s táblába. Ha például az összes b_i vektor a v vektorral van párban, azt egy $1 \times p$ -s Young-táblával ábrázoljuk, ez a $2 \times p$ -s táblónál kisebb, tehát belefér.

Példaként vizsgálom a megoldást a $p = 3$ esetre. Azokra a háromelemű diagramokra van szükség, melyek beírhatók egy 2×3 -as diagramba.



A fenti diagram méretével kompatibilis, háromelemű diagramból csak kettő van, ezek a következők:

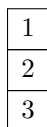


A két diagram megfeleltethető a 3 szám két olyan partíciójának, melyekben csak 1 és 2 szerepel: a baloldali diagram az $(1+1+1)$, a jobboldali a $(2+1)$ esetet reprezentálja. Egy szám partíciói megmutatják, hányféleképpen lehet az adott számot összegként felbontani, egy nemnegatív egész szám bármely lehetséges partícióját meg lehet adni a következő általános alakban:

$$\mathcal{P}(p) = a_1 1 + a_2 2 + a_3 3 + \dots + a_p p, \quad (\text{II.19})$$

ahol a_j a j szám együtthatója, azaz megadja, az adott szám hányszor szerepel az összegben. Ismert, hogy a Young diagrammok megfeleltethetők a permutációs csoport irreducibilis ábrázolásainak, továbbá, hogy egy csoport irreducibilis reprezentációinak száma megegyezik a konjugációs osztályok számával, így egy Young diagramm egyértelműen megfeleltethető egy konjugációs osztálynak is. A konjugációs osztályok a csoport azon elemeit foglalják magukba, melyek egymás konjugáltjai, tehát, ha G egy csoport, létezik olyan $g \in G$ elem, amely $a, b \in G$ elemekre $a = gb g^{-1}$. Ekkor a és b egy konjugációs osztályba tartozik.

Beírom az 1, 2, 3 számmal reprezentált b_1, b_2, b_3 vektorokat a két konjugációs csoportnak megfelelő keretbe. Mivel az $\underline{\mathbf{A}}$ tenzor szimmetrizált, nem különböztetem meg egymástól azokat a felírásokat, ahol ugyanazok a vektorok vannak párban egymással, csak más sorrendben. Az $(1+1+1)$ partíciónak megfelelő, kitöltött Young-tábló:



Ezt a diagramot csak egyféleképpen lehet kitölteni, az $\underline{\mathbf{A}}$ tenzor tulajdonságaiból adódóan, ugyanis a tenzorok szorzata felcserélhető, hiába cserélnék helyet a fenti diagramban a számok, ugyanazt az eredményt írnák le. A $(2+1)$ partíciónak megfelelő ábrát már háromféleképpen lehet kitölteni, hiszen az 1, a 2 és a 3 számmal reprezentált vektorok közül mindegyik maradhat páratlanul.

1	2
3	

2	3
1	

1	3
2	

A még kitöltetlen diagramok a konjugációs csoportok, azt pedig, hogy ezeket hányféleképpen lehet kitölteni, a konjugációs csoport mérete adja meg, amely a következő képlet alapján kiszámolható:

$$|c| = \frac{p!}{\prod_j (j)^{a_j} (a_j!)} \quad (\text{II.20})$$

ahol c a konjugációs csoport, $|c|$ annak mérete, p az együtthatók száma, ennek a partíciói adódnak a konjugációs csoportok képzésekor, a_j a (II.19) partíciós képlet szerinti j -edik elem együtthatója, $j \in \mathbb{N}$.

Sikerült tehát a generátor integrál deriválásának problémáját olyannyira leegyszerűsíteni, hogy elvben innen már algoritmizálható a megoldás. A Young-tablókat bevonó metódus programozása, számítástechnikai megvalósítása a következő probléma, amelynek megoldásával automatizálhatjuk az ECG integrálok megoldását.

III. GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁS

A. A program felépítése

A program, mely a generátor integrál deriválását a partíciós elv alapján való megoldására épül, a Fortran programozási nyelv Fortran 90 verziójában íródott. A bevitt adat, mely alapján a program dolgozik a preexponenciális szorzók száma, ennek a számnak a partíciói alapján megadja, hányféle és milyen lehetséges párosítások léteznek a $\mathbf{v}$ és $\mathbf{b}_i$ vektorok között. Ez egyértelműen megfeleltethető az integrálkifejezések algebrai alakjával. A művelet során először allokalja a program a megfelelő tárhelyet, majd előállítja a lehetséges partíciókat. Az összes partícióból kiválogatja azokat, melyekben csak az 1 és 2 számok együtthatója nem nulla, és ezek alapján kitölti a maximum $2 \times n$ -es Young-tablókat az összes lehetséges módon.

A program főbb részei a következők:

input: A $\mathbf{b}$ vektorok (II.6)-es egyenletben

Allokáció: A program meghatározza a partíciók és Young-tablók tárolásához szükséges tömbök méretét, majd allokalja azt

Partíciók meghatározása: Kiszámítjuk és kiíratjuk az összes lehetséges partíciót

Young tablók felépítése: A program felépíti és kiírja az algebrai kifejezésekhez tartozó Young-tablókat

Az algebrai kifejezések meghatározása: A Young-tablókat a program algebrai kifejezésekké alakítja és kiírja (fejlesztés alatt)

Kód generálása: Az algebrai kifejezésekből egy Fortran szubrutint állít elő a program (fejlesztés alatt)

1. Allokáció

A program által előállított partíciók számára először biztosítanunk kell a megfelelő tárhelyet, ezután lehetséges kiszámítani és kiírni őket. Mivel ekkor még nem tudjuk, pontosan hány partíciót fogunk előállítani, és az ezeknek megfelelő tablóba hányféleképpen tudjuk beírni a vektorokat reprezentáló számokat, tennünk kell egy becslést, nagyjából milyen eredményre számíthatunk. A partíciók maximális számának megbecslésére a következő egyenlet, az úgynevezett Hardy–Ramanujan aszimptotikus formula nyújt megoldást [16–19]:

$$p(n \rightarrow \infty) \approx \frac{1}{4n\sqrt{3}} \exp \left[\pi \sqrt{\frac{2n}{3}} \right], \quad (\text{III.1})$$

ahol p azon lehetséges partíciók száma, melyek csak 1 és 2 számokból állnak, n a preexponenciális szorzók száma, melynek partícióit a program majd megadja. Az eredmény nem egész szám a legtöbb esetben, így annak felső egész részét véve kapható egy felső becslést a partíciók számára. Tehát, ha ennyi partíciónak megfelelő tárhelyet foglalunk le az eredmény számára, az biztosan elegendő lesz. A 3 szám példáján bemutatom, valóban jó közelítést ad-e a (III.1) közelítés! A (III.1) egyenletbe behelyettesítve az $n = 3$ -at adódik az alábbi kifejezés.

$$p(3) \approx \frac{1}{4 \cdot 3\sqrt{3}} \exp \left[\pi \sqrt{\frac{2 \cdot 3}{3}} \right] \quad (\text{III.2})$$

A behelyettesítés elvégzése után a következő eredmény adódik: $p(3) \approx 4,09051199$

Ha ennek a számnak vesszük a felső egész részét, az eredmény: $\lfloor p(3) \rfloor = 5$

A 3 számnak összesen három partíciója van. Ez az eredmény tehát felső becslést ad a partíciók, avagy a mátrix sorainak számára, a sorok maximális hossza (az oszlopok száma) $(n + 1)$, mivel az első szám azt jelöli, hány tagú az adott partíció. Belátható, hogy a formula minden esetben felső becslést ad [16].

2. Partíció

Az allokáció után már felépíthetők a megadott p számú preexponenciális tényezőknek megfelelő partíciók, ezek összessége a korábban leírtak szerint mátrixként kezelhető. A partíciókat a (II.19) egyenletnek megfelelő alakba érdemes felírni, ebből könnyebben kiválaszthatók azok a partíciók, melyekben csak az 1 és 2 számok együtthatója nem nulla, valamint a későbbiekben az együtthatókkal felírható a (II.20) képlet segítségével, hányféleképpen írhatók be a számok a megfelelő Young-tablóba. Erre az az egyik lehetséges megoldás, hogy a mátrix minden oszlopa egy adott számot képvisel, mely p összegalakra való felbontásában szerepel, és a mátrixba csak a megfelelő számok koefficiensei kerülnek be. Tehát ismét a 3 szám egyik partícióját példaként használva, ha az $(1 + 2)$ partíció leírása a cél, akkor az 1 és 2 számok együtthatója egyaránt egy lesz, minden más elem nulla. A 3 adott partíciójára vonatkozó mátrix sor a következőképpen néz ki: $(1, 1, 0)$. A koefficienseket használjuk fel arra, hogy kiválasszuk a csak 1 és 2 számokból álló partíciókat: csak azokból a partíciókból építjük fel a Young-diagramot, amelyekben az 1 és 2 számokon kívül minden szám együtthatója 0.

