

A Born-Oppenheimer közelítésen túlmutató mennyiségek pontos számítása és alkalmazásai

Doktori értekezés

Tajti Attila

Témavezető: Dr. Szalay Péter

Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program

Programvezető: Dr. Surján Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Kémiai Intézet,

Elméleti Kémiai Laboratórium

2010

TARTALOM

I. Bevezetés	3
II. Az elméleti háttér áttekintése	8
A. A <i>Born-Oppenheimer</i> közelítés	8
B. A Diagonális Born-Oppenheimer Korrekció (<i>DBOC</i>) számítása	11
C. A nem-adiabatikus csatolási vektor	12
D. A <i>Configuration Interaction (CI)</i> módszer	13
E. A <i>Coupled-Cluster (CC)</i> módszer	14
F. Gerjesztett elektronállapotok Coupled-Cluster leírása: az EOM-CC módszer	15
G. A Lineáris Vibronikus Csatlós modell	17
III. Elméleti fejlesztések	19
A. A DBOC magas szintű számítása	19
1. Általános formalizmus	19
2. A DBOC Coupled-Cluster szintű számítása	22
3. A DBOC számítása perturbációs módszerekkel	26
B. A nem-adiabatikus csatolási vektor EOM-CC szintű számítása	30
C. CC szintű paraméterek az LVC modellhez	36
IV. Az elkészült implementációk	38
A. A DBOC korrelált számítása	39
B. A nem-adiabatikus csatolási vektor, valamint LVC paraméterek EOM-CCSD szinten	40
V. Teszteredmények és értékelésük	42
A. Az elektronkorreláció hatása a DBOC-re	42
1. A korrelációs járulék nagysága és konvergenciája az elméleti szinttel	42
2. A DBOC korrelációs járulékának bázisfüggése	46
3. A DBOC korrelációs járulékának hatása az energiakülönbségekre	48
B. Nem-adiabatikus csatolási vektorok a LiH molekulában	52
C. A pirazin abszorpciós spektrumának szimulációja LVC modellben	53

VI. Alkalmazás: A citozin abszorpciós spektruma	59
VII. Összefoglalás és további tervek	67
FÜGGELÉK	69
Az EOM-CC módszer viselkedése degenerált sajátértékek közelében	69
Hivatkozások	71
VIII. Köszönetnyilvánítás	77

I. BEVEZETÉS

Molekuláris rendszerek elektronszerkezetének elméleti leírása, a kvantumkémia mára a kémiai kutatás megkérdőjelezhetetlen jelentőségű, gyakorta nélkülözhetetlen részévé vált. Ez nem csak annak köszönhető, hogy az elméleti módszerek tökéletesedésével újabb és újabb – sokszor kísérleti eredetű – problémák magyarázata és megértése válik lehetségessé, hanem legalább ennyire annak is, hogy a mind magasabb szintű eljárások számos mérhető mennyiség pontos meghatározására képesek. Utóbbi területen az elmúlt években látványos fejlődés volt megfigyelhető, köszönhetően a számítástechnikai lehetőségek bővülésének, valamint a magas szintű korrelációs módszerek térhódításának. Mára egyértelműen elmondható, hogy kis rendszerek egyensúlyi geometriái, összenergiái és különböző molekuláris tulajdonságai már sokszor kvantumkémiai úton határozhatók meg a legpontosabban. Különösen igaz ez kísérletileg nehezen tanulmányozható specieszek (pl. gyökök) esetében, ahol jóformán az elméleti számítások jelentik az egyetlen lehetőséget a kívánt – és olykor kísérleti szempontból is igen fontos – paraméterek meghatározására.

Az elérendő mind nagyobb pontosság jogos igénye az elméleti fejlesztők figyelmét mindinkább ráirányítani látszik azon közelítések hibáira, melyeket más körülmények között rutinszerűen alkalmazunk. Egyértelműen kitűnik ugyanis, hogy ezek a közelítések – melyek a kvantumkémiai eljárásokat lényegesen egyszerűbbé és olcsóbbá, eredményeiket pedig szemléletesebbé tették – nem alkalmazhatók minden határon túl. Egyre inkább nyilvánvaló, hogy ezek hibáinak megfelelő módon való korrekcióba vétele egy bizonyos elméleti szint felett már legalább annyira – ha nem jobban – meghatározza eredményeink pontosságát, mint az elektronszerkezet tárgyalására használt *ab initio* módszer maga. Mindemellett számos olyan probléma és rendszer ismert, melyekre ezen közelítésektől kvalitatíve sem várhatunk helyes leírást – ezek kellően pontos tárgyalása különösen nagy kihívást támaszt az elméleti módszerek elé.

Ilyen közelítő modell a jóformán minden molekuláris rendszer kvantummechanikai tárgyalásakor alkalmazott *Born-Oppenheimer (BO) közelítés* is, mely az elektronok és magok mozgásának szétválasztásán alapszik. Bár az egyik legszélesebb körben használt közelítésről van szó, növekvő figyelem irányul alkalmazhatóságának korlátaira is, melyek alapvetően két területen bírnak jelentőséggel.

Az egyiket azok a nagy pontosságú *ab initio* alkalmazások jelentik, melyek kisebb rend-

szerek alapállapotú összenégiájának, illetve ennek segítségével azok képződéshőinek, spektroszkópiai adatainak és más termokémiai tulajdonságainak rendkívül nagy pontosságú meghatározását célozzák. Ezek a technikák látványos fejlődésen mentek keresztül az elmúlt években¹⁻⁷, és mára kisebb molekulák, illetve gyökök termokémiai paramétereinek legmegbízhatóbb forrásává léptek elő. Az általuk biztosított látványos, a kísérleti módszerekét is gyakran meghaladó pontosság eléréséhez fontos lépés volt többek között a *BO* közelítés hibájának a korrekcióba vétele is, mely a később bemutatásra kerülő elsőrendű korrekciós mennyiség, az úgynevezett *Diagonális Born-Oppenheimer Korrekció (DBOC)* számításával történt. Az egyik ilyen, *HEAT* névre keresztelt *ab initio* termokémiai protokoll³ kidolgozása során – melyben magam is részt vettem – vetődött fel ezen *DBOC* mennyiség kiterjedtebb tanulmányozásának, illetve pontosabb számításának igénye. Ezt ugyanis addig egy kifejezetten szűk körben használt, vitatott jelentőségű korrekcióként tartották számon, melynek rutinszerű számítása kizárólag azzal a *Hartree-Fock* módszerrel volt lehetséges, melynek eredményei más területeken köztudottan nagy pontatlanságot mutatnak. Doktori kutatásaim egyik alapvető motivációja lett tehát, hogy a *DBOC* számítását korrelációs módszerekkel is lehetővé téve kiterjedten diszkutáljam a *DBOC* viselkedését és jelentőségét, valamint egy, a korábbiaknál pontosabb eszköz álljon az *ab initio* termokémiával foglalkozó tudományos közösség rendelkezésére. Ez a feladat, mely a számítógépes programok fejlesztése mellett számos új elméleti probléma megoldását is magában foglalta, képezi jelen dolgozat, és az alapját képező kutatómunka egyik irányvonalát.

Egy másik terület, ahol a Born-Oppenheimer közelítés korlátaival a gyakorlatban is számolni kell, a különböző elektronállapotok kölcsönhatásának leírása. A mag- és elektronmozgás adiabatikus szétválasztása ugyanis – mint azt később részletesen is bemutatom – csak akkor eredményez pontos tárgyalást, ha az elektronállapotok energiája kellően távol van egymástól. Ha ez nem teljesül, netán az állapotok degenerálttá vagy kvázidegenerálttá válnak, a magok és elektronok mozgása erősen csatolódik, s a Born-Oppenheimer közelítés kvalitatíve is használhatatlan. Az ilyen esetek korántsem ritkák, és többek között a fotokémiai folyamatok elméleti értelmezésénél játszanak fontos szerepet. Ahogy azt a következő fejezetben látni fogjuk, ezekben a kritikus pontokban is a *BO* közelítésben elhanyagolt, az egyes elektronállapotok kölcsönhatását jellemző mennyiségek nőnek meg, illetve válnak szingulárisá. A legfontosabb ilyen mennyiség a későbbiekben bemutatott úgynevezett nem-adiabatikus csatolási vektor. Ha *ab initio* alapon meg tudjuk határozni

