

## Zárójelentés a "Modellek a kvantumkémiaiában" c. OTKA pályázatról

Ezel a címmel második alkalommal adtunk be tematikus kutatási pályázatot, mert azt gondoltuk, hogy a modern elméleti kémia egyik legnagyobb kihívása a megfelelő jelenségspecifikus modellek megtalálása. Tisztában voltunk azzal, hogy ez a szemlélet valamelyest ellenkezik a kvantumkémiai művelő kutatók többségének látásmódjával, akik korábban kifejlesztett, néha "egzaktnak" kikiáltott modellek alkalmazásaival foglalkoznak. Pályázatunk ezen fordulóját, mint témavezető, sikeresnek érzem, és a pályázat során végzett kutatás menete, valamint azok eredményei, megerősített abban, hogy ez a két szemlélet jól kiegészíti egymást, és a továbbiakban is mindkettőre szükség van ennek a tudományágnak a műveléséhez.

Nem állíthatjuk azonban, hogy a munkával kész lennénk. Az elmúlt 4 évben végzett kutatások, amelyekről 18 nemzetközi publikációban számoltunk be, konkrét problémák felvetésével és analizálásával, modellek pontosításával és tesztelésével vittek közelebb a célhoz. Ezt a szemléletű kutatást nagyon szeretnénk a továbbiakban is folytatni.

Az alábbiakban az egyes években elvégzett munkáról számolunk be részletesebben. Eredményeink lényegét foglaljuk össze, nem térve ki néhány apró részeredményre, amelyek csak lazán kapcsolódnak a pályázati téma fő vonalához.

### ELSŐ ÉV (2005)

A projekt indítása előtt vetettük fel, hogy egy rendkívül egyszerű és áttekinthető perturbációs elmélet dolgozható ki, amely tetszőleges szerkezetű nulladrendű hullámfüggvények javítására alkalmas. A módszert multikonfigurációs perturbációszámításnak (multi-configuration perturbation theory, MCPT) neveztük. A kvantumkémiaiában leggyakrabban alkalmazott perturbációs módszer az ún. Møller-Plesset elmélet ugyanis további megfontolások nélkül csak akkor alkalmazható, ha a kiinduló hullámfüggvény egyetlen Slater-determinánsból áll, nevezetesen a Hartree-Fock determinánsból. Számos multireferencia hullámfüggvényre építő elméletet javasoltak korábban, ám ezek általában speciális nulladrendű kiindulási hullámfüggvényeket igényelnek (pl. teljes modell tér, zárt héjú determinánsok, stb.). Az MCPT elmélet mindezen kötöttségektől mentes.

A pályázat első évében, munkatervünk szerint, teszteltük az MCPT módszer eredeti és másodrendben méretkonzisztens energiát adó változatait. Megállapítottuk, hogy a partíció optimalítása egyensúly környékén számottevően javítja a molekulák energiáit,

a disszociáció leírására azonban csak korlátozottan alkalmas. Az is kiderült, hogy a méretkonzisztencia másodrendben történő biztosítása nem feltétlenül javítja a magasabb rendű eredményeket és a perturbációs sor konvergenciatulajdonságait.

Bizonyos értelemben elvi jelentőségű eredmény, hogy megadtuk az MP2 korrelációs energiát, mint a P Hartree-Fock sűrűségmátrix explicit funkcionálját. Az E(P) funkcionál elvileg magasabb rendekben is felírható, és n-ed rendben egy n-szeres numerikus integrál elvégzését igényli. Az E2(P) funkcionál számítása a Fock mátrix exponenciálisának meghatározását igényli, amire új, hatékony számítógépprogramot írtunk. Úgy látjuk, hogy az elért eredmények lehetővé fogják tenni a kvázidegenerált probléma kezelését is, mégpedig a tervezett, Dyson-egyenleten alapuló eljárásnál egyszerűbb módon.

A fenti funkcionál egyik gyakorlati jelentősége, hogy nagyméretű molekuláris rendszerek tárgyalásakor előfordul, hogy a molekulapályákat nem ismerjük, csak a P egyelektron sűrűségmátrixot. Ilyen eljárást mi is javasoltunk. A P mátrix közvetlen (diagonalizálás-mentes) meghatározása olyan iterációs eljárással történik, amely megőrzi a mátrix idempotenciáját.