3. Young-tablók

A Young-tablók felépítéséhez már csak a kiválogatott partíciókat használja a program. Az első tábló annak a partíciónak felel meg, amelyik csak 1-eseket tartalmaz, majd sorra következnek azok a partíciók, melyekben a 2 együttthatója egyre nagyobb. Mindegyik partícióhoz tartozó Young-tablót kitöltjük minden lehetséges módon, tekintettel arra, hogy ugyanazok a párosítások más sorrendben felírva ne szerepeljenek. A különböző partíciók koefficiensekkel való felírása után szerepelnek a megfelelő kitöltött Young-tablók, mindegyik számozva. Minden partíció Young-tablóit külön számozzuk, így megállapítható, hogy a különböző típusú szorzatokból hányféle fordul elő, és melyek ezek. A 3 partíciói közül az $(1 + 2)$ felbontáshoz például három különböző felírás tartozik.

A C Függelékben található minta output a $p = 4$ esetre vonatkozik, ezen látható, hogyan adja meg a program előbb a partíciókat, majd ezek alapján felépíti és az összes lehetséges módon kitölti a Young-tablókat.

IV. ATOMI-MOLEKULÁRIS ALKALMAZÁSOK

A. Alapfogalmak, a művelet bemutatása az átfedési mátrix példáján

Számításaink során többször találkozunk bonyolult problémákkal, melyeket papíron ceruzával már nem, vagy csak igen nehezen, sok idő alatt lehetséges megoldani. Ilyen kifejezésekbe ütközhetünk már az átfedési mátrixra, a nem-relativisztikus kinetikus energiára és a potenciális energiára vonatkozó számításaink során. Ezek a következő alakokat öltik, fentről lefele sorrendben az átfedési mátrixot, a kinetikus és a potenciális energiához szükséges integrálokat vezetem be:

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle, \quad (\text{IV.1})$$

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \nabla^2 | \phi_\nu \rangle, \quad (\text{IV.2})$$

$$\mathbf{V}_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_\nu \rangle, \quad (\text{IV.3})$$

ahol a kinetikus energia mátrixelemének kiszámításához alkalmazott operátor $\nabla^2 = \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$.

A számítás bonyolultsága a ϕ_μ, ϕ_ν ECG (expliciten korrelált Gauss) függvények alakjától függ. Ezen függvény legegyszerűbb alakja a következő:

$$\phi_\mu = \exp \left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} \right] \quad (\text{IV.4})$$

A fenti függvény különböző szorzókkal egészíthető ki, ezzel komplikáltabbá válik az (IV.1), (IV.2), (IV.40) műveletek elvégzése, emellett figyelembe lehet venni az $\mathbf{r}$ pozíciótól való eltolódást (shift, $\mathbf{s}_\mu$) az exponens megváltoztatásával a következő módon:

$$\phi_\mu = \exp \left[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)^T \underline{\mathbf{A}}_\mu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu) \right] \quad (\text{IV.5})$$

Ezt nevezzük úszó (floating) ECG függvénynek, a továbbiakban fECG néven utalunk rá. A probléma mélyebb megértése valamint az automatizálás szükségességének belátása érdekében elővezetek néhány elemi, majd bonyolultabb példákat is. A legegyszerűbb esettel kezdve kiszámolom a ϕ_μ, ϕ_ν átfedési mátrixát, ahol $\phi_\mu = \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}]$ és $\phi_\nu = \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}]$. A (IV.1) egyenletbe behelyettesítve, azt kifejtve a következő kifejezés adódik:

$$\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}] \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] . \quad (\text{IV.6})$$

A két exponenciális tagot összevonva az exponensek összeadódnak, kiemelhető az $\underline{\mathbf{A}}_\mu$ és $\underline{\mathbf{A}}_\nu$ mátrixok összege elé a $-\mathbf{r}^T$, mögé az $\mathbf{r}$ vektor. A mátrixok összegét az egyszerűség kedvéért egy tagba vonom össze.

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}] \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] &= \\ \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} - \mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] &= \\ \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T (\underline{\mathbf{A}}_\mu + \underline{\mathbf{A}}_\nu) \mathbf{r}] &= \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

A következő feladat elvégezni a kapott kifejezésen az integrálást, ehhez az alábbi integrálási szabályt használom fel:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{x} \exp[-\mathbf{x}^T \mathbf{M} \mathbf{x} + \mathbf{y}^T \mathbf{x}] = \pi^{n/2} |\mathbf{M}|^{-1/2} \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \quad (\text{IV.8})$$

Ennek bizonyítása megtalálható a függelékben. A fenti szabályt alkalmazva a (IV.7) egyenletre látható, hogy ebben az $\mathbf{y}^T$ -nak megfeleltethető tag 0, így az eredmény a következő:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \exp[0] \\ &= \underline{\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2}} \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

Ha ennél az alapesetnél egy kicsivel bonyolultabb a megoldandó feladat, kirajzolódik, miben rejlik a számítás nehézsége. Az átfedési mátrix kiszámolását most megmutatom változatlan ϕ_μ -re, de ezúttal ϕ_ν -t egy $\mathbf{r}_1^2$ tag szorozza: $\phi_\nu = \mathbf{r}_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}]$. $\mathbf{r}_1$ itt a teljes $\mathbf{r}$ vektor egyes elemét jelöli, és a következőképpen állítható elő:

$$\mathbf{r}_1 = \sum_{i=1}^3 \mathbf{r}^T \mathbf{e}_{1i} \quad (\text{IV.10})$$

Ebben a kifejezésben $\mathbf{e}_{1i}$ egy egységvektor, melynek az $1i$ -edik eleme 1, az összes többi eleme pedig 0, i a Descartes-index, 1 a részecskére vonatkozó index. Behelyettesítem az átfedési mátrixba a megadott ECG egyen-

leteket. Itt is elvégezhető az exponensek összevonása:

$$\begin{aligned}\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle &= \int d\mathbf{r} \, r_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}] \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] \\ &= \int d\mathbf{r} \, r_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] .\end{aligned}\quad (\text{IV.11})$$

Most az egyenlet (II.12) szabály szerinti integrálása a következő lépés, azonban ez mechanikusan nem végezhető el, mivel nem a számunkra előnyös formát ölti az egyenlet. Valamilyen módon át kell alakítani a kifejezést úgy, hogy felismerhető legyen benne a (II.12) formula. Praktikusan szemlélve a problémát, azt kell elérni, hogy a szorzó tag az exponensbe kerüljön, ekvivalens átalakítást végezve. Mivel csak akkor lehetséges alkalmazni az integrálási szabályt, ha a teljes $\mathbf{r}$ vektor szerepel, először ki kell fejezni az r_1^2 -et a (IV.10) egyenlet segítségével. Így a kapott kifejezésben már megjelenik a teljes $\mathbf{r}$ vektor, ezt az egységvektorok szorozzák.

$$r_1^2 = \sum_{i=1}^3 \mathbf{r}^T \mathbf{e}_{1i} \mathbf{r}^T \mathbf{e}_{1i} \quad (\text{IV.12})$$

Most a szorzó tagot ebben a formában be kell vinni az exponensbe. Ha például hozzáadom, a következő megoldásra váró probléma, hogy hogyan érjem el, hogy a függvény lényegében továbbra is változatlan maradjon. Az a művelet, amely segítségével ez megvalósítható a deriválás. Ebben az esetben viszont be kell iktatni bizonyos faktorokat, melyek szerint deriválva a művelet során csak a megfelelő tagokat adja vissza az egyenlet. Ezeket a faktorokat nullával egyenlővé téve nem változott meg az egyenlet tartalmilag, az alakja azonban így már sokkal előnyösebb a további számítások szempontjából.