ezeket a vektorokat, lehetőségünk van azon \mathbf{Q} magpozíció megkeresésére, ahol a két felület energiája egybeesik⁸⁻¹⁰. Ez az eljárás fontos szerepet tölthet be gerjesztett állapotok deaktiválódásának értelmezésében, ahol gyakran szorul magyarázatra, hogy az állapotok közötti átmenet milyen úton és milyen magkonfigurációnál valósul meg¹¹. Az utóbbi években elterjedtek olyan eljárások is, melyek ennek a fényel való gerjesztést követő folyamatnak az időbeli lefolyását modellezik^{12,13} a magokra vonatkozó mozgásegyenletek numerikus integrálásával. Az egyes időlépésekben *ab initio* alapon meghatározzák annak valószínűségét, hogy a rendszer az aktuális elektronállapotból valamely másikba "ugrik át", mely, ha a valószínűség egy meghatározott értéket meghalad, a rendszer az új állapotban folytatja a trajektóriát. Ezen átugrási valószínűségről megmutatható¹³, hogy szintén a nem-adiabatikus csatolási vektorral arányos. Kellően nagy számú trajektória átlagolásával nemcsak azon kísérletileg is ellenőrizhető adatokat kaphatjuk meg, mint például a gerjesztett állapotok élettartama, de a folyamat molekuláris háttéréről is értékes információkat nyerünk. A nem-adiabatikus csatolási vektor számítására azonban – a *DBOC*-hez hasonlóan – csak néhány módszer volt alkalmas, melyek gyakorlati alkalmazhatóságát bonyolultságuk, illetve költségük jelentősen korlátozza, ezért igény mutatkozott arra, hogy ezen vektort egy egyszerűbben használható, ugyanakkor nagy pontosságú *ab initio* módszerrel is számíthatóvá tegyék. Erre legkézenfekvőbbnek a kvantumkémia egyik legsikeresebb technikájának számító *Coupled-Cluster* módszer mutatkozott, melynek keretein belül korábban nem volt elérhető a mennyiség rutinszerű számítása. Kutatómunkám másik célkitűzése ezen utóbbi implementáció elkészítése és teljesítőképeségének tesztelése volt.

A fotokémiai folyamatok elméleti háttérének problémakörébe tartozik molekuláris rendszerek abszorpciók spektrumainak interpretációja is. Ehhez fontos eszközök mindazon technikák, melyek a spektrumok *ab initio* paraméterek alapján történő szimulációját célozzák, figyelembe véve a rendszerben fellépő úgynevezett vibronikus kölcsönhatásokat. Utóbbiak a magmozgások és az elektronszerkezet olykor igen bonyolult csatolásával alapvetően befolyásolhatják a spektrumok szerkezetét. Ezen módszerek teljesítménye természetesen döntő mértékben függ az *ab initio* adatok minőségétől. Egy szimuláció az alapállapot rezgési paraméterei mellett számos, a gerjesztett állapotokra vonatkozó tulajdonság ismeretét is megköveteli, többek között az egyes gerjesztett állapotok csatolódását jellemző mennyiségeket. Ezek számítása – a nem-adiabatikus csatolási vektorhoz hasonlóan – csak néhány módszerrel volt megoldott, melyeknél a fent említett *Coupled-Cluster* módszer

kényelmesebb, egyszersmind hatékonyabb alternatívának ígérkezett. Ráadásul, mint azt a III. fejezetben látni fogjuk, az úgynevezett Lineáris Vibronikus Csatlolás modellhez szükséges paraméterek számításának elmélete a nem-adiabatikus csatlóási vektorával nagyon szoros kapcsolatban van. Világossá vált, hogy lehetséges egy, mindkét mennyiség számítására alkalmas implementáció elkészítése, melynek eredményeképp az abszorpciós spektrumok szimulációjának területe is új eszközzel gazdagodhat.

Bár, mint látható, a jelen dolgozat alapját képező kutatások a potenciális gyakorlati alkalmazások tekintetében meglehetősen különböző irányba mutatnak, mégis – mint azt később látni fogjuk – egyetlen közös elméleti háttér köti őket össze. Dolgozatomban a fenti problémákat is ezen közös alap felől közelítem. Ezt azért is tartom indokoltnak, mert munkám kiindulópontját éppen az elméleti területen felmerült problémák megoldása jelentette, mely számos, az úgynevezett analitikus derivált technikákkal kapcsolatos kérdés tisztázását is magában foglalta. Ennek a III. fejezetben ismertetésre kerülő elméleti fejlesztési munkának az eredménye az az utóbb hatékonynak bizonyult eszköztár, mely nem csak az implementálásra került formulák levezetésekor játszott kulcsszerepet, de reményeink szerint számos további probléma megoldásában is hasznos lehet.

Kutatásom szervesen illeszkedik a modern kvantumkémia nagy pontosságú *ab initio* módszerek fejlesztésével, illetve molekuláris tulajdonságok számításával foglalkozó irányvonalába. Ennek megfelelően nemcsak a terület aktuális fejlesztéseire támaszkodtam, de számos olyan eszközre és szoftverre is, mely ezek implementációit tartalmazta. Munkám jelentős részét a tudományterület nemzetközi szinten is elismert művelőivel szoros együttműködésben végeztem. Kollégáim számos tanácsa, technikai segítsége és aktív közreműködése nemcsak az itt bemutatásra kerülő eredmények megszületésében játszott fontos szerepet, de annak is feltétele volt, hogy a létrehozott implementációk szélesebb kör számára is rutinszerűen alkalmazható eszközökké váljanak. Meggyőződésem, hogy az elméleti módszerfejlesztésnek ezen útja szolgálja leginkább a tudományos közösség hosszú távú hasznát.

Dolgozatomat a munkám alapját jelentő eredmények elengedhetetlen áttekintésével kezdem a II. fejezetben. A III. fejezetben tárgyalom a doktori kutatásaim során végzett elméleti fejlesztéseket, míg a IV. fejezetben az ezek alapján elkészült implementációkat mutatom be. Az V. fejezetet szentelem az új módszerek tesztelésével kapott eredmények ismertetésének, egyszersmind megkísérelve képet alkotni az új eszközök teljesítőképességéről és korlátairól

is. Végül a VI. fejezetben a citozin molekula abszorpciós spektrumának szimulációját, mint az új implementációk egyik első konkrét alkalmazását mutatom be.

II. AZ ELMÉLETI HÁTTER ÁTTEKINTÉSE

Ebben a fejezetben igyekszem némi áttekintést adni mindazon elméletekről, melyek eredményeit munkám során felhasználtam. Mivel ezek némelyike önmagában is kiterjedt irodalommal rendelkezik, egy részletes és átfogó bemutatás e fejezetnek semmiképp sem lehet célja, rövid összefoglalásuk azonban mindenképpen ide kívánkozik a továbbiak könnyebb megértése céljából.

A. A *Born-Oppenheimer* közelítés

A *Born-Oppenheimer* (*BO*) közelítés¹⁴ kétségkívül a kvantumkémia legszélesebb körben alkalmazott közelítése, mely legtöbbször kvantitatív és kvalitatív szempontból egyaránt igen jól használható molekuláris rendszerek leírásakor. A *BO* közelítés alap gondolata az, hogy az ekvipartíció-tétel értelmében a magok és elektronok nagy tömegkülönbsége miatt az utóbbiak sokkal gyorsabban mozognak az előbbieknél. Mozgásuk emiatt adiabatikusan szeparálható, amit úgy lehet interpretálni, mintha az elektronok szempontjából a magok minden pillanatban éppen aktuális pozíciójukban lennének rögzítve. Ez azt eredményezi, hogy a teljes rendszer hullámfüggvénye az elektronok mozgását leíró, a magkoordinátákat paraméterként tartalmazó elektron-sajátfüggvény és a magmozgást leíró hullámfüggvény szorzataként írható fel. Ha a teljes rendszer Hamilton-operátora

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \underbrace{\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}_{\hat{H}^{el}},$$

ahol \hat{T}_N és \hat{T}_e a mag-, illetve elektronmozgás kinetikusenergia-operátorai, \hat{V} pedig a potenciális energiáé, akkor az \mathbf{R} magkoordinátáktól paraméteresen függő $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ adiabatikus *Born-Oppenheimer* elektronállapotokat a

$$\hat{H}^{el}\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

stacionárius Schrödinger-egyenlet definiálja, míg a magok mozgását a

$$\left\{ \hat{T}_N(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \right\} \chi_n(\mathbf{R}) = E_n^{tot} \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2)$$

egyenlet írja le, a teljes rendszer hullámfüggvénye pedig

$$\Psi_n^{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R}) \quad (3)$$

alakú.

