

## SZAKMAI BESZÁMOLÓ

### OTKA T 047182

A projekt a terveknek megfelelően két szálon futott. Egyrészt módszerfejlesztéseket hajtottunk végre, másrészt alkalmaztuk az új és régebbi módszereket kémiai érdekes problémák tanulmányozására. A kutatás logikájából persze következik, hogy a két szál nem független, az eredmények hatottak egymásra, például a számítások során merült fel igény további fejlesztésekre, sőt olyanra is volt példa, hogy a fejlesztés eredménye nem tette lehetővé valamely tervezett számítás elvégzését.

#### I. A módszerfejlesztések

Az áttekinthetőség kedvéért a módszerfejlesztéseket öt alponthban mutatom be.

##### I.1 Magasabb gerjesztések a Coupled-Cluster módszerekben

Egyrészt vizsgáltuk a meglévő, háromszoros és négyszeres gerjesztések közelítő figyelembevételére alkalmas módszerek teljesítőképességét, másrészt, ezt felhasználva, közelítő módszereket javasoltunk négyszeres és magasabb gerjesztések közelítésére. Konkrét eredményeink:

- vizsgáltuk, hogy bizonyos esetekben miért ad a CCSD(T) módszer rossz eredményt magasabb erőállandókra. Kiderült, hogy ez a referenciát képző UHF (Unrestricted Hartree-Fock) módszer kvázi-instabilitására vezethető vissza. Javasoltuk ROHF referencia használatát ilyen esetekre (J. Chem. Phys. 121, 7624, 2004).
- vizsgáltuk a háromszoros gerjesztések hatását az ún. EOMIP-CC módszer keretében. A számított egyensúlyi geometria és harmonikus rezgési frekvencia alapján hasonlítottunk össze olyan módszereket, amelyekben a háromszoros gerjesztéseket különböző közelítés alapján veszik figyelembe. Megállapítottuk, hogy az ún. CCSDT-3 variáns a legpontosabb (J. Chem. Phys., 122, 154107, 2005).
- új módszert dolgoztunk négyszeres gerjesztések közelítő figyelembevételére a Coupled-Cluster elmélet keretében: a CCSDT(Q)-nak elnevezett módszerrel a CCSDT számítások után lehetséges a négyszeres gerjesztések hatásának figyelembevétele. A módszer az ún. CCSD(T) módszerhez hasonlóan, amely a háromszoros gerjesztések figyelembevételére szolgál, nem-hermitikus perturbációelméletet használ. A módszert alaposan teszteltük és azt találtuk, hogy kapott teljes energiák még a teljes CCSDTQ módszernél is jobb eredményeket adnak (J. Chem. Phys. 123, 054101, 2005).
- megvizsgáltuk annak lehetőségét, hogyan lehet bármely Coupled-Cluster szinten a következő gerjesztési szintet közelítőleg figyelembe venni. Több lehetséges megoldást is sikerült az ún. string-alapú algoritmus keretében hatékonyan implementálni. Részletesen vizsgáltuk a különböző módszerek pontosságát (J. Chem. Phys. 123, 214105, 2005).

##### I.2 Multireferencia módszerek fejlesztése tesztelése

Konkrét eredmények:

- a számítási kémia enciklopédiájába fejezet írtam a CI (Configuration Interaction) módszerek méretkonzisztenciájáról, a megfelelő korrekciós módszerekről (Encyclopedia of Computational Chemistry, Wiley, 2005, online edition).
- a TD-CC módszert egy újabb programba implementáltuk és általánosítottuk az ún. nem-teljes

referenciaterek esetére is. Az ezzel számított eredmények hasznosnak bizonyultak alkálifémek kétatomos molekulái spektroszkópiájának leírására (Coll. Czech. Chem. Comm. 70, 951, 2005).