$$\int d\mathbf{r} \, r_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] = \int d\mathbf{r} \, \partial_\alpha \partial_\beta \exp\left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 (\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i}) \mathbf{r}\right] \Big|_{\alpha, \beta=0} \quad (\text{IV.13})$$

Ha most a fenti deriválást elvégzem, és az α -t és a β -t egyenlővé teszem nullával, az látható, hogy valóban az eredeti kifejezést sikerült visszanyerni:

$$\begin{aligned}& \int d\mathbf{r} \, \partial_\alpha \partial_\beta \exp\left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 (\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i}) \mathbf{r}\right] \Big|_{\alpha, \beta=0} \\ &= \int d\mathbf{r} \, \partial_\alpha \partial_\beta \exp\left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 (\alpha \mathbf{e}_{1i} \mathbf{r} + \beta \mathbf{e}_{1i} \mathbf{r})\right] \Big|_{\alpha, \beta=0} \\ &= \int d\mathbf{r} \, \partial_\alpha \sum_{i=1}^3 (\mathbf{e}_{1i} \mathbf{r}) \exp\left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 \alpha \mathbf{e}_{1i} \mathbf{r}\right] \Big|_{\alpha=0} \\ &= \int d\mathbf{r} \, \sum_{i=1}^3 \underbrace{(\mathbf{e}_{1i} \mathbf{r}) (\mathbf{e}_{1i} \mathbf{r})}_{r_1^2} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] .\end{aligned}\quad (\text{IV.14})$$

A deriválás és az integrálás műveletét megcserélve már elvégezhető utóbbi műveletet a (II.12) integrálási szabály

szerint:

$$\begin{aligned} & \prod_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} \partial_\alpha \partial_\beta \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + (\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i}) \mathbf{r}]|_{\alpha, \beta=0} \\ &= \partial_\alpha \partial_\beta \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \prod_{i=1}^3 \exp\left[\frac{1}{4}(\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}(\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i})\right]|_{\alpha, \beta=0}. \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

Mivel az exponenciális tényezők szorzatában a kitevők összeadódnak, az exponensbe írt szumma az exponenciális tényező elé írt produktummal kiváltható. Az integrálás elvégezéssel az α -tól és β -tól független tagok kihozhatók a parciális deriválás elé, hiszen ezeket a művelet változatlanul hagyná. Deriválok először α szerint, majd elvégzem az $\alpha = 0$ behelyettesítést, ezzel eltüntetve az α -tól nem független tagokat.

$$\begin{aligned} & \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \partial_\alpha \partial_\beta \exp\left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{4}(\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}(\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i})\right]|_{\alpha, \beta=0} = \\ &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \partial_\beta \exp\left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{4}(\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}(\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i})\right] \\ & \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\alpha}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1i} + \frac{\beta}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1i}\right)|_{\alpha, \beta=0} \\ &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \partial_\beta \exp\left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{4}(\beta \mathbf{e}_{1j})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}(\beta \mathbf{e}_{1j})\right] \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\beta}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1i}\right)|_{\beta=0} \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

A deriválást elvégezve a β faktor szerint is, a $\beta = 0$ behelyettesítés után a következő eredmény adódik.

$$\begin{aligned} &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \exp\left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{4}(\beta \mathbf{e}_{1j})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}(\beta \mathbf{e}_{1j})\right] \\ & \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1j} + \frac{\beta^2}{4} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1j} \mathbf{e}_{1j}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1j}\right)|_{\beta=0} \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

$$\begin{aligned} &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \exp[0] \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1j}\right) \\ &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{e}_{1j}\right) \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

Fontos kiemelni, hogy az elméleti háttér tárgyalásából várt alaktól a fenti megoldások eltérnek. A várt megoldás alakja a (IV.11) integrál esetében:

$$\left(\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{b}_1 \quad \text{b}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{v} \quad \text{b}_1 \quad \text{v} \quad \text{b}_2 \end{array} \right) \boxed{S_k}$$

A kapott megoldásban azonban nem látható vegyes tag. Ennek nem az az oka, hogy a felállított modell erre az esetre nem működik, hanem egyszerűen az, hogy a példában nincs az $\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}$ -hoz hozzáadott vektor ($\mathbf{v} = 0$), így a vegyes tagban ez egy nullával való szorzást eredményez, és a megoldásban nincs feltüntetve.

Ezzel megkaptam a példa megoldását. Könnyen belátható: minél több szorzó minél magasabb hatványon fordul

elő az ECG egyenletben, annál több egymásba ágyazott deriválást kell elvégezni, és ezek egyre bonyolultabb eredményeket adnak. Ha például a ϕ_μ és a ϕ_ν függvény előtt is megjelenik egy $\mathbf{r}_1^2$ szorzó, akkor a két függvényt összeszorozva már egy $\mathbf{r}_1^4$ tagot kell felbontani, ami az átalakítás miatt négy deriválást von maga után. Ebben az esetben ϕ_μ és ϕ_ν a következő alakban jelenik meg:

$$\phi_\mu = \mathbf{r}_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}]$$

$$\phi_\nu = \mathbf{r}_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}]$$

A két bázisfüggvény skaláris szorzatának kiszámolása a korábbi példákhoz hasonlóan történik, így a megoldás menete a következő:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \mathbf{r}_1^2 \mathbf{r}_1^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= \int d\mathbf{r} \partial_\alpha \partial_\beta \partial_\gamma \partial_\delta \exp \left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i} + \gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j}) \mathbf{r}^T \right] \Big|_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=0} \end{aligned}$$

Elvégezzük az integrálást az (II.12) integrálási szabály alapján, majd deriválunk először α , majd sorban az összes többi változó szerint is.

$$\begin{aligned} &\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-3/2} \partial_\alpha \partial_\beta \partial_\gamma \partial_\delta \exp \left[\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{4} (\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i} + \gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} (\alpha \mathbf{e}_{1i} + \beta \mathbf{e}_{1i} + \gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j}) \right] \Big|_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=0} \\ &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-3/2} \partial_\beta \partial_\gamma \partial_\delta \exp \left[\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{4} (\beta \mathbf{e}_{1i} + \gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} (\beta \mathbf{e}_{1i} + \gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j}) \right] \\ &\quad \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\beta}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1i} + \frac{\gamma}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1j} + \frac{\delta}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1j} \right) \Big|_{\beta, \gamma, \delta=0} \\ &= \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-3/2} \partial_\gamma \partial_\delta \exp \left[\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{4} (\gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j})^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} (\gamma \mathbf{e}_{1j} + \delta \mathbf{e}_{1j}) \right] \\ &\quad \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\left(\frac{\gamma}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1j} + \frac{\delta}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1j} \right) \left(\frac{\gamma}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1j} + \frac{\delta}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1j} \right) + \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_{1i}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{1i} \right) \right) \Big|_{\gamma, \delta=0} \\ &\dots \end{aligned} \tag{IV.19}$$

A harmadik változó szerinti deriválás már jelent némi kihívást, ha fejben vagy papíron szeretnénk végiggondolni. Mivel leírni ugyancsak körülményes, ettől most eltekintek. Érdekes megnézni azonban azt a példát is, melyben szerepel a részecskék közti $\mathbf{r}$ távolságtól való $\mathbf{s}$ eltolódás.

$$\phi_\mu = \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)^T \underline{\mathbf{A}}_\mu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)] \tag{IV.20}$$

$$\phi_\nu = \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu)^T \underline{\mathbf{A}}_\nu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu)] \tag{IV.21}$$

Az exponenciális tag előtt most is szerepel $\mathbf{r}$ -től függő szorzó, ezúttal egy általános alakban, $\mathbf{b}$ egy tetszőle-

ges vektor: $\mathbf{b}^T \mathbf{r}$. A két bázisfüggvény skaláris szorzatát kiírva összevonom az exponenseket, majd felbontom a zárójelet.