## MÁSODIK ÉV (2006)

A pályázat második éve során folytattuk a sűrűségmátrix lineárisan skálázódó konstruálását célzó erőfeszítéseket. Megállapítottuk, hogy az egyelektron sűrűségmátrix iteratív felépítését az ab initio Hartree-Fock modellben nagy mértékben megkönnyíti, ha kezdő mátrixként a Mezey-féle (szintén lineárisan skálázódó) közelítő ADMA módszerrel kapott mátrixot használjuk. Ezen kívül észrevettük, hogy a Németh-Scuseria féle előjel mátrix iteráció, amely szintén alkalmas a sűrűségmátrix előállítására, előnyösen kombinálható az általunk javasolt iterációs képlettel.

Terveink között szerepelt a hiper-Hartree-Fock modell kidolgozása 2-nél magasabb rangú Hamilton-operátorok esetén. Ennek lényegét az alábbiakban foglalhatjuk össze. Bár a kémiában tekintett primer kölcsönhatások kizárólag egy- és kétrészecske jellegűek, matematikai okokból bizonyos elméletekben megjelennek többrészecske kölcsönhatások is. Ezek tárgyalására kidolgoztunk egy átlagoláson alapuló szisztematikus eljárást, amely a magasabb rendű kölcsönhatásokat leíró operátorokat kételektron-operátorokra és sűrűségmátrixokra vezeti vissza. Konkrétan, egyenleteket vezettünk le a 3-ad és magasabb rangú operátorok 2-od rangúvá történő átlagolására. Harmad rangú operátorok esetére megadtuk az átlagolt Hamilton-operátor explicit alakját a második kvantálás formalizmusában.

A perturbációs számítás kémiai alkalmazásainak megértését nagy mértékben segíti a következő eredmény. Ismeretes, hogy Grimme empirikus módosító faktorokat vezetett be a Møller-Plesset elméletben, amelyek az alkalmazások során igen sikeresnek bizonyultak. A pályázat során egy korábban kidolgozott modellünk alkalmazásával

(optimált partíció) megmutattuk, hogy a Grimme-féle empirikus paraméterek értéke elméletileg megmagyarázható.

További eredményeket értünk el az általunk korábban kifejlesztett intermolekuláris Hückel modell nanocsövekre történő alkalmazásában. Meghatároztuk néhány kétfalú nanocső optimális relatív orientációját, valamint azokat az optimális helyzeteket, amelyek a nanocső kötegek szerkezetét határozzák meg.

### HARMADIK ÉV (2007)

A munkatervnek megfelelően elvégeztük a sűrűségmátrix-iteráció ab initio programozását, és az iterációs séma matematikai analízisét (stabilitásvizsgálat). Az analízis lényege a nemlineáris iterációs séma Ljapunov exponenseinek feltérképezése a divergens és kaotikus iterációk elkerülése céljából. Ezt a vizsgálatot kiterjesztettük a szintén nemlineáris coupled-cluster egyenletek analízisére is. Itt megmutattuk, hogy a coupled-cluster egyenletek iterációs megoldásakor fellépő energianevezőkhöz egy csillapító állandót hozzáadva, kellően nagy csillapítás alkalmazásával az egyenletek konvergálthatók költséges és bonyolult konvergenciagyorsító algoritmusok (konjugált gradiens, DIIS) nélkül is. Megmutattuk, hogy a Ljapunov exponensek előállításához szükséges Jacobi mátrix kapcsolatban van a gerjesztési energiákat szolgáltató EOM-CC egyenletekkel.