- módosítottam az MR-AQCC (Multireference Averaged Coupled Cluster) módszert kereszteződő felületek esetére. A módosítás lényege, hogy nem a korrelációs energiát, hanem a teljes energiát optimalom a hullámfüggvény-paraméterek szerint (Chem. Phys. 349, 121-125, 2008).
- szisztematikusan vizsgáltuk a multireferencia módszerek (MCSCF, MR-CISD, MRAQCC) teljesítőképességét molekulák geometriájának számítására. Megállapítottuk, hogy az MR-CISD, de különösen az általam korábban kifejlesztett MR-AQCC módszerek pontosabb eredményt adnak, mint bizonyos, nagyon pontosnak tartott egyszeres referencián alapuló (*single reference*) módszerek, mint pl. CCSD(T) (Chem. Phys. 349, 37-57, 2008).

### I.3 Born-Oppenheimer közelítésen túlmutató korrekciók

A nagyon pontos képződéshők számításakor kiderült, hogy az ún. *Diagonal Born Oppenheimer Correction (DBOC)* figyelembevétele elkerülhetetlen, mert a fejlett CC módszerek pontossága nagyobb, mint a Born-Oppenheimer közelítésből származó hiba. Ezt a részfeladatot tehát az alkalmazások generálták. Konkrét eredmények:

- programot írtunk az ún. nem-diagonális Born-Oppenheimer korrekció (DBOC) számítására tetszőleges CI és CC szinten. Ez az első program, amellyel rutinszerűen számítható a DBOC az elektronkorreláció figyelembevételével. Vizsgálni tudtuk a magasabb gerjesztések hatását is és megállapítottuk, hogy a négyszeres gerjesztések hatása még jelentős, de annál magasabb gerjesztések már általában elhanyagolhatók. Így a CCSD szint (amelyben a négyszeres gerjesztések közelítőleg vannak figyelembe véve) elegendően pontos eredményt ad (J. Chem. Phys. 125, 144111, 2006).
- a számítási idő csökkentésének érdekében perturbációs számításra alapuló közelítést vezettünk be, mellyel a) az elektronkorreláció még megfelelő szinten figyelembe van véve és b) a számítás időigénye jelentősen lecsökken. Teszt számítások megmutatták, hogy a korreláció nagyobbik részét e közelítő módszerrel is megkapjuk, valamint nagy molekulákra (tetracén) is sikerült elvégezni a számítást. Az új módszer jól alkalmazható lesz a DBOC járulék meghatározásához pontos képződéshők számításakor (J. Chem. Phys. 127, 014102, 2007).

Szintén ehhez a témakörhöz tartozik, hogy a citozin számításokhoz viszont a nem-adiabatikus csatolás meghatározására volt szükség. Módszert dolgoztunk ki tehát a CC módszer keretében (EOMEE-CCSD) a csatolás számítására. A program elkészült, a közlemény írását hamarosan elkezdjük.

### I.4 Spinadaptált CC módszerek fejlesztése

Konkrét eredmények:

- elkészült a spinadaptált Coupled-Cluster módszerről írt dolgozatunk: javasoltunk egy módszert, mellyel CCSD szinten spinadaptált megoldásokat lehet számítani. Felhívtuk azonban a figyelmet a mértkonzisztencia problémájára, és arra, hogy más, az irodalomban ismert módszer is valószínűleg tartalmaz mértkonzisztencia-hibát (J. Chem. Phys. 124, 124105 (2006)).

### I.5 Programok csatolása

Komplex számítások (különböző típusú elektronszerkezet-számítások, speciális tulajdonságok meghatározása, magmozgás dinamikája) szükségessé teszi programcsomagok összekapcsolását. Ez a projekt európai együttműködés keretében zajlik (COST D23, COST D37). Ennek során általunk

fejlesztett COLUMBUS programcsomag csatolását oldottuk meg más kvantumkémiai programokhoz. A kidolgozott kapcsolási módszer időközben kvázi-standard lett és elterjedten használják programok csatolására. Így ma már lehetőség van arra, hogy nagyobb számítások lépéseit különböző programokkal (pl. leeffektívebbel) végezzük el, valamint arra is, hogy számítási eljárások eddig nem használt kombinációi vessük be a kémiai problémák megoldására (Int. J. Quantum Chem., 107, 2082, 2007).