$$\begin{aligned}
\mathbf{b}^T \mathbf{r} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle &= \int d\mathbf{r} \mathbf{b}^T \mathbf{r} \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)^T \underline{\mathbf{A}}_\mu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)] \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu)^T \underline{\mathbf{A}}_\nu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu)] \\
&= \int d\mathbf{r} \mathbf{b}^T \mathbf{r} \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu)^T \underline{\mathbf{A}}_\mu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu) - (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu)^T \underline{\mathbf{A}}_\nu (\mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu)] \\
&= \int d\mathbf{r} \mathbf{b}^T \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} + \mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{s}_\mu + \mathbf{s}_\mu^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} - \mathbf{s}_\mu^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{s}_\mu - \mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} + \mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{s}_\nu + \mathbf{s}_\nu^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} - \mathbf{s}_\nu^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{s}_\nu] \\
&= \int d\mathbf{r} \mathbf{b}^T \mathbf{r} \exp \left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2 \underbrace{(\mathbf{s}_\mu^T \underline{\mathbf{A}}_\mu + \mathbf{s}_\nu^T \underline{\mathbf{A}}_\nu)}_{\mathbf{v}^T} \mathbf{r} \right] \exp \left[\underbrace{-\mathbf{s}_\mu^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{s}_\mu - \mathbf{s}_\nu^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{s}_\nu}_{-\eta} \right] \quad (\text{IV.22})
\end{aligned}$$

Az exponensekben felbontva a zárójelet összevonhatók bizonyos kifejezések, mivel nem függenek $\mathbf{r}$ -től, így a műveletek során változatlanul maradnak. Azok a tagok, amelyekben az $\underline{\mathbf{A}}_\mu$ vagy az $\underline{\mathbf{A}}_\nu$ szorzói felcserélve szerepelnek összevonhatók a tenzor szimmetrikussága miatt. A következő lépés már ismerős a korábbi példákából, a preexponenciális szorzó hozzáadódik az exponenshez. Annyi változást azonban tapasztalunk, hogy két $\mathbf{r}$ -függő tag összege szerepel az exponensben, így a $2\mathbf{v}^T \mathbf{r}$ tagot egészítjük ki a $\mathbf{b}^T \mathbf{r}$ szorzóval.

$$\exp[-\eta] \int d\mathbf{r} \mathbf{b}^T \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\mathbf{v}^T \mathbf{r}] = \exp[-\eta] \int d\mathbf{r} \partial_\alpha \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\left(\mathbf{v}^T + \frac{\alpha}{2} \mathbf{b}^T\right) \mathbf{r}]|_{\alpha=0} \quad (\text{IV.23})$$

Előbb az integrálás, majd a deriválás műveletét elvégezve a korábbiakhoz hasonló eredmény adódik.

$$\begin{aligned}
&\exp[-\eta] \int d\mathbf{r} \partial_\alpha \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + 2\left(\mathbf{v}^T + \frac{\alpha}{2} \mathbf{b}^T\right) \mathbf{r}]|_{\alpha=0} \\
&= \exp[-\eta] \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \partial_\alpha \exp\left[\left(\mathbf{v}^T + \frac{\alpha}{2} \mathbf{b}^T\right) \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \left(\mathbf{v} + \frac{\alpha}{2} \mathbf{b}\right)\right]|_{\alpha=0} \\
&= \underbrace{\exp[-\eta] \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \exp[\mathbf{v}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v}]}_{S_{\mu\nu}} \cdot (\mathbf{v}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}) = \underline{S}_{\mu\nu} \cdot (\mathbf{v}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{b}) \quad (\text{IV.24})
\end{aligned}$$

A fenti levezetés a megoldási mechanizmus szempontjából tanulságos, a későbbi példák megoldásának ez szolgáltat alapot. Az eredményben felfedezhető a két bázisfüggvény átfedési mátrixa, a kapott eredmény a várakozásainknak megfelelő. Egyéb mátrixelemek kiszámításakor ehhez hasonló alakban adódik a megoldás, általában felfedezhető bennük az átfedési mátrix is.

B. Kinetikus energia

A kinetikus energia a rendszerben lévő részecskék mozgási energiáját fejezi ki. A kinetikus energia operátor bázisfüggvényekkel vett mátrixeleme kiszámítható a dolgozatomban bemutatott számolási mechanizmus automatizálásával, azonban előbb el kell érni, hogy a megfelelő alakban jelenjen meg. A nem-relativisztikus kinetikus energiához szükséges mátrixelem:

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \Delta | \phi_\nu \rangle \quad (\text{IV.25})$$

A skaláris szorzatba beillesztett operátor a Laplace operátor, ami a Nabla operátor (∇) négyzetének felel meg. Ezt behelyettesítve átalakíthatjuk a kifejezést, hogy a számolás szempontjából könnyebben kezelhető legyen.

$$\langle \phi_\mu | \nabla^2 | \phi_\nu \rangle = \langle \phi_\mu | \nabla \nabla | \phi_\nu \rangle = -\langle \nabla \phi_\mu | \nabla \phi_\nu \rangle \quad (\text{IV.26})$$

Az egyik Nabla operátor kihozható a ϕ_μ függvény elé, ez negatív előjelet eredményez, viszont ebben az esetben csak egyszer kell deriválni a Descartes-koordináták szerint mindkét függvényt. Ebben a részben előbb egy egyszerűbb eseten mutatom be a megoldás menetét, majd általánosítom a műveletsort, hogy bemutassam az automatizálhatóságát. Ennek megfelelően előbb a már korábban az átfedési mátrixhoz is használt egyszerű bázisfüggvényeket alkalmazom:

$$\langle \phi_\mu | = \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}] \quad (\text{IV.27})$$

$$| \phi_\nu \rangle = \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] . \quad (\text{IV.28})$$

Ezeket a függvényeket első lépésben deriválni kell, majd a derivált függvények szorzatát integráljuk. Ahhoz, hogy ezt megtehessek, ismernünk kell az exponens deriváltját, mely a következő módon adódik:

$$\begin{aligned} -\partial_k(\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}} \mathbf{r}) &= -\sum_{i,j} \partial_k(\mathbf{r}_i \underline{\mathbf{A}}_{ij} \mathbf{r}_j) \\ &= -\sum_j \underline{\mathbf{A}}_{kj} \mathbf{r}_j - \sum_i \mathbf{r}_i \underline{\mathbf{A}}_{ik} \\ &= -2 \sum_i \underline{\mathbf{A}}_{ki} \mathbf{r}_i \\ &= -2[\underline{\mathbf{A}} \mathbf{r}]_k . \end{aligned} \quad (\text{IV.29})$$

Mivel az $\mathbf{r}$ egy-egy komponense kétoldaltól szorozza az $\underline{\mathbf{A}}$ mátrixot, az $\mathbf{r}_i$ és az $\mathbf{r}_j$ szerint is deriválhatunk, ekkor a megfelelő komponens indexét tesszük k -val egyenlővé. A kapott különbséget összevonva előáll a Descartes-koordináták szerinti derivált általános alakja. A kapott eredmény kifejezhető a megfelelő egységvektorral való szorzással is, ezt beírva a bázisfüggvények deriváltjába a következőt kapjuk:

$$\partial_i \phi_\mu = -2[\underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}]_i \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}] = \sum_{i=1}^3 (-2) \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}] \quad (\text{IV.30})$$

$$\partial_i \phi_\nu = \sum_{i=1}^3 (-2) [\underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}]_i \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] = -2 \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] . \quad (\text{IV.31})$$

A következő lépés a függvények deriváltjának összeszorozása, majd az integrálás elvégzése. A korábban látott eredmények felhasználásával az alábbi alakba írható fel az integrál a (IV.30) és (IV.31) eredményeket behelyet-

tesítve:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= -\langle \nabla \phi_\mu | \nabla \phi_\nu \rangle = \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} (-4) \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= -4 \partial_\alpha \partial_\beta \int d\mathbf{r} \exp \left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 (\alpha \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu + \beta \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu) \mathbf{r} \right] \Big|_{\alpha, \beta=0} . \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

A szorzókat felvittem az exponensbe, a deriválás és az integrálás műveletét megcseréltem. A következő lépés az integrál kiértékelése a már megszokott módon.

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= -4 \partial_\alpha \partial_\beta \int d\mathbf{r} \exp \left[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 (\alpha \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu + \beta \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu) \mathbf{r} \right] \Big|_{\alpha, \beta=0} \\ &= -4\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}| \partial_\alpha \partial_\beta \exp \left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{4} (\alpha \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu + \beta \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu) \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} (\alpha \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{e}_i + \beta \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{e}_i) \right] \Big|_{\alpha, \beta=0} . \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

Az α és β változók szerinti deriválás után kapott eredmény megfelel annak, amit a Penrose-diagramok alapján fel lehetett volna írni, a szorzó tagban az $\mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu$ és transzponáltja egy-egy vektor, ezeket egyetlen jelzéssel is lehetne helyettesíteni.