A (3) alak jelenti a leggyakoribb kiindulópontot a *Born-Oppenheimer közelítés*en történő túllépésre is, méghozzá úgy, hogy a molekula közelítés nélküli, egzakt hullámfüggvényét is ezen Ψ_n^{BO} hullámfüggvények lineáris kombinációjaként keressük¹⁵, a

$$\Psi^{egzakt}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n C_n(\mathbf{R}) \Psi_n^{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv \sum_n \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) \quad (4)$$

alakban, kihasználva, hogy ezen Ψ_n függvények teljes bázist feszítenek ki. Ha ezt a Schrödinger-egyenletbe helyettesítjük, írhatjuk, hogy

$$\hat{T}_N(\mathbf{R}) \sum_n \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) + \left(\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \sum_n \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) = E^{tot} \sum_n \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}).$$

A fenti egyenletet az m -edik elektronállapot Ψ_m sajátfüggvényével balról szorozva és az elektronok koordinátái szerint integrálva a

$$\left\langle \Psi_m \left| \hat{T}_N \sum_n \Psi_n \tilde{\chi}_n \right. \right\rangle + \sum_n \langle \Psi_m | E_n \Psi_n \rangle \tilde{\chi}_n = E^{tot} \tilde{\chi}_m \quad (5)$$

egyenletet kapjuk, amiből:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N \tilde{\chi}_m + E_m \tilde{\chi}_m + \sum_n \left(\langle \Psi_m | \hat{T}_N | \Psi_n \rangle \tilde{\chi}_n - \sum_A \overset{magok}{\underset{i=x,y,z}{koord.}} \frac{1}{M_A} \left\langle \Psi_m \left| \frac{\partial}{\partial R_{A_i}} \right| \Psi_n \right\rangle \frac{\partial}{\partial R_{A_i}} \tilde{\chi}_n \right) &= E^{tot} \tilde{\chi}_m \\ \hat{T}_N \tilde{\chi}_m + E_m \tilde{\chi}_m + \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \tilde{\chi}_n &= E^{tot} \tilde{\chi}_m \end{aligned}$$

ahol M_A és R_{A_i} rendre az A mag tömege, illetve i -edik Descartes-koordinátája. $\hat{\Lambda}$ a magmozgás-sajátfüggvényekre ható ún. nem-adiabatikus operátor:

$$\hat{\Lambda}_{mn} = \sum_A \overset{magok}{\underset{i=x,y,z}{koord.}} - \frac{1}{M_A} \sum_{i=x,y,z} C_{mn}^{Ai} \frac{\partial}{\partial R_{A_i}} + G_{mn},$$

ahol

$$\begin{aligned} C_{mn}^{Ai} &:= \int d\mathbf{r} \Psi_m^* \frac{\partial \Psi_n}{\partial R_{A_i}}, \\ G_{mn} &= \langle \Psi_m | \hat{T} | \Psi_n \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Látjuk, hogy ha a *Born-Oppenheimer* közelítésen a (4) formulával lépünk túl, a magmozgás (2) Schrödinger-egyenletében egy új, a $\hat{\Lambda}$ operátort tartalmazó tag jelenik meg. Másképp fogalmazva, a *BO* közelítés a $\hat{\Lambda}_{mn} = 0$ feltételezést jelenti.

Észrevehetjük, hogy $\hat{\Lambda}$ diagonálisan kívüli elemei összecsatolják a különböző elektron-sajátfüggvényeket, kilépve az ún. adiabatikus közelítés keretei közül. Ezért ezeket a mennyiségeket nem-adiabatikus mennyiségeknek szokták nevezni (valójában a diabatikus elnevezés lenne a helyes, de ez nem terjedt el).

A $\hat{\Lambda}$ második tagját alkotó G mátrix elemei olyan speciális, potenciál típusú mennyiségek, melyek összecsatolják az egyes elektronállapotokat. Ez alól kivételek a diagonális elemek, melyek csak egyetlen elektron-hullámfüggvényt tartalmaznak, azonban tartalmazzák a magok tömegét, s ily módon a potenciált tömegfüggővé teszik. Ha tehát az E_m potenciált csak a G_{mm} elemmel egészítjük ki, egy még adiabatikus, – hisz a különböző elektronállapotok nem csatolódnak – ám már magtömegfüggő potenciált kapunk, melynek tehát más-más értéke van különböző izotópok esetén, szemben a standard BO potenciállal. G ezen diagonális elemeit hívják *Diagonális Born-Oppenheimer korrekciónak (DBOC)*, avagy *adiabatikus korrekciónak*, melynek figyelembe vétele a BO közelítésen való legegyszerűbb túllépést jelenti.

G diagonálisan kívüli elemei is igen érdekesek: ez a potenciál a nem-adiabatikus effektusok egy részének egyszerű figyelembe vételét teszi lehetővé, fontossága azonban még ma sem tisztázott¹⁶. Sajnálatos módon, nagyobb rendszerekre történő pontos számítása rendkívül problémás - bizonyos értelemben máig megoldatlan - feladat, s e miatt kvantitatív jelentősége is vitatott: nem tudni például, hány ilyen mátrixelem figyelembe vétele elégséges az m -edik elektronállapot potenciáljának korrigálásához, hogy ha például nagyon nagy pontosságú rezgési szinteket kívánunk számítani. Ezen a területen bizonyosan számos érdekes új eredmény lát majd napvilágot a következő években.

A C_{mn} mátrixelemek az ún. nem-adiabatikus csatolási állandók - más elnevezés szerint nem-adiabatikus csatolási mátrixelemek - melyek $\hat{\Lambda}$ kifejezésében a magkoordináták szerint egyszerűen differenciáló operátor afféle együtthatóiként lépnek fel. Mint azt a későbbiekben látni fogjuk, ezeknek az C elemeknek nagy jelentősége van számos modern kutatásban, melyek a nem-adiabatikus effektusok vizsgálatával foglalkoznak. Azon magkoordinátáknál ugyanis, ahol két adiabatikus elektronállapot energiája közel kerül egymáshoz, ezek a mennyiségek jelentősen megnőnek, az energiafelületek pontos találkozási pontjainál (ún. átmetszéseinél) pedig egyenesen szingulárisá válnak¹⁷. Ezeken a helyeken a BO közelítés már kvalitatíve is használhatatlanná válik. Ilyen átmetszések leírásakor gyakran vezetnek be ún. diabatikus bázisokat¹⁸, melyek két vagy több adiabatikus állapot belső ortogonális transzformációjával származtathatók oly módon, hogy a megfelelő C elemek az

új bázisban minimálisak legyenek.

A következőkben a *DBOC*, majd a nem-adiabatikus csatolási vektorok számításának irodalmát fogom részletesebben áttekinteni.

B. A Diagonális Born-Oppenheimer Korrekció (*DBOC*) számítása

A *DBOC*, mely egy Ψ_0 állapotú rendszerre Descartes-koordináta-rendszerben

$$\Delta E_{DBOC} = \langle \Psi_0 | \hat{T}_N | \Psi_0 \rangle = - \sum_A \sum_i^{\text{atomok koord.}} \frac{\hbar^2}{2M_A} \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2}{\partial R_{A_i}^2} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (7)$$

alakú, voltaképp a BO elektronenergia perturbációs elven származtatható elsőrendű korrekciója (erre utalok a ΔE jelöléssel is). Korábban vita övezte azt a kérdést, hogy a (7) kifejezést a tömegközéppont mozgásának leválasztása után, vagy még az előtt kell-e kiszámítani, mígnem Kutzelnigg¹⁹ bebizonyította, hogy e két megközelítés ekvivalens lévén egymással, a számítástechnikai szempontból sokkalta egyszerűbb Descartes-koordinátákban történő számítás egzakt eredményt szolgáltatót.

A *DBOC*-nek gyakorlati jelentősége azon specieszek esetében nagy, melyek elektronszerkezetét magas szintű korrelációs módszerekkel nagy pontossággal tudjuk számítani: ekkor az E_m potenciál (s a belőle számolható energiakülönbségek, reakcióenergiák) már annyira pontosak, hogy mellette a G_{mm} korrekció már nem hanyagolható el. Nem meglepő módon tehát, a *DBOC*-t elsőként a hidrogén molekulára alkalmazták: Kolos és Wolniewicz^{20,21} munkájuk során lényegében egzaktnek tekinthető értéket határoztak meg. Speciális, a H_2 molekulára kidolgozott nagy pontosságú hullámfüggvényük azonban gátját szabta módszerük nagyobb rendszerekre történő alkalmazásának. Később, Sellers és Pulay²² úttörő jellegű munkájukban elsőként számították a *DBOC*-t *Hartree-Fock* (*HF*) hullámfüggvényből, az ún. analitikus deriváltak^{23,24} Pulay által kidolgozott, azóta a kvantumkémia centrális jelentőségű eszközei közé emelkedett elméletének keretein belül. Ők mutatták meg azt is, hogy a *DBOC* számításához elegendő az elektron-hullámfüggvény első deriváltja, azaz

$$\Delta E_{DBOC} = \sum_A \sum_i^{\text{atomok koord.}} \frac{\hbar^2}{2M_A} \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial R_{A_i}} \left| \frac{\partial \Psi_0}{\partial R_{A_i}} \right. \right\rangle. \quad (8)$$

Bár Pulayék ezen $\langle \Psi'_0 | \Psi'_0 \rangle$ típusú kifejezésből kiindulva megadták a *DBOC Hartree-Fock* szintű kifejezését az egyszerűen derivált *Hartree-Fock* sűrűségmátrixok segítségével, a

DBOC HF szintű rutinszerű számítását mégis Handy és munkatársai²⁵ tették könnyen elérhetővé.