Az elektron-lokalizációs modell egy fontos alkalmazásaként javasoltuk az FLMO (Frozen Localized Molecular Orbitals) modellt, ami egyben új, érdekes példát szolgáltat a sűrűségmátrix gyakorlati alkalmazására is. A modell lényege a következő. Tekintsünk egy nagyon nagy molekuláris rendszert, amelyre a Hartree-Fock megoldás még megkapható valamely, a P sűrűségmátrixot eredményező lineárisan skálázódó módszer segítségével, de az individuális molekulapályák már nem allnak rendelkezésre. Ha valamely kémiai történés a nagy rendszer egy alrendszerére korlátozódik ("active site"), ami gyakran előfordul a kémiában, akkor a P mátrix segítségével az alrendszer korrelációs energiája könnyen meghatározható. Annyit kell tenni, hogy az alrendszer atompályáit a P mátrix segítségével az egzakt betöltött és virtuális térbe vetítjük, majd az így előállt korlátozott méretű lokalizát bázison kiszámítjuk a korrelációs energiát. Ez szemléletesen annak felel meg, hogy az alrendszeren kívül eső lokalizált molekulapályáinkat a korrelációs számítás során "befagyasztjuk" - innen a modell elnevezése. Hangsúlyozzuk azonban, hogy ezeket a távoli molekulapályákat nem kell explicit módon felépíteni, tehát nem alkalmazunk költséges iteratív lokalizációs eljárást.

A munkaterven felül foglalkoztunk a CIS (configuration interaction with single excitations) Mayer-féle szinguláris-érték felbontáson alapuló analízisével. Kimutattuk, hogy a gerjesztett állapotokra adódó pályakészlet megegyezik az adott állapot termé-

szetes pályakészletével.

## NEGYEDIK ÉV (2008)

A pályázat utolsó évére terveztük az elektronkorreláció sűrűségmátrix segítségével történő számolását. Az eredeti elképzelés az E2[P] funkcionál alkalmazását célozta, amit két évvel korábban mi javasoltunk. A gyakorlati alkalmazásokban azonban egy japán kutatócsoport (M. Kobayashi, H. Nakai) ebben megelőzött minket: hatékony algoritmust fejlesztettek ki az általunk javasolt módszer programozására, és számos szép alkalmazást publikáltak. A japán kutatókkal ennek következtében aktív, hasznos kapcsolat alakult ki, Kobayashi dr. 3 hónapot töltött Laboratóriumunkban, és jelenleg egy teljesen új gondolatot tartalmazó közleményt küldünk be bírálatra. Ugyanakkor, a P mátrix alkalmazását az előző évben javasolt FLMO modell teljesen új alapokra helyezi. Különösen hasznosnak bizonyult a modell kromofórok elektrongerjesztéseinek számításakor. Jelenleg gyémánt kristályban található szennyezések és vakanciák szerepét vizsgáljuk ezzel az eljárással.

Ahogy a munkatervben említettük, négy év kutatómunkája nemigen tervezhető meg pontosan. Ennek megfelelően születtek az alábbi eredmények:

Általánosítottuk a Hückel modellt erősen görbült rendszerekre. Ehhez a Mukherjee-féle energiafüggetlen particionálási eljárást (más szóval, az ún Bloch egyenletet) alkalmaztuk, és egy effektív  $\pi$ -elektron Hamilton operátort vezettünk le, amely implicit módon tartalmazza a  $\sigma$ - $\pi$  kölcsönhatásokat. A modellt kis átmérőjű nanocsövekre alkalmaztuk, és értelmeztük ezek anomális vezetőképességét.

Egy, Zahradnik professzor 80. születésnapjára írt ünnepi cikkünkben a Löwdin-ortogonalizáció szimmetriatulajdonságait analizáltuk. Megállapítottuk, hogy kartéziánus  $d$  vagy  $f$  pályák alkalmazása esetén az ortogonalizált pályák szimmetriája megsérülhet.

A lineárisan skálázódó módszerek tanulmányozása során kezdtük alkalmazni az ún. ritka mátrix technológiát. Ez voltaképpen egy – valóban technikai – segédeszköz, amely lehetővé teszi a mátrix műveletek elvégzését úgy, hogy a mátrix zérushoz közeli elemeit nem tároljuk. Ennek a technikának egy igen sikeres alkalmazása volt a ritka mátrixos konfigurációs kölcsönhatás kifejlesztése. Ez az Olsen-féle full-CI algoritmusra épül, és a véges bázisú Schrödinger egyenlet egzakt megoldását az eddigieknél sokkal nagyobb rendszerekre teszi lehetővé.