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= -4\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}| \partial_\beta \exp \left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{4} (\beta \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\nu) \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} (\beta \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{e}_i) \right] \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\beta}{2} \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{e}_i \right) \Big|_{\beta=0} \\ &= -4\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}| \exp[0] \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{e}_i \right) \\ &= -4\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1}| \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_i^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{e}_i \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

Az eredményben, ugyan nincs kiemelve, a zárójeles rész előtti tagok kiadják a használt bázisfüggvények átfedési mátrixát.

Az integrálást automatizáló algoritmus általánosan használható ECG bázisok integrálására. Az egyik első felhasználás nem-relativisztikus mátrixelemek kiszámítása, bemutatható egy általános alakban felírt ECG bázissal, miként alkalmazható a módszer tetszőleges számú preexponenciális tényezőre. Az alábbi példa egy speciális esetre vonatkozik, amely ugyan még nem a legáltalánosabb integrál típus (II.5), azonban kézzel történő kiértékelése már körülményes lenne. A felhasznált függvények a következők:

$$\begin{aligned} \phi_\mu &= \mathbf{r}_1^{2n_\mu} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}], \\ \phi_\nu &= \mathbf{r}_1^{2n_\nu} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

Ahol n_μ, n_ν tetszőleges egész szám, $\mathbf{r}_1$ pedig az $\mathbf{r}$ egyes részecskére vonatkozó komponenseinek összessége. Ilyen típusú bázisfüggvényeket kétatomos molekulákra vonatkozó Born–Oppenheimer közelítés nélküli számításokban alkalmaznak [4]. A kinetikus energia mátrixelemeihez az első lépés ezeknek a bázisoknak a deriválása, melyet a (IV.29) alapján tehetünk meg. A következő kifejezésben szummázok a részecskék számára (N) valamint a

Descartes-koordinátákra (a) .

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \langle \phi_\mu | \nabla^2 | \phi_\nu \rangle = - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \langle \nabla_{ia} \phi_\mu | \nabla_{ia} \phi_\nu \rangle \\ &= - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \ (\partial_{ia} \phi_\mu) \ (\partial_{ia} \phi_\nu) \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

A függvények deriváltja a fentiek alapján:

$$T_{\mu\nu} = - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \ \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] (2n_\mu \mathbf{r}_1^{2(n_\mu-1)} r_{1a} - 2\mathbf{r}_1^{2n_\mu} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}) (2n_\nu \mathbf{r}_1^{2(n_\nu-1)} r_{1a} - 2\mathbf{r}_1^{2n_\nu} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}) \quad (\text{IV.37})$$

A zárójelben szereplő tényezők összeszorzásával négytagú összeg adódik az alábbiak szerint

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= -4 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \left(n_{\mu\nu} \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu}-2)} r_{1a}^2 - n_\mu \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu}-1)} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu}-1)} n_\nu e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} r_{1a} + \mathbf{r}_1^{2n_{\mu\nu}} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} \right) \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] , \end{aligned} \quad (\text{IV.38})$$

ahol $n_{\mu\nu} = n_\mu + n_\nu$ a kifejezés egyszerűsítése végett. A zárójel felbontásával négy különálló integrál kiértékelése adja az eredményt, melyekről már könnyen belátható, hogy a korábbi példákhoz hasonló megoldási mechanizmus érvényes rájuk. Az általános megoldás alapján $\mathbf{r}$ bármely páros hatványára megoldható az integrál a dolgozatban ismertett algoritmus segítségével, hiszen a programnak csupán a preexponenciális tényezők számára van szüksége. A zárójelbontást elvégezve az alábbi négy integrál adódik

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= -4 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \ n_{\mu\nu} \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu}-2)} r_{1a}^2 \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &\quad 4 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \ n_\mu \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu}-1)} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &\quad 4 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \ \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu}-1)} n_\nu e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} r_{1a} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &\quad -4 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \int d\mathbf{r} \ \mathbf{r}_1^{2(n_{\mu\nu})} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r} e_{ia}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (\text{IV.39})$$

A fenti integrálokból kiemelve $\mathbf{r}$ megfelelő hatványát vegyük észre, hogy a kitevőnek megfelelő számú skalár szorzót kell kapnunk, ez lesz az az érték, melyet a program feldolgoz. Ezzel a kinetikus energia integrál mátrix-eleméről bebizonyosodott, hogy automatikusan megoldható.

C. Potenciális energia

A potenciális energia integráljának mátrixeleme a következő alkalmazás, amelyet bemutatok. A mátrixelem kiszámolása a

$$V_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_\nu \rangle \quad (\text{IV.40})$$

képlet szerint történik. Sejtteni lehet, hogy ennek a problémának a megoldása a korábbiaknál valamivel komplikáltabb lesz az $\frac{1}{r_{ij}}$ szorzó miatt. Első példaként a műveletet a korábban is használt

$$\phi_\mu = \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}], \quad (\text{IV.41})$$

$$\phi_\nu = \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}] \quad (\text{IV.42})$$

egyszerű bázisfüggvényeken mutatom be. A (IV.40) egyenletbe behelyettesítve a függvényeket a következő kifejezést kapjuk:

$$V_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_\nu \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{1}{r_{ij}} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}]. \quad (\text{IV.43})$$

Az $\frac{1}{r_{ij}}$ szorzó miatt nem végezhető el a kifejezésen az az átalakítás, amelyet a korábbi levezetések során is használtam, vagyis nem lehet felvinni a szorzót az exponensbe, a teljes $\mathbf{r}$ vektort nem lehet kiemelni a kifejezésből (???). Szükséges tehát átalakítani a szorzót, az egyik kézenfekvő átalakítás a Fourier-transzformáció lehet. Az $\frac{1}{r_{ij}}$ Fourier-transzformáltja a következő alakot ölti:

$$\frac{1}{r_{ij}} = 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}]. \quad (\text{IV.44})$$

Ezt az alkot behelyettesítve az egyenletbe eggyel több integrállal kell ugyan elszámolni, viszont lehetségesé válik a (II.12) integrálási szabály használata. A $\mathbf{k}$ szerinti integrált és a csak $\mathbf{k}$ -tól függő tényezőt ki lehet emelni az $\mathbf{r}$ szerinti integrál elé, majd az exponenciális tényezők összevonásával megkapjuk a már ismerős formát.

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu} &= 4\pi \int d\mathbf{r} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}] \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}] \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}] \end{aligned} \quad (\text{IV.45})$$

A teljes $\mathbf{r}$ vektor kifejezhető az $\underline{\mathbf{M}}_{ij}$ mátrix segítségével, a következőképpen alakul át a kifejezés:

$$i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij} = i\mathbf{k}\underline{\mathbf{M}}_{ij}\mathbf{r}. \quad (\text{IV.46})$$

Ezt behelyettesítve már el lehet végezni az integrálást a (II.12) szabály szerint

$$\begin{aligned}
& 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + i\mathbf{k} \mathbf{r}_{ij}] \\
&= 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + i\mathbf{k} \underline{\mathbf{M}}_{ij} \mathbf{r}] \\
&= 4\pi \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp\left[-\frac{1}{4} \mathbf{k}^T \underline{\mathbf{M}}_{ij} \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}^{-1} \underline{\mathbf{M}}_{ij}^T \mathbf{k}\right].
\end{aligned} \tag{IV.47}$$