Mivel a *DBOC* önmagában sem tűnt jelentős korrekciónak, *HF*-nál magasabb szintű, korrelált számítása iránt sokáig nem mutatkozott érdeklődés, annak ellenére sem, hogy a korrelációs effektusok nagyságáról még becslések sem igen voltak. Bár kutatómunkám egyik legfontosabb célkitűzése épp ezen effektusok tanulmányozása (s egyszerűsített korrelált számítás lehetővé tétele) volt, korántsem mondható, hogy abszolút pionír lett volna e területen. A korábbi munkák²⁶⁻³² a *CI* (*Configuration Interaction*, konfigurációs kölcsönhatás) módszert használták a korrelált szintű számításra, javarészt numerikus differenciálást alkalmazva. Egyedül Jensen és Yarkony²⁸ közöltek analitikus deriválással operáló módszert, mely azonban belső koordinátákban működött, jelentősen megnehezítve a kétatomosnál nagyobb rendszerekre történő általánosítást. A rutin számolásokra leginkább alkalmas program Valeev és Sherill³⁰ nevéhez fűződik, mely szintén a *CI* hullámfüggvény numerikus differenciálásán alapszik. A *CI* módszer legfontosabb hátránya, a méretkonzisztencia hiánya azonban ennek alkalmazhatóságát is jelentősen korlátozza.

Az *DBOC* fent említett irodalma alapján egyértelmű volt tehát, hogy egy analitikus deriválást használó korrelációs módszer kifejlesztése, és segítségével a korrelációs effektus tüzetesebb vizsgálata koránt sem indokolatlan.

C. A nem-adiabatikus csatolási vektor

A fentebb tárgyalt *C* mátrix elemeit az egyes magkoordináták szerint vektoriálisan írva

$$\mathbf{C}_{ij} = \langle \Psi_i | \nabla_R \Psi_j \rangle \quad (9)$$

nem-adiabatikus csatolási vektort vehetjük fel, ahol ∇_R a magkoordináták szerint differenciáló operátor. Mint azt az egyszeres differenciálás jelzi, lényegében egy speciális gradiensről van szó, melyben két különböző elektronállapot szerepel. Fontos azonban figyelemmel lenni arra, hogy a (9) kifejezésben a (normált) hullámfüggvény deriváltja szerepel, szemben a gradienssel, mely egy mátrixelem - az elektron-potenciál - differenciálásából adódik. A különböző elektronállapotok megjelenése (9) számítását is jelentősen bonyolítja: legalább az egyik hullámfüggvény ugyanis egy gerjesztett elektronállapothoz tartozik, me-

lyek pontos leírása máig komoly kihívást jelent az *ab initio* kvantumkémiái módszerek számára. Míg az alapállapot leírására egyszerűen használható módszerek sora áll rendelkezésre, melyek pontossága kisebb rendszerekre a legpontosabb kísérletekével vetekszik, gerjesztett állapotok esetében mind az egyszerű alkalmazástól, mind az ilyen nagyságrendű pontosságtól igen messze vagyunk. C számítását ezen kevésbé triviális módszerek közül is csak néhány esetben oldották meg korábban: az ún. *Multi-konfigurációs SCF (MCSCF)*³³, illetve a *multireferencia-CI (MR-CI)*^{8,9,34} módszerrel, melyek közös tulajdonsága a viszonylag bonyolult alakú elektron-hullámfüggvény. A bonyolultság oka a multikonfigurációs formalizmusban keresendő, mely az egyes állapotok leírásakor több determinánsból indul ki, javarészt éppen az egyes elektronállapotok azonos minőségű leírása végett. Ezen determinánsok precíz meghatározása azonban igen bonyolult feladatot jelent, különösen, mivel számuk növelése a számítást drámai mértékben megdrágíthatja. Alkalmazásuk tehát nemcsak komoly felkészültséget igényel, de nagyobb rendszerekre gyakran lehetetlennek is bizonyul.

A következőkben röviden bemutatom mindazon kvantumkémiái módszerek elméletét, melyeket a fejlesztési munka során használtam.

D. A *Configuration Interaction (CI)* módszer

A *CI* módszer^{35,36} a *Hartree-Fock* közelítésen történő túllépés legtriviálisabb módját jelenti. Lényege, hogy az alapállapotú hullámfüggvényt

$$\Psi_0^{CI} = \sum_p c_p \Phi_p \quad (10)$$

alakban, azaz a Φ_p determinánsok lineáris kombinációjaként vesszük fel. Ha a Φ_0 *Hartree-Fock* determinánsban betöltött pályákat az irodalomban megszokott módon i, j, k, \dots , a virtuálisakat a, b, c, \dots , míg az általános – akár betöltött, akár virtuális – pályákat a p, q, r, \dots indexekkel jelöljük, akkor a *CI* hullámfüggvény

$$\Psi_0^{CI} = c_0 \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (11)$$

alakú, ahol Φ_i^a egy olyan „gerjesztett” determináns, amelyben az i -edik betöltött pálya helyett az a -adik virtuális szerepel. Könnyen megmutatható, hogy ezek a determinánsok ortonormált bázist feszítenek ki. Megjegyzendő, hogy a *CI* hullámfüggvényt általában

egységnyi értékre normált alakban veszik fel. Ha a (11) sorfejtést az összes lehetséges gerjesztett determináns figyelembe vételével írjuk fel, *Full-CI* módszerről beszélünk, amely a korrelációs *ab initio* módszerekkel elérhető legpontosabb eredményt szolgáltatja, kémiai problémák tárgyalására azonban – a sorfejtésnek az elektronok és bázisfüggvények számával való faktoriális növekedése miatt – csak a legkisebb rendszereken alkalmas. Gyakorlati jelentőséggel azok a CI módszerek bírnak, amelyek a (11) sorfejtésben csak bizonyos rendű gerjesztésekig mennek el, ettől függően beszélhetünk a legfontosabb *CI Singles and Doubles (CISD)*, továbbá *CISDT*, *CISDTQ*, stb. módszerekről.

A *CI* probléma megoldásakor a c_p sorfejtési együtthatókat variációsán optimaljuk úgy, hogy a rendszer összenergiáját minimalizálják. Az eljárás a Hamilton-operátor mátrixának diagonalizálására vezet, így a *CI* elmélet centrális kérdése ezen diagonalizálás mikéjntje.

E. A *Coupled-Cluster (CC)* módszer

A *Coupled-Cluster (CC)* módszer^{37–42} a kvantumkémia egyik legerőteljesebb és leghatékonyabb korrelációs módszerének számít. A *CC* hullámfüggvényt a referenciáfüggvényre (ez rendszerint a *Hartree-Fock* determináns) ható exponenciális alakú operátor definiálja, azaz

$$|\Psi_0^{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle, \text{ ahol} \quad (12)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots = \sum_{ia} t_i^a \{a_a^\dagger a_i\} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \{a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\} + \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} \{a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j a_c^\dagger a_k\} + \dots$$

Itt $\{a_a^\dagger a_i\}$ egy ún. gerjesztő operátor, mely úgy hat bármely determinánusra, hogy eltüntet egy elektront az i -edik betöltött pályáról, és kelt egyet az a -edik virtuálison. A t -vel jelölt mennyiségek a *CC* módszer paraméterei, az ún. *cluster-amplitúdók*. Fontos megjegyezni hogy a (12) hullámfüggvény normája nem egy, hanem ún. átmeneti normálással dolgozunk – ennek a tulajdonságnak a későbbiekben még nagy jelentősége lesz. Az exponenciális operátort hatványsorával definiáljuk, így pl. a referenciához képest négyszeres gerjesztések a $\hat{T}_2^2/2$ alakban is előállnak. Ez a *CC* módszer hatékonyságának egyik oka a *CI* módszerekkel szemben, ti. hogy azonos számú paraméterrel magasabb rendű gerjesztéseket is figyelembe vesz. A *Coupled-Cluster* másik fontos tulajdonsága, hogy – többek között az operátor exponenciális alakja miatt – egy nem kölcsönható molekulákból álló rendszer *CC* energiája

pontosan az egyes rendszerek energiáinak összege lesz. Ez a méretkonzisztenciának nevezett elvi tulajdonság, mellyel például a *CCSD* nem rendelkezik, alapvető elvárás egy nagy rendszerekre is alkalmazni kívánt módszerrel szemben.

A *CC* módszer egyenleteit úgy kaphatjuk, hogy (12)-t a Schrödinger-egyenletbe helyettesítve, az egyenletet balról $e^{-\hat{T}}$ -vel szorozzuk, majd balról az alapállapotú és gerjesztett determinánsokkal projiccionáljuk:

$$\langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = \Delta E \quad (13)$$

$$\langle \Phi | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (14)$$

ahol $\bar{H} = e^{-\hat{T}} (\hat{H} - E_0^{ref}) e^{\hat{T}}$, ΔE ill. E_0^{ref} a korrelációs ill. nulladrendű(referencia) energiák, Φ pedig az összes gerjesztett determináns sokaságát reprezentálja, azaz valójában mindegyik determinánshoz egy egyenlet tartozik. Ha \hat{T} -ben annyiszoros gerjesztéseket veszünk figyelembe, ahány elektron van (*Full-CC*), akkor a megoldás a *Full-CI*-vel ekvivalens, és egyben használhatatlanul drága is. Gyakorlati jelentősége azon *CC* módszereknek van, ahol a \hat{T} operátor és a (13) egyenletek is csak bizonyos gerjesztéseket tartalmaznak. Ennek megfelelően beszélünk *CCSD*⁴³ ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, *CC Singles and Doubles*), *CCSDT*⁴⁴ ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$), *CCSDTQ*^{45,46} ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$), *CCD* ($\hat{T} = \hat{T}_2$), stb. modellekről. Fontosak még a legmagasabb rendű gerjesztést közelítő, perturbációs elven figyelembe vevő módszerek, pl. *CCSD(T)*⁴⁷, *CCSDT(Q)*⁴⁸, stb. is. A *CC* módszerek az elmúlt évtized(ek)ben a korrelációs *ab initio* kvantumkémia fő alkalmazási és fejlesztési irányává váltak, és napjainkban is számos projekt folyik a *CC* módszerek kiterjesztésére különböző problémák tárgyalására.