## II. Alkalmazások

### II.1 Pontos képződéshők számítása

- átfogó tanulmányt közöltünk kis gyökök pontos képződéshőjének számításáról. A különböző járulékok alapján bebizonyosodott, hogy a megkívánt pontosság (0.1-0.3 kJ/mol) eléréséhez a magasabb gerjesztések figyelembevétele feltétlenül szükséges: négyszeres gerjesztések elengedhetetlenek, sőt bizonyos esetben az ötszörös gerjesztések hatása sem hanyagolható el (J. Chem. Phys. 121, 11599, 2004). E számítások nagy költsége motiválta a négyszeres gerjesztések közelítő figyelembevételére kidolgozott eljárást (l. fentebb).
- pontos képződéshőket számítottunk HCCO és CCH gyökökre. Itt is bebizonyosodott, hogy a négyszeres gerjesztések hatása nem hanyagolható el (Mol. Phys. 103, 2159-2168, 2005).
- továbbfejlesztettük a molekulák igen pontos képződéshőjének számítására felállított eljárást, beépítve a magasabb gerjesztések járulékaiknak figyelembevételére kidolgozott új módszereinket (J. Chem. Phys. 125, 064108 (2006)). Itt került felhasználásra az ún. Diagonális Born-Oppenheimer korrekció (DBOC) számítására kidolgozott módszerünk is (l. fentebb): kiderült, hogy a DBOC korrelált szintű számítása szükséges, ha képződéshőt néhány tized kJ/mol pontossággal kívánjuk meghatározni.

### II.2. Vibronikus kölcsönhatások szubsztituált benzol gyökkationban

Egy korábban megkezdett együttműködést folytatva a szubsztituált benzol származékok vibronikus kölcsönhatásait vizsgáltuk. Ennek keretében nyertek alkalmazást új módszereink, hiszen a fluorbenzolra a Jahn-Teller szerű vibronikus kölcsönhatást tudtuk vizsgálni, és a spektrumot tudtuk szimulálni (Chem. Phys. 329, 65-75 (2006)).

### II.3 Citozin

A citozin molekula gerjesztett állapotainak vizsgálatai késlekedtek, mert nagyon nehéznek bizonyult annak a módszernek a kidolgozása, programozása és tesztelése, mely a szükséges nem-adiabatikus csatolásokat számítja (l. fentebb). Jelenleg beküldés alatt van egy első közlemény, amelyben a vertikális gerjesztési energiákat, az első és második gerjesztett állapot felületeinek átmetszését jellemezzük, valamint közlünk egy számított spektrumot is, amelyben három gerjesztett állapot és csatolásuk is figyelembe lett véve (Int. J. Quant. Chem., beküldve).

Összefoglalva a kitűzött feladatokat jórészt sikerült teljesíteni, ámbar a munka során a tervek kisebb változtatására is szükség volt. Így nem végeztünk számításokat a C3 molekulára, helyette, külföldi megkeresésre, a több sikerrel kecsegtető fluorbenzol kationjának vizsgálatát végeztem el. Nem készült el az a módszer, mellyel háromszoros gerjesztéseket lehet közelítőleg figyelembe venni multireferencia (TD-CC, MR-AQCC) módszerek esetében. Ennek fő oka, hogy a multireferencia CC módszerek

fejlesztése új lendületet kapott, kollégák új ötleteken dolgoznak, többek között e pályázat társkutatója, Kállay Mihály is.

A projekt egyes aspektusainak sikerét már most le lehet szűrni, hiszen néhány közlemény, mint pl. HEAT módszerre már közel 100 hivatkozás érkezett, de nagyon hivatkozottak a magasabb gerjesztésekre vonatkozó közlemények is.