Mivel az i imaginárius egység önmagával szorozva -1 -et ad eredményül, az integrálás elvégzésével csak valós tényezők maradnak az exponensben. Az $\mathbf{r}$ szerinti integrálást elvégeztem, a Fourier-transzformációnak köszönhetően nem kellett foglalkozni a deriválással. A következő lépés a $\mathbf{k}$ szerinti integrál elvégzése, ehhez azonban érdemes kicsit másképpen felírni az egyenletet. Az $\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}$ mátrix esetében az aláhúzás az $\mathbf{I}_3$ háromdimenziós egységmátrixszal való direkt szorzatot jelöli, tehát

$$\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} = \mathbf{A}_{\mu\nu} \otimes \mathbf{I}_3 \tag{IV.48}$$

alakban kifejezhető. Az exponensben lévő szorzat tehát ennek behelyettesítésével

$$\mathbf{M}_{ij} \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \otimes \mathbf{I}_3 \mathbf{M}_{ij}^T \tag{IV.49}$$

formában adódik, a többi szorzó tényező leírásától eltekintettem, mivel a művelet elvégzése szempontjából nem lényegesek. Az $\mathbf{M}_{ij}$ mátrix előállítható, mint

$$\mathbf{M}_{ij} = \mathbf{u}_{ij}^T \otimes \mathbf{I}_3, \tag{IV.50}$$

ahol $(\mathbf{u}_{ij})_k = \delta_{ik} - \delta_{jk}$ egy olyan vektor melynek minden eleme 0, kivéve az i -edik, ami 1 és j -edik, ami -1 . Ezt a kifejezést behelyettesítve az $\mathbf{M}_{ij}$ helyére

$$(\mathbf{u}_{ij}^T \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{u}_{ij} \otimes \mathbf{I}_3) \tag{IV.51}$$

kifejezés adódik. A továbbhaladáshoz alkalmazom a

$$(A \otimes B)(C \otimes D) = (AC) \otimes (BD) \tag{IV.52}$$

mátrixszorzásra vonatkozó szabályt. Ennek megfelelően átírva a szorzást

$$(\mathbf{u}_{ij}^T \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{u}_{ij} \otimes \mathbf{I}_3) = (\mathbf{u}_{ij}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{u}_{ij} \otimes \mathbf{I}_3), \tag{IV.53}$$

ahol az $\mathbf{u}_{ij}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1}$ az $\mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1}$ mátrix ik -adik és jk -adik elemének különbsége. Ismételten alkalmazva a (IV.52) szabályt megkapjuk a

$$(\mathbf{u}_{ij}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{u}_{ij} \otimes \mathbf{I}_3) = \mathbf{u}_{ij}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{u}_{ij} \otimes \mathbf{I}_3 \quad (\text{IV.54})$$

kifejezést. Mivel $(\mathbf{u}_{ij})_k = \delta_{ik} - \delta_{jk}$, ha az egyik oldalról $\mathbf{u}_{ij}^T$, másik oldalról $\mathbf{u}_{ij}$ szorozza az $\mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1}$ mátrixot, az eredmény egy szám, melyet jelöljön a . Így az eredmény egy diagonális mátrix, ha

$$\mathbf{u}_{ij}^T \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{u}_{ij} \otimes \mathbf{I}_3 = a \otimes \mathbf{I}_3 . \quad (\text{IV.55})$$

A kapott eredményt behelyettesítem az integrálás egyenletébe, így a

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu} &= 4\pi\pi^{3n/2} |\mathbf{A}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp \left[-\frac{1}{4} \mathbf{k}^T \mathbf{M}_{ij} \mathbf{A}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{M}_{ij}^T \mathbf{k} \right] \\ &= 4\pi\pi^{3n/2} |\mathbf{A}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp \left[-\frac{1}{4} \mathbf{k}^T (a \otimes \mathbf{I}_3) \mathbf{k} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.56})$$

kifejezés adódik. Az exponensben lévő szorzat felírható az alábbi módon

$$\mathbf{k}^T (a \otimes \mathbf{I}_3) \mathbf{k} = a k_x^2 + a k_y^2 + a k_z^2 = a k^2 . \quad (\text{IV.57})$$

Így az integrálba behelyettesítve a

$$V_{\mu\nu} = 4\pi\pi^{3n/2} |\mathbf{A}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp \left[-\frac{1}{4} a k^2 \right] \quad (\text{IV.58})$$

alakot kapjuk. A $\mathbf{k}$ itt háromdimenziós vektor, az integrál kiértékelése szempontjából körülményes kezelni. Át lehet térni azonban gömbi polárkoordinátákra, ennek előnye, hogy csak egy egydimenziós vektor szerepel majd az exponensben, ennek a kifejezésnek az integrálja pedig a függelékben rögzített módon (A) már könnyen kivitelezhető. A gömbi polárkoordinátákra való áttéréshez használjuk a következő definíciókat:

$$\begin{aligned} k_x &= k \sin \theta \cos \varphi , \\ k_y &= k \sin \theta \sin \varphi , \\ k_z &= k \cos \theta , \end{aligned} \quad (\text{IV.59})$$

ahoz k a $\mathbf{k}$ háromdimenziós vektor nagyságának felel meg. A Jacobi determináns felhasználásával az integrál átírható a megfelelő alakra az alábbiak szerint. A Jacobi determináns felírható

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial k} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial k} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial k} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & k \cos \theta \cos \varphi & -k \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & k \cos \theta \sin \varphi & k \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & -k \sin \theta & 0 \end{vmatrix}$$

$$|J| = k^2 \sin \theta \quad (\text{IV.60})$$

alakban. Az integrált ennek megfelelően a

$$\int d^3 \mathbf{k} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty k^2 dk \quad (\text{IV.61})$$

szerint lehet átalakítani. A k szerinti térfogati integrál helyére behelyettesítjük a gömbi polárkoordináták szerinti háromszoros integrált.

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu} &= 4\pi \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp\left[-\frac{1}{4} a k^2\right] \\ &= 4\pi \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} (2\pi)^{-3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{k^2} \exp\left[-\frac{1}{4} a k^2\right] \\ &= \frac{1}{2} \pi^{3n/2} \pi^{-2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty dk \exp\left[-\frac{1}{4} a k^2\right] \end{aligned} \quad (\text{IV.62})$$

A φ és θ szögek szerinti integrálok értéke a megadott intervallumon a következők szerint adódik

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\phi &= 2\pi - 0 = 2\pi, \\ \int_0^\pi \sin \theta d\theta &= -\cos(\pi) - (-\cos(0)) = 1 - (-1) = 2. \end{aligned} \quad (\text{IV.63})$$

Ezeket az értékeket be lehet helyettesíteni az integrálba, így a

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \pi^{3n/2} \pi^{-2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} 4\pi \int_0^\infty dk \exp\left[-\frac{1}{4} a k^2\right] \\ &= 2\pi^{3n/2} \pi^{-1} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int_0^\infty dk \exp\left[-\frac{1}{4} a k^2\right] \end{aligned} \quad (\text{IV.64})$$

kifejezés adódik. Az egydimenziós k szerinti integrál megafható az (A) képlet szerint.

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu} &= 2\pi^{-1} \pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2} \int_0^\infty d\mathbf{k} \exp\left[-\frac{1}{4} a k^2\right] \\ &= 2\pi^{-1} \underbrace{\pi^{3n/2} |\underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu}|^{-1/2}}_{\mathbf{S}_{\mu\nu}} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mathbf{S}_{\mu\nu} a^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{IV.65})$$

A megoldásból kiemelhető az átfedési mátrix, így előáll a fenti eredmény. A következő lépés a potenciális energia felírása általános alakban. Ehhez a

$$\begin{aligned}\phi_\mu &= \mathbf{r}_1^{2n_\mu} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\mu \mathbf{r}], \\ \phi_\nu &= \mathbf{r}_1^{2n_\nu} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_\nu \mathbf{r}]\end{aligned}\tag{IV.66}$$

bázisokat használom, már a kinetikus energia integrálhoz szükséges mátrixelemek kiszámolásakor is előketültek ezek a függvények. Behelyettesítve a potenciális energiához szükséges integrálba adódik

$$V_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} | \phi_\nu \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \mathbf{r}_1^{2(n_\mu+n_\nu)} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}]. \tag{IV.67}$$

Ismét helyettesítem az $\frac{1}{\mathbf{r}_{ij}}$ szorzót a Fourier-transzformáltjával, majd az exponenciális tagokat összevonva kapom a

$$\begin{aligned}V_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \mathbf{r}_1^{2(n_\mu+n_\nu)} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= 4\pi \int d\mathbf{r} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}] \mathbf{r}_1^{2n_{\mu\nu}} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r}] \\ &= 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \mathbf{r}_1^{2n_{\mu\nu}} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}]\end{aligned}\tag{IV.68}$$

egyenletet. Az exponenben szereplő tagból kifejezem a teljes $\mathbf{r}$ vektort a $i\mathbf{k}\mathbf{M}_{ij}\mathbf{r} = i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}$ felírást felhasználva. Ebben a példában több preexponenciális tényező is megjelenik, melyeket hozzá lehet adni az exponenshez, és, hogy ne változzon meg lényegében az α szorzók szerint deriválni kell a kifejezést.