F. Gerjesztett elektronállapotok Coupled-Cluster leírása: az EOM-CC módszer

Az *Equation-of-Motion Coupled-Cluster*^{49–53} (*EOM-CC*) módszer az alapállapotra fejlesztett Coupled-Cluster technikák gerjesztett elektronállapotok leírására való kiterjesztése. A formalizmus az x -edik állapot bal- illetve jobboldali hullámfüggvényét az alapállapotú *CC* hullámfüggvényre ható gerjesztő operátorral származtatja:

$$|\Psi_x^{EOM}\rangle = \hat{\mathcal{R}}_x e^{\hat{T}} |0\rangle \quad (15)$$

$$\langle \tilde{\Psi}_x^{EOM} | = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_x e^{-\hat{T}}, \quad (16)$$

ahol

$$\hat{\mathcal{R}}_x = \hat{\mathcal{R}}_x^{(0)} + \hat{\mathcal{R}}_x^{(1)} + \hat{\mathcal{R}}_x^{(2)} + \dots, \quad \hat{\mathcal{R}}^{(n)} = \frac{1}{n!^2} \sum_{ijk\dots abc\dots} r_{ijk\dots abc\dots}^{abc\dots} \{a_i^\dagger a_j a_b^\dagger a_c a_k\dots\}, \text{ valamint (17)}$$

$$\hat{\mathcal{L}}_x = \hat{\mathcal{L}}_x^{(0)} + \hat{\mathcal{L}}_x^{(1)} + \hat{\mathcal{L}}_x^{(2)} + \dots, \quad \hat{\mathcal{L}}^{(n)} = \frac{1}{n!^2} \sum_{ijk\dots abc\dots} l_{ijk\dots abc\dots}^{abc\dots} \{a_i^\dagger a_a a_j^\dagger a_b a_k\dots\}. \quad (18)$$

(Itt, az irodalomban szokásos módon, a $|0\rangle$ jelöléssel hivatkozom a Hartree-Fock determinánusra.) Az $\hat{\mathcal{R}}$ és $\hat{\mathcal{L}}$ gerjesztő, illetve "le-gerjesztő" operátorok $r_{ijk\dots abc\dots}^{abc\dots}$ és $l_{ijk\dots abc\dots}^{abc\dots}$ paramétereit határozzák meg a kérdéses állapot hullámfüggvényét. Az EOM-CC formalizmus világosan mutatja a CC elmélet egyik legalapvetőbb, a későbbiekben nagy jelentőséggel bíró tulajdonságát, a hermitikus leírás hiányát. Ez, vagyis a bal- és jobboldali hullámfüggvények különbözősége természetesen az alapállapotra is érvényes, konkrétan

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi}_0^{CC} | &= \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \equiv \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_0 e^{-\hat{T}} \\ | \Psi_0^{CC} \rangle &= e^{\hat{T}} | 0 \rangle \equiv e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_0 | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (19)$$

alakúak, ahol $\hat{\Lambda}$ a CC gradiens elméletből ismert Λ operátor^{54,55}. (19) alapján tehát az alap- és gerjesztett állapotokhoz tartozó bal- illetve jobboldali CC elektron-sajátfüggvények ($\langle \tilde{\Psi}_0^{CC} |$ és $| \Psi_0^{CC} \rangle$) egy egységes formalizmusban tárgyalhatók.

Ha a \hat{T} operátor csak bizonyos rendű gerjesztéseket tartalmaz (pl. CCSD), a $\hat{\mathcal{R}}$ és $\hat{\mathcal{L}}$ (illetve Λ) operátorokat is ugyanezen paraméterekre korlátozzuk, azaz

$$\hat{T} = \hat{T}^{(1)} + \hat{T}^{(2)} \quad (20)$$

$$\hat{\mathcal{R}} = \hat{\mathcal{R}}^{(0)} + \hat{\mathcal{R}}^{(1)} + \hat{\mathcal{R}}^{(2)} \quad (21)$$

$$\hat{\mathcal{L}} = \hat{\mathcal{L}}^{(0)} + \hat{\mathcal{L}}^{(1)} + \hat{\mathcal{L}}^{(2)}. \quad (22)$$

Az x -edik állapot gerjesztési energiája egy nem-szimmetrikus várható érték kifejezésből kapható meg:

$$E_x^{EOM} = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_x e^{-\hat{T}} (\hat{H} - E_0^{ref}) e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_x | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_x \bar{H} \hat{\mathcal{R}}_x | 0 \rangle, \quad (23)$$

melyet az r és l paraméterek szerint stacionáriussá téve a nem hermitikus \bar{H} operátor bal- illetve jobboldali sajátérték-problémáját kapjuk:

$$\bar{H} \hat{\mathcal{R}}_x | 0 \rangle = E_x \hat{\mathcal{R}}_x | 0 \rangle \quad (24)$$

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_x \bar{H} = E_x \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_x. \quad (25)$$

Az itt látható $\hat{\mathcal{L}}$ és $\hat{\mathcal{R}}$ operátorok eleget tesznek a

$$\langle \hat{\mathcal{L}}_x | \hat{\mathcal{R}}_y \rangle = C \cdot \delta_{xy} \quad (26)$$

biortogonalitási összefüggésnek, ahol a C konstans értékét a normálással egyre szokás állítani. Számítástechnikai szempontból az EOM-CC probléma megoldása az alapállapotú CC probléma megoldása, majd a \bar{H} operátor mátrixelemeinek ezt követő kiszámítása után lehetséges. Az alkalmazott eljárás egy, a CI módszerre kísértetiesen emlékeztető speciális iteratív sajátérték-keresési technika, melyet nem-hermitikus sajátérték-problémák megoldására fejlesztettek⁵⁶.

Ezen a ponton említést kell tennünk az EOM-CC módszernek egy fontos, a nem-hermitikus leírásból következő hiányosságáról. Ez az irodalomban máig ritkán említett jelenség^{57,58} azonos szimmetriájú elektronállapotok felületei átmetszéseinek közvetlen közelében lép fel, és a potenciális energia felületek eltorzulását, majd komplex sajátérték-párok megjelenését okozza. Ezt a fotokémiai alkalmazások szempontjából igen kritikus problémát nemrégiben Andreas Köhn kollégámmal részletesen megvizsgáltuk⁵⁸, és egy *a posteriori* korrekciót is kidolgoztunk az energiafelületek megközelítőleg helyes alakjának helyreállítására. Ezt a kérdést, illetve az utóbbi korrekció mögötti elméleti megfontolásokat, a függelékben mutatom be.

G. A Lineáris Vibronikus Csatolás modell

A Lineáris Vibronikus Csatolás⁵⁹ (Linear Vibronic Coupling, továbbiakban LVC) egy igen sikeres és elterjedt technika a gerjesztett állapotok potenciálfelületeinek modellezésére, melyet máig sikerrel alkalmaznak különböző elektronállapotok közötti, illetve az elektron- és magmozgás közötti csatolás leírására, és a gerjesztett, valamint ionizált elektronállapotokban történő folyamatok értelmezésére. Legelterjedtebb alkalmazási területe az abszorpciós (UV) spektrumok szimulációja. Az LVC modell lényege, hogy a rendszer teljes (mag- és elektronmozgást egyaránt leíró) hullámfüggvényét, mint egy R_0 referenciapontnál (ez szinte mindig az alapállapot egyensúlyi szerkezete) számolt gerjesztett elektron-sajátfüggvények koordinátafüggő lineáris kombinációiként vesszük fel, a

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_i \chi_i(\underline{R}) \Psi_i(\underline{r}; \underline{R}_0) \quad (27)$$

alakban. A szintén koordinátafüggő magmozgás-Hamilton-operátort n darab elektronállapot figyelembe vételével pedig a

$$\begin{aligned}\hat{H}(\underline{R}) &= \hat{H}_0(\underline{R}) + \underline{h}(\underline{R}) \\ &= \hat{H}_0 + \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & \cdots & h_{1,n} \\ h_{2,1} & h_{2,2} & \cdots & h_{2,n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ h_{n,1} & h_{n,2} & \cdots & h_{n,n} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (28)$$

alakban írjuk fel, ahol $H_0(\underline{R})$ az alapállapot magmozgás-Hamilton-operátora, benne a V_0 harmonikus potenciállal:

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_N + V_0. \quad (29)$$

A \underline{h} mátrix elemeit Taylor-sorba fejtjük az alapállapot normálkoordinátái (\underline{Q}) szerint azok egyensúlyi értéke (\underline{Q}_0) körül, melyből csak a lineáris elemeket tartjuk meg:

$$h_{i,i}(\underline{Q}) = \Delta E_i + \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^i Q_{\alpha} \quad (30)$$

$$h_{i,j}(\underline{Q}) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^{i,j} Q_{\alpha} \quad (31)$$

ahol ΔE_i az i -edik állapot vertikális gerjesztési energiája, a κ és λ csatolások pedig

$$\kappa_i = \left(\nabla_{\underline{Q}} \left\langle \Psi_i(\mathbf{Q}) | \hat{H}^{el}(\mathbf{Q}) | \Psi_i(\mathbf{Q}) \right\rangle \right)_{\underline{Q}_0} \quad (32)$$

$$\lambda_{i,j} = \left(\nabla_{\underline{Q}} \left\langle \Psi_i(\mathbf{Q}) | \hat{H}^{el}(\mathbf{Q}) | \Psi_j(\mathbf{Q}) \right\rangle \right)_{\underline{Q}_0} \quad (33)$$

alakúak, ahol \hat{H}^{el} az elektronmozgásra vonatkozó Hamilton-operátor, a Ψ_i függvények pedig a normált elektron-sajátfüggvények.

A $\chi_i(R)$ magmozgás-hullámfüggvényt egy olyan direktszorzat-bázison fejtjük sorba, melyet az alapállapot különböző gerjesztettségű kvantumállapotoknak megfelelő harmonikus oszcillátor sajátfüggvényei alkotnak. A (28) Hamilton-operátort ezen a bázison reprezentálva egy $n_{states} * n_{modes} * n_{quanta}$ dimenziójú mátrixhoz jutunk, ahol n_{states} a figyelembe vett elektronállapotok, n_{modes} a tárgyalt rezgési módusok, n_{quanta} pedig az egyes módusokon elhelyezett rezgési bázisfüggvények száma. Ez a mátrix tehát óriási lehet, szerkezetét tekintve azonban ritka, így sajátértékeinek meghatározására speciális, a Lánczos algoritmuson alapuló iteratív eljárást alkalmazunk. Az egyes mátrixelemeket általában nem tároljuk, hanem valós időben számítjuk ki őket.

III. ELMÉLETI FEJLESZTÉSEK

A. A DBOC magas szintű számítása

1. Általános formalizmus

Mint azt a fenti bevezetőben láttuk a DBOC kifejezése az alapállapotra a

$$\Delta E_{DBOC} = - \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \langle \Psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_{A_i}}^2 | \Psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (34)$$

alakban írható, ahol az összegzés az A atom összes R_{A_i} , $i = x, y, z$, koordinátáján fut végig, míg $\nabla_{R_{A_i}}$ az R_{A_i} koordináta szerinti differenciálást, M_A pedig az A atom tömegét jelöli. (34) egyértelműen mutatja, hogy a DBOC meghatározása lényegében a $\nabla_{R_{A_i}}^2$ operátor elektron-hullámfüggvényekkel számolt várható értékének meghatározását jelenti. Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a "várható érték" terminust kizárólag a kifejezés formája miatt bátorkodom használni, valójában nem várható értéket számolunk: a $\nabla_{R_{A_i}}$ operátor a magok koordinátája szerint differenciál, míg az integrálás az elektronok koordinátái szerint történik. A DBOC ezen tulajdonságának nagy jelentősége lesz a későbbiekben.

A $\nabla_{R_{A_i}}$ operátor a hullámfüggvény valamennyi paraméterére hat, beleértve az esetleges CI együtthatókat, illetve CC amplitúdókat, a molekulapálya-együtthatókat és az atomi pályákat egyaránt, célszerű felbontani két részre:

$$\nabla_{R_{A_i}} = \nabla_{R_{A_i}}^c + \nabla_{R_{A_i}}^\varphi \quad (35)$$

$$= \sum_I \frac{\partial}{\partial c_I} \frac{\partial c_I}{\partial R_{A_i}} + \sum_p \frac{\partial}{\partial \varphi_p} \frac{\partial \varphi_p}{\partial R_{A_i}}, \quad (36)$$

ahol is $\nabla_{R_{A_i}}^c$ a CI koefficienseken (vagy CC amplitúdókon), míg $\nabla_{R_{A_i}}^\varphi$ a molekulapályákon keresztül hat a Ψ hullámfüggvényre. $\nabla_{R_{A_i}}^2$ mindezek alapján

$$\nabla_{R_{A_i}}^2 = \left(\nabla_{R_{A_i}}^c \right)^2 + 2 \nabla_{R_{A_i}}^c \nabla_{R_{A_i}}^\varphi + \left(\nabla_{R_{A_i}}^\varphi \right)^2 \quad (37)$$

alakú lesz, kihasználva hogy a $\nabla_{R_{A_i}}^c$ és $\nabla_{R_{A_i}}^\varphi$ operátorok kommutálnak.

Mivel elektronkorrelációs módszerek elméletében többnyire másodkvantált formalizmust használunk, kézenfekvő volt, hogy a $\nabla_{R_{A_i}}^c$ és $\left(\nabla_{R_{A_i}}^\varphi \right)^2$ operátoroknak másodkvantált reprezentációt találjunk. Ha megvizsgáljuk ezen operátorok tetszőleges determinánsokkal számolt

várható értékét, belátható, hogy másodkvantált reprezentációjuk

$$\nabla_{R_{A_i}}^\varphi = \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_q\} \quad (38)$$

$$\left(\nabla_{R_{A_i}}^\varphi \right)^2 = \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i} R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_q\} + \sum_{pqrs} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_q a_s\} \quad (39)$$

alakú, melyben az integrálok

$$\langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle = \int \varphi_p(r) \frac{\partial \varphi_q(r)}{\partial R_{A_i}} dr \quad (40)$$

$$\langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i} R_{A_i}} \rangle = \int \varphi_p(r) \frac{\partial^2 \varphi_q(r)}{\partial R_{A_i}^2} dr \quad (41)$$

alapján számolhatók. Kihasznlva a molekulapályák (φ_p) ortogonalitásából adódó

$$\langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle = -\langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \quad (42)$$

$$\langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i} R_{A_i}} \rangle = -\langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \quad (43)$$

azonosságokat, a (39) egyenletet át lehet írni a jobban kezelhető

$$\left(\nabla_{R_{A_i}}^\varphi \right)^2 = - \sum_{pq} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_q\} - \sum_{pqrs} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_q a_s\} \quad (44)$$

alakra, amelyben szereplő integrálok definíciója a fentiekhez hasonlóan

$$\langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle = \int \frac{\partial \varphi_p(r)}{\partial R_{A_i}} \varphi_q(r) dr \quad (45)$$

$$\langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle = \int \frac{\partial \varphi_p(r)}{\partial R_{A_i}} \frac{\partial \varphi_q(r)}{\partial R_{A_i}} dr \quad (46)$$

formában adható meg. Ennek az eszköztárnak a hatékonyságát nem is demonstrálhatnánk jobban, mint hogy egy általános $\Psi_0^{CI} = \sum_I c_I \Phi_I$ alakú CI hullámfüggvénnyel írjuk fel a (37) kifejezés várható értékét:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{CI} | \left(\nabla_{R_{A_i}} \right)^2 | \Psi_0^{CI} \rangle &= \langle \Psi_0^{CI} | \left(\nabla_{R_{A_i}}^c \right)^2 | \Psi_0^{CI} \rangle \\ &+ 2 \langle \Psi_0^{CI} | \nabla_{R_{A_i}}^c \left(\sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_q\} \right) | \Psi_0^{CI} \rangle \\ &- \langle \Psi_0^{CI} | \sum_{pq} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_q\} | \Psi_0^{CI} \rangle \\ &- \langle \Psi_0^{CI} | \sum_{pqrs} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_q a_s\} | \Psi_0^{CI} \rangle \end{aligned} \quad (47)$$

Kihasználva a CI hullámfüggvény normáltságát, (47) első tagja a

$$\langle \Psi_0^{CI} | \left(\nabla_{R_{A_i}}^c \right)^2 | \Psi_0^{CI} \rangle = - \sum_I \left| c_I^{R_{A_i}} \right|^2 \quad (48)$$

kifejezést adja, ahol $c_I^{R_{A_i}}$ a c_I CI koefficiens R_{A_i} koordináta szerinti deriváltját jelöli. Ez a tag tehát nem más, mint a CI vektor deriváltjának normája.

(47) második tagjára a

$$2 \langle \Psi_0^{CI} | \nabla^c \left(\sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \{ a_p^\dagger a_q \} \right) | \Psi_0^{CI} \rangle = - \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \tilde{D}_{pq}^{R_{A_i}} \quad (49)$$

kifejezés adódik, amelyben a $\tilde{D}^{R_{A_i}}$ mennyiséget, az úgynevezett *antiszimmetrikus derivált sűrűségmátrixot*, a

$$\tilde{D}_{pq}^{R_{A_i}} := \sum_{IJ} \left(\langle c_I^{R_{A_i}} \Phi_I | \{ a_p^\dagger a_q \} | c_J \Phi_J \rangle - \langle c_I \Phi_I | \{ a_p^\dagger a_q \} | c_J^{R_{A_i}} \Phi_J \rangle \right) \quad (50)$$

kifejezés definiálja. Mivel a sűrűségmátrixok meglehetősen központi jelentőséggel bírnak analitikus deriváltak számolásakor^{24,55,60-64}, a felépítésükhöz szükséges eszközök valamennyi erre alkalmas programban megtalálhatók. Így a derivált CI vektor kiszámítása után $\tilde{D}^{R_{A_i}}$ felépítése igen egyszerű feladat.

(47) harmadik és negyedik tagját a hagyományos (derivátlan) egy- és kétrészecske sűrűségmátrixokkal

$$D_{pq} = \langle \Psi_0^{CI} | \{ a_p^\dagger a_q \} | \Psi_0^{CI} \rangle \quad (51)$$

$$\Gamma_{pqrs} = \langle \Psi_0^{CI} | \{ a_p^\dagger a_r^\dagger a_q a_s \} | \Psi_0^{CI} \rangle \quad (52)$$

a

$$- \sum_{pq} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle D_{pq} - \sum_{pqrs} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \Gamma_{pqrs} \quad (53)$$

alakban írhatjuk fel, mely tehát $\left(\nabla_{R_{A_i}} \right)^2$ teljes várható értékére a

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{CI} | \nabla_{R_{A_i}}^2 | \Psi_0^{CI} \rangle &= - \sum_i (c_i^{R_{A_i}})^2 - \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \tilde{D}_{pq}^{R_{A_i}} \\ &\quad - \sum_{pq} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle D_{pq} - \sum_{pqrs} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \Gamma_{pqrs} \end{aligned} \quad (54)$$

kifejezést, a DBOC CI szintű kifejezésére pedig a koordinátánként kiszámolt (54) tagok (34) szerinti súlyozott összegét eredményezi. Bár a fenti kifejezések levezetésének részleteivel

nem kívántam terhelni az olvasót, meg kell jegyezni, hogy igen egyszerű, a másodkvantált formalizmust jól ismerő szakember számára triviális eljárásról van szó, melynek lehetőségét a differenciál operátorok (38) és (44) alakjai teremtik meg.

Míg (54) utolsó két tagjának kiszámítása egyszerű minden olyan programcsomag segítségével, mely a CI energia gradiensének számítására képes^{62,63,65}, az első két tag kiszámítása a derivált CI vektort, s így az ezt meghatározó úgynevezett csatolt perturbált CI egyenletek megoldását igényli. Mivel a derivált CI vektor máskülönben analitikus második deriváltak - erőállandók és egyéb másodrendű molekuláris tulajdonságok - számítása során lép fel, e két tag számolására az energia második deriváltját analitikusan számolni képes programok^{64,66} lehetnek alkalmasak.

2. A DBOC Coupled-Cluster szintű számítása

Szemben a *CI* módszerrel, a *CC* módszerek egyes jellegzetességei a DBOC számításával kapcsolatban több problémát is felvetnek. Mindenekelőtt azt, hogy a (34) kifejezés feltételezi, hogy az elektron-hullámfüggvény egyre normált, ami a Coupled-Cluster módszer esetében - mint azt fentebb láttuk - nem áll fenn. Ez a legtöbb molekuláris tulajdonság számításakor nem jelent problémát, mivel a *CC* biortogonális formalizmusa önmagukban nem normált hullámfüggvényekkel is helyes várható értékeket biztosít^{67,68}. Látnunk kell azonban, hogy a DBOC ilyen értelemben nem egyszerű molekuláris tulajdonság: a hozzá rendelhető operátor nem elektron- hanem magkoordinátákra hat, így lényegében kivezet abból a térből, amelyet a bal- és jobboldali *CC* sajátfüggvények kifeszítenek. Ez az oka annak, hogy mind a DBOC, mind a később tárgyalandó nem-adiabatikus csatolási vektor esetében, a *CC* formalizmusában szokatlan módon, explicit módon normált hullámfüggvényeket kell alkalmazni. Általánosságban, az x -edik elektronállapot *CC* hullámfüggvényének normált alakja a

$$|\Psi_x^{CC}\rangle \rightarrow N_x^R |\Psi_x^{CC}\rangle \quad (55)$$

$$\langle \tilde{\Psi}_x^{CC} | \rightarrow N_x^L \langle \tilde{\Psi}_x^{CC} | \quad (56)$$

formában írható, ahol N_x^R és N_x^L rendre az x -edik állapot bal- illetve jobboldali normafaktorai. Ezen normafaktorok kiszámítása, a *CC* hullámfüggvény exponenciális alakja miatt, különös figyelmet igényel. N_x^L esetében könnyű dolgunk van, hiszen a kifejezés az

egységfelbontás beszúrásával viszonylag egyszerűen kezelhetővé válik:

$$\begin{aligned} (N_x^L)^{-1} &= \left\langle 0 \left| \hat{\mathcal{L}}_x e^{-\hat{T}} \left(e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{L}}_x \right)^\dagger \right| 0 \right\rangle \\ &= \left\langle 0 \left| \hat{\mathcal{L}}_x e^{-\hat{T}} \right| 0 \right\rangle^2 + \sum_{ia} \left\langle 0 \left| \hat{\mathcal{L}}_x e^{-\hat{T}} \right| \Phi_i^a \right\rangle^2 + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \left\langle 0 \left| \hat{\mathcal{L}}_x e^{-\hat{T}} \right| \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle^2 + \dots, \end{aligned} \quad (57)$$

azaz különböző rendű gerjesztéseket tartalmazó, önmagukban egyszerűen kiszámítható tagokra esik szét, melyek száma mindig viszonylag alacsony. A CCSD, illetve EOM-CCSD közelítésben (57)-nak például csak az első három tagja ad nullától különböző járulékot.

N_x^R , a jobboldali hullámfüggvény normafaktora azonban bonyolultabb eset. Az exponenciális operátorok kifejtésével belátható ugyanis, hogy a kifejezés nem "vágódik le" egy adott gerjesztési szintnél, hanem egy igen hosszú, csakis az elektronok száma által megszabott tagszámú kifejezést eredményez. Ennek a sornak az explicit felösszegzése még CCSD szinten is vállalhatatlanul drága lenne, magasabb szinten pedig egyértelműen kivitelezhetetlen.

Azonban, ha *Full-CC* modellben dolgozunk, megmutatható hogy N_x^R és N_x^L szorzata éppen 1, s így N_x^R kiszámítható a

$$N_x^R = \frac{1}{N_x^L} \quad (58)$$

kifejezésből. Bár (58) kizárólag a *Full-CC* szinten igaz, az ennél alacsonyabb szintű *CC* modellek esetében is jó közelítésnek tekinthető. A későbbiekben több esetben élünk ezen közelítéssel, melynek hibája az itt bemutatott példákban sehol sem bizonyult számottevőnek.

A *Full-CC* modellben a Pulay-féle átalakítással²² felvett $\left\langle \nabla_{R_{A_i}} \tilde{\Psi}_0 \left| \nabla_{R_{A_i}} \Psi_0 \right\rangle$ DBOC kifejezés a

$$\left\langle \nabla_{R_{A_i}} \tilde{\Psi}_0^{CC} \left| \nabla_{R_{A_i}} \Psi_0^{CC} \right\rangle = - \left\langle \Psi_0^{FCI} \left| \nabla_{R_{A_i}}^2 \right| \Psi_0^{FCI} \right\rangle + N_L^{R_{A_i}} N_R^{R_{A_i}} \quad (59)$$

alakban írható át, ahol $N_L^{R_{A_i}}$ és $N_R^{R_{A_i}}$ a jobb- illetve baloldali normafaktorok deriváltjai, Ψ_0^{FCI} pedig az alapállapotú, egyre normált *Full-CI* hullámfüggvény. Mivel a DBOC értéke az azonos elméleti szintet jelentő *Full-CI* és *Full-CC* modellekben nyilvánvalóan meg kell hogy egyezzen, így a kifejezése a biortogonális hullámfüggvényekkel a

$$\Delta E_{DBOC} = \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \left(\left\langle \nabla_{R_{A_i}} \tilde{\Psi}_0^{CC} \left| \nabla_{R_{A_i}} \Psi_0^{CC} \right\rangle - N_L^{R_{A_i}} N_R^{R_{A_i}} \right) \quad (60)$$

alakú lesz, melyet az (58) egyenlet differenciálásával a

$$\Delta E_{DBOC} = \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \left(\left\langle \nabla_{R_{A_i}} \tilde{\Psi}_0^{CC} | \nabla_{R_{A_i}} \Psi_0^{CC} \right\rangle + \left(\frac{N^{R_{A_i}}}{N^R} \right)^2 \right) \quad (61)$$

alakra hozhatunk. Végül pedig a (61) kifejezés második tagjának számításlag megfelelő alakját is megkaphatjuk, ha a $\left\langle \tilde{\Psi}_0^{CC} | \nabla_{R_{A_i}}^c | \Psi_0^{CC} \right\rangle$ kifejezést felírjuk a *Full-CC* modellben:

$$\left\langle \tilde{\Psi}_0^{CC} | \nabla_{R_{A_i}}^c | \Psi_0^{CC} \right\rangle = \underbrace{\left\langle \Psi_0^{FCI} | \nabla_{R_{A_i}}^c | \Psi_0^{FCI} \right\rangle}_{0} + \frac{N^{R_{A_i}}}{N^R}. \quad (62)$$