$$\begin{aligned}V_{\mu\nu} &= 4\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \mathbf{r}_1^{2n_{\mu\nu}} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + i\mathbf{k}\mathbf{M}_{ij}\mathbf{r}] \\ &= 4\pi \sum_{i_1=1}^3 \dots \sum_{i_m=1}^3 \dots \sum_{i_{n_{\mu\nu}}=1}^3 \prod_{j=1}^{2n_{\mu\nu}} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} e_{i_m}^T \mathbf{r} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + i\mathbf{k}\mathbf{M}_{ij}\mathbf{r}] \\ &= 4\pi \sum_{i_1=1}^3 \dots \sum_{i_m=1}^3 \dots \sum_{i_{n_{\mu\nu}}=1}^3 \prod_{j=1}^{2n_{\mu\nu}} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{r} \partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_{2n_{\mu\nu}}} \exp[-\mathbf{r}^T \underline{\mathbf{A}}_{\mu\nu} \mathbf{r} + (i\mathbf{k}\mathbf{M}_{ij} + \alpha_j e_{i_m}) \mathbf{r}]\end{aligned}\tag{IV.69}$$

Az $\mathbf{r}$ szerinti integrálás így elvégezhető a (II.12) szabály szerint, a deriválás műveletét ezután a szokásos módon lehet elvégezni. A $\mathbf{k}$ szerinti integrál megoldásához újból gömbi polárkoordinátákat lehet használni, így az eredmény $\int_0^\infty dk f(k^2) \exp[-ak^2]$ alakban adódik, amely analitikusan számolható.

V. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS KITEKINTÉS

Az explicit korrelált Gauss (ECG) függvénycsalád fizikai szempontból fontos integráljai általánosan megoldhatóak olyan átalakítások segítségével, melyek során az összetett integrálási probléma deriválások sorozatává egyszerűsödik. A generátor integrál függvény deriváltjainak kiértékelésével felfedezhetők bizonyos mintázatok, ezeket felismerve grafikus megjelenítések (Penrose-féle jelölésrendszer, [13]) segítségével a probléma megoldása könnyebben átláthatóvá válik. Az ábrák alapján megalkothatók a programozás szempontjából előnyösebb tulajdonságokkal bíró Young-tablók, melyeket a preexponenciális tényezők számának partíciói szerint lehetséges felírni. A deriválás során keletkező szorzó tényezőket egy maximum $2 \times p$ nagyságú Young-tabló különböző kitöltései reprezentálják, ahol p a preexponenciális tényezők száma az integrálandó függvényben, a Fortranban az integrálás automatizálása céljából íródott programnak ez adja a gerincét.

Az absztrakt eredmények alkalmazása jelenleg folyamatban van egy speciális esethez szükséges integrálok automatizált levezetéséhez és implementációjához. A program reményeink szerint lehetővé teszi kétatomos molekulák energiájának Born–Oppenheimer közelítés nélküli kiszámítását a korábbinál hatékonyabb módon [20]. program alkalmazhatóságához olyan számításokra, amelyekben szerepelnek ECG integrálok még szükséges további fejlesztés, mivel a program által megadott output a megoldásban szereplő szorzó tényezőket Young-tablók összességeként adja meg, nem adja meg a teljes szorzó tényezőt. A következő lépés a program fejlesztésében a háromrészesecske rendszerek Dirac-relativisztikus leírásához szükséges integrálrutinok automatizált előállítás, melyhez a dolgozatomban ismertetett automatizálási mechanizmus szintén használható.

Függelék A: Egydimenziós Gauss-integrál kiértékelése

Az olyan többdimenziós Gauss-integrálok megoldásához, melyekkel a dolgozatom is foglalkozik, előbb szükséges megismerni a probléma egyszerűbb egydimenziós megoldását. A következő tétel bizonyításával foglalkozom:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-ax^2] = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{A.1})$$

Bizonyítás: A következő integrálból indulok ki:

$$\begin{aligned} I &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-ax^2] \right)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-ax^2] \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp[-ay^2] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \exp[-a(x^2 + y^2)] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Ez az integrál átkonvertálható polárkoordinátákba, ahol $r^2 = x^2 + y^2$ és $\theta \in [0, 2\pi)$, $r \in [0, \infty)$.

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \exp[-a(x^2 + y^2)] \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr r \exp[-ar^2] \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} dr r \exp[-ar^2] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Legyen az új változó $s = -r^2$, ebből következik, hogy a $dr = -\frac{ds}{2r}$, mivel $\frac{ds}{dr} = -2r$. Ezzel együtt megváltoznak az integrálás határai is, mivel ha $r \rightarrow \infty$, akkor $s \rightarrow -\infty$.

$$2\pi \int_0^{\infty} dr r \exp[-ar^2] = \pi \int_{-\infty}^0 ds \exp[as] = \pi \left[\frac{1}{a} \exp[as] \right]_{-\infty}^0 = \frac{\pi}{a} (1 - 0) = \frac{\pi}{a} \quad (\text{A.4})$$

Ebből következik tehát, hogy ha az eredeti kifejezés integrálása a cél, a fenti megoldásnak éppen a gyökét kapjuk, hiszen az (A.4) eredmény az eredeti integrál négyzetéből kapható meg.

Függelék B: Többdimenziós Gauss-integrál kiértékelése

Az ECG függvény integrálásához egy bizonyos integrálási szabályt alkalmaztam, viszont korábban ennek bevezetésére nem került sor. Az alábbiakban ennek a szabálynak a bizonyítását mutatom be.

Adott a következő Gauss függvény integrálja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{x} \exp[-\mathbf{x}^T \mathbf{M} \mathbf{x} + \mathbf{y}^T \mathbf{x}] = \pi^{n/2} |\mathbf{M}|^{-1/2} \exp \left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y} \right]$$

ahol $\mathbf{x}$ és $\mathbf{y}$ n elemű vektorok, komponenseik valós számok ($\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^n$), $\mathbf{M}$ pedig egy szimmetrikus, pozitív definit mátrix ($\mathbf{M}^T = \mathbf{M}$, $\mathbf{v}^T \mathbf{M} \mathbf{v} > 0, \forall \mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$).

Bizonyítás: Első lépésben eltávolítjuk az $(\mathbf{y}^T \mathbf{x})$ lineáris tagot. Ehhez az exponensben szereplő kifejezést

teljes négyzetté alakítjuk, ezzel az integrál lényegileg nem változik.

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{x} \exp[-\mathbf{x}^T \mathbf{M} \mathbf{x} + \mathbf{y}^T \mathbf{x}] = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{x} \exp\left[-\left(\mathbf{x}^T - \frac{1}{2} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1}\right) \mathbf{M} \left(\mathbf{x} - \frac{1}{2} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right)\right] \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] = \\
& \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{x} \exp\left[-\underbrace{\left(\mathbf{x}^T - \frac{1}{2} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1}\right)}_{\tilde{\mathbf{x}}^T} \mathbf{M} \underbrace{\left(\mathbf{x} - \frac{1}{2} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right)}_{\tilde{\mathbf{x}}}\right] = \\
& \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \tilde{\mathbf{x}} \exp[-\tilde{\mathbf{x}}^T \mathbf{M} \tilde{\mathbf{x}}] \tag{B.1}
\end{aligned}$$

Bevezetjük az $\tilde{\mathbf{x}}$ jelölést az új változóra, amely tartalmazza az $\mathbf{x}$ -től való eltolódást. Az $\mathbf{M}$ valós, szimmetrikus mátrix lévén ortogonális (azaz valós unitér) mátrix segítségével diagonalizálható.

Vezessük be azt az ortogonális $\mathbf{\Lambda}$ mátrixot ($\mathbf{\Lambda}^T = \mathbf{\Lambda}^{-1}$), melynek determinánsa $\det(\mathbf{\Lambda}) = 1$, és használjuk az $\mathbf{M}$ mátrix diagonalizálására. Ezt a következőképpen fejezhetjük ki:

$$(\mathbf{\Lambda} \mathbf{M} \mathbf{\Lambda}^T)_{ij} = m_i \delta_{ij} \tag{B.2}$$

Ebben a kifejezésben m_i az $\mathbf{M}$ mátrix sajátértékeit jelöli. A fenti integrált felírhatjuk a $\mathbf{\Lambda}$ mátrix beszúrásával, hogy ne változzon meg az integrál értéke, kihasználjuk, hogy $\mathbf{I} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{\Lambda}^T$.

$$\begin{aligned}
& \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \tilde{\mathbf{x}} \exp[-\tilde{\mathbf{x}}^T \mathbf{M} \tilde{\mathbf{x}}] = \\
& \exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \tilde{\mathbf{x}} \exp[-\tilde{\mathbf{x}}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{\Lambda}^T \mathbf{M} \mathbf{\Lambda} \mathbf{\Lambda}^T \tilde{\mathbf{x}}] \tag{B.3}
\end{aligned}$$

Az $\mathbf{M}$ mátrixot szorzó ortogonális $\mathbf{\Lambda}$ mátrix és annak determinánsa diagonalizálja, viszont a megmaradt $\mathbf{\Lambda}$ mátrixokkal még el kell számolni. Bevezetünk egy új változót a $\mathbf{\Lambda}$ és a $\tilde{\mathbf{x}}$ összevonásával: $\mathbf{z} = \mathbf{\Lambda} \tilde{\mathbf{x}}$. A változó kicserélésével az integrál a Jacobi-determináns szerint változik ($d\tilde{\mathbf{x}} = \det(\mathbf{J}) d\mathbf{z}$). A Jacobi-determináns 1-et ad eredményül.

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_{ij} &= \frac{\partial \tilde{x}_i}{\partial z_j} = \frac{\partial \sum_k \mathbf{\Lambda}_{ki} z_k}{\partial z_j} = \mathbf{\Lambda}_{ji} \\
\det(\mathbf{J}) &= \det(\mathbf{\Lambda}^T) = 1
\end{aligned}$$

A következő lépésben csupán annyit teszünk, hogy behelyettesítjük az új változót, valamint az $\mathbf{M}$ mátrix diagonalizált alakját.

$$\exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{z} \exp\left[-\sum_{ij}^n z_i m_i \delta_{ij} z_j\right] = \tag{B.4}$$

$$\exp\left[\frac{1}{4} \mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{z} \exp\left[\sum_i m_i z_i^2\right] \tag{B.5}$$

Mivel azonos alapú hatványok szorzatánál, ha ezeket összevonjuk, a kitevőben a korábbi hatványkitevők összege szerepel, felírható úgy is a fenti kifejezés, hogy vesszük az exponenciális tagok produktumát, ahelyett, hogy a kitevőben szummáznánk.

$$\begin{aligned} & \exp\left[\frac{1}{4}\mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1}\mathbf{y}\right] \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{z} \exp\left[\sum_i m_i \mathbf{z}_i^2\right] = \\ & \exp\left[\frac{1}{4}\mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1}\mathbf{y}\right] \prod_i \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{z}_i \exp[-m_i \mathbf{z}_i^2] \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Az egydimenziós integrálok kiszámolhatók a következőképpen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-ax^2] = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{B.7})$$

Ennek felhasználásával a következő eredményt kapjuk kihasználva, hogy a diagonális mátrixelemek produktuma a mátrix determinánsa:

$$\exp\left[\frac{1}{4}\mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1}\mathbf{y}\right] \prod_i \frac{\pi^{1/2}}{m_i^{1/2}} = \exp\left[\frac{1}{4}\mathbf{y}^T \mathbf{M}^{-1}\mathbf{y}\right] \frac{\pi^{n/2}}{\det(\mathbf{M})^{1/2}} \quad (\text{B.8})$$

Ezzel a felhasznált tétel bizonyítása teljes.

Függelék C: Példa output

```
p = 4
number of partitions, containing only 1 and 2: 3
p factorial: 24
estimated number of partitions: 7
number of partitions: 5
  4      1      1      1      1
  3      1      1      2
  2      1      3
  2      2      2
  1      4
  4      0      0      0
  2      1      0      0
  1      0      1      0
  0      2      0      0
  0      0      0      1
                        1
```

1
2
3

4

3	4
1	
2	

1

2	4
1	
3	

2

2	3
1	
4	

3

1	4
2	
3	

4

1	3
2	
4	

5

1	2
3	
4	

6

1	2
3	4

1

1	3
2	4

2

1	4
2	3

3

-
- [1] T. W. Hänsch, Nobel lecture: Passion for precision, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1297 (2006).
 - [2] D. Bailly, E. J. Salumbides, M. Vervloet, and W. Ubachs, Accurate level energies in the $EF\ ^1\Sigma_g^+$, $GK\ ^1\Sigma_g^+$, $H\ ^1\Sigma_g^+$, $B\ ^1\Sigma_u^+$, $C\ ^1\Pi_u$, $B'\ ^1\Sigma_u^+$, $D\ ^1\Pi_u$, $I\ ^1\Pi_g$, $J\ ^1\Delta_g$ states of H_2 , *Mol. Phys.* **108**, 827 (2010).
 - [3] Y. Suzuki and K. Varga, *Stochastic Variational Approach to Quantum-Mechanical Few-Body Problems* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).
 - [4] J. Mitroy, S. Bubin, W. Horiuchi, Y. Suzuki, L. Adamowicz, W. Cencek, K. Szalewicz, J. Komasa, D. Blume, and K. Varga, Theory and application of explicitly correlated Gaussians, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 693 (2013).
 - [5] E. Mátyus, Pre-Born–Oppenheimer molecular structure theory, *Mol. Phys.* **117**, 590 (2019).
 - [6] D. Ferenc and E. Mátyus, Computation of rovibronic resonances of molecular hydrogen: $EF\ ^1\Sigma_g^+$ inner-well rotational states, *Phys. Rev. A* **100**, 020501(R) (2019).
 - [7] D. Ferenc, V. I. Korobov, and E. Mátyus, Nonadiabatic, relativistic, and leading-order qed corrections for rovibrational intervals of $^4He_2^+$ ($X\ ^2\Sigma_u^+$), *Phys. Rev. Lett.* **125**, 213001 (2020).
 - [8] P. Jeszenszki, D. Ferenc, and E. Mátyus, All-order explicitly correlated relativistic computations for atoms and molecules, *J. Chem. Phys.* **154**, 224110 (2021).
 - [9] P. Jeszenszki, D. Ferenc, and E. Mátyus, Variational Dirac–Coulomb explicitly correlated computations for molecules, *J. Chem. Phys.* **156**, 084111 (2022).
 - [10] D. Ferenc, P. Jeszenszki, and E. Mátyus, On the breit interaction in an explicitly correlated variational dirac–coulomb framework, *J. Chem. Phys.* **156**, 084110 (2022).
 - [11] D. Ferenc, P. Jeszenszki, and E. Mátyus, Variational versus perturbative relativistic energies for small and light atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* **157**, 094113 (2022).
 - [12] E. Mátyus, D. Ferenc, P. Jeszenszki, and A. Margócsy, The Bethe–Salpeter QED wave equation for bound-state computations of atoms and molecules, (2022).
 - [13] J. C. Bridgeman and C. T. Chubb, Hand-waving and interpretive dance: an introductory course on tensor networks, *J. Phys. A: Math. Theo.* **50**, 223001 (2017).
 - [14] M. W. Fulton and W. Fulton, *Young tableaux: with applications to representation theory and geometry*, 35 (Cambridge University Press, 1997) pp. 1–9.
 - [15] A. Yong, What is a young tableau, *Notices of the AMS* **54**, 240 (2007).
 - [16] G. H. Hardy and S. Ramanujan, Asymptotic Formulae in Combinatory Analysis, *Proc. Lond. Math. Soc.* **s2-17**, 75 (1918).
 - [17] L. Báez-Duarte, Hardy–Ramanujan’s asymptotic formula for partitions and the central limit theorem, *Adv. Math.* **125**, 114 (1997).
 - [18] F. Johansson, Efficient implementation of the hardy–ramanujan–rademacher formula, *LMS J. Comp. Math.* **15**, 341–359 (2012).
 - [19] P. Erdős, On an elementary proof of some asymptotic formulas in the theory of partitions, *Ann. Math.* **43**, 437 (1942).
 - [20] E. Saly, D. Ferenc, and E. Mátyus, Pre-Born–Oppenheimer energies, leading-order relativistic and QED corrections for electronically excited states of molecular hydrogen, *Mol. Phys.* (undrer review) (2022).