Ez alapján $N^{R_{A_i}}$ és N^R hányadosa, mely a normafaktoroknak a DBOC-hez való hozzájárulása, lényegében a $\nabla_{R_{A_i}}^c$ operátor várható értékéből számítható. Vegyük észre, hogy ez nem jelent mást, minthogy a DBOC esetében megspórolhatjuk a normafaktorok és azok deriváltjai konkrét kiszámítását, s helyette egy igen egyszerű tagot kell csak meghatározni. Ha tehát a DBOC (61)-ben látott kifejezését (62), valamint a $\nabla^{R_{A_i}}$ operátor (35) és (44) szerinti felbontásának felhasználásával a biortogonális *Full-CC* hullámfüggvényekkel írjuk fel, a

$$\begin{aligned} \Delta E_{DBOC} = & - \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \left(- \langle 0 | (\nabla_{R_{A_i}}^c (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}}) (\nabla_{R_{A_i}}^c e^{\hat{T}}) | 0 \rangle \right. \\ & + | \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} (\nabla_{R_{A_i}}^c e^{\hat{T}}) | 0 \rangle|^2 \\ & - \sum_{p,q} \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} (\nabla_{R_{A_i}}^c e^{\hat{T}}) | 0 \rangle \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \\ & - \sum_{p,q} \langle 0 | (\nabla_{R_{A_i}}^c (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}}) \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \langle \varphi_q^{R_{A_i}} | \varphi_p \rangle \\ & - \sum_{p,q} \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \\ & \left. - \sum_{p,q,r,s} \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \right) \end{aligned} \quad (63)$$

kifejezést kapjuk, ahol a $\nabla_{R_{A_i}}^c$ operátor ezúttal a \hat{T} és $\hat{\Lambda}$ operátorokban szereplő paraméterekre hat. (63) kifejezés első tagja származik a $(\nabla_{R_{A_i}}^c)^2$ operátorból, míg második tagja a normálás (62) szerinti hozzájárulásából. A harmadik és negyedik tag (37) második, míg az utolsó kettő (37) harmadik tagjának felel meg.

A differenciálások elvégzésével a

$$\begin{aligned}
\Delta E_{DBOC} = & - \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \left(- \langle 0 | \hat{\Lambda}^{R_{A_i}} \hat{T}^{R_{A_i}} - (1 + \hat{\Lambda}) \hat{T}^{R_{A_i}} \hat{T}^{R_{A_i}} | 0 \rangle + | \langle 0 | \hat{\Lambda} \hat{T}^{R_{A_i}} | 0 \rangle |^2 \right. \\
& + \sum_{p,q} \left(\langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} \hat{T}^{R_{A_i}} | 0 \rangle \right. \\
& \left. - \langle 0 | (\hat{\Lambda}^{R_{A_i}} - (1 + \hat{\Lambda}) \hat{T}^{R_{A_i}}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \right) \langle \varphi_q^{R_{A_i}} | \varphi_p \rangle \\
& - \sum_{p,q} \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle \\
& \left. - \sum_{p,q,r,s} \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \right) \quad (64)
\end{aligned}$$

egyenletre jutunk, melynek utolsó két tagjában - a CI módszer fentebb tárgyalt levezetéséhez hasonlóan - a CC elmélet egy- és kétrészecske sűrűségmátrixainak⁵⁵ elemeit fedezhetjük fel:

$$D_{pq} = \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \quad (65)$$

$$\Gamma_{pqrs} = \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle, \quad (66)$$

míg második tagját az *antiszimmetrikus derivált sűrűségmátrix*

$$\begin{aligned}
\tilde{D}_{pq}^{R_{A_i}} := & \langle 0 | \hat{\Lambda}^{R_{A_i}} e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \\
& - \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) \hat{T}^{R_{A_i}} e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle \\
& - \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ a_p^\dagger a_q \} e^{\hat{T}} \hat{T}^{R_{A_i}} | 0 \rangle
\end{aligned} \quad (67)$$

szerinti definiálásával írhatjuk át egy egyszerűbb alakra. A végső implementációra alkalmas kifejezés tehát:

$$\begin{aligned}
\Delta E_{DBOC} = & \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \left(\langle 0 | \hat{\Lambda}^{R_{A_i}} \hat{T}^{R_{A_i}} - \hat{\Lambda} \hat{T}^{R_{A_i}} \hat{T}^{R_{A_i}} | 0 \rangle - | \langle 0 | \hat{\Lambda} \hat{T}^{R_{A_i}} | 0 \rangle |^2 \right. \\
& + \sum_{p,q} \tilde{D}_{pq}^{R_{A_i}} \langle \varphi_q^{R_{A_i}} | \varphi_p \rangle \\
& \left. - \sum_{p,q} D_{pq} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle - \sum_{p,q,r,s} \Gamma_{pqrs} \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \right). \quad (68)
\end{aligned}$$

A fenti levezetés természetesen mindvégig a *Full-CC* modellt feltételezte, melyben (68) az egzakt, *Full-CI* értéket szolgáltatja. Ezen a ponton azonban kimondhatjuk, hogy a (68) egyenlet a közelítő - a \hat{T} és $\hat{\Lambda}$ operátorokban csak bizonyos rendű gerjesztéseket tartalmazó - CC módszerek esetében is megfelelő definíció a DBOC-re. Megmutatható például⁶⁸, hogy

(68) megfelel a méret-extenzivitás kritériumának is, mely a CC módszerek általános tulajdonsága és egyik legnagyobb előnye a CI módszerekkel szemben.

(68) kiszámítása, a benne szereplő integrálok, sűrűségmátrixok és derivált- illetve derivátlan \hat{T} és $\hat{\Lambda}$ operátorok ismeretében triviális és egyszersmind olcsó feladat: voltaképp egyszerű skaláris szorzásokat kell csak végeznünk. A DBOC kiszámításának bonyolult lépéseit tehát épp ezen mennyiségek meghatározása jelenti.

3. A DBOC számítása perturbációs módszerekkel

A CC módszerek kétségkívül legnagyobb hátránya, hogy igen költségesek: még a legolcsóbb CCSD modell számításiigénye is a rendszer méretének hatodik hatványával nő, ami alkalmazhatóságát jelentősen korlátozza. Ez a DBOC esetében fokozottan igaz, ugyanis a derivált amplitúdóvektorok meghatározása minden egyes koordináta esetében önmagában is a derivátlan paraméterekével közel megegyező számításiigényt jelent, így egy nagyobb molekula esetén a koordináták száma is növeli - ha csak lineárisan is - a költségeket. Rádásul, mint azt a későbbiekben részletesebben is bemutatom, a DBOC önmagában sem jelent kifejezetten nagy korrekciót, az elektronkorreláció hatását pedig ennél is jóval kisebbnek várhatjuk. Így felmerül a kérdés, hogy a korrelációnak a Coupled-Clusternél alacsonyabb szintű tárgyalása nem szolgáltat-e már kellően pontos DBOC értékeket, a CC-nél jelentősen kevesebb erőforrás felhasználásával.

A legelterjedtebb ilyen módszer a korrelációt perturbációs elven tárgyaló Møller-Plesset perturbációs számítás, vagy más néven *Many-Body Perturbation Theory (MBPT)*^{69,70}. A perturbációs sorfejtés hosszától függően beszélhetünk MP2 (MBPT2), MP3 (MBPT3), stb. szintekről, melyek a sorfejtés tagjait rendre a másod- harmad- illetve ennél is magasabb rendekig veszik figyelembe. A magasabb szint természetesen az egyes módszerek számolásiigényét is jelentősen növeli: míg az MP2 a rendszer méretének ötödik hatványával arányos költségű, az MP3 már a CCSD-hez hasonlóan a hatodik hatvánnyal drágul.

Az MP(MBPT) módszerek a CC módszerekkel közeli rokonságban vannak^{39,69,70}, mely, a DBOC CC szintű kifejezéséből kiindulva, viszonylag egyszerűen lehetővé tette annak ezen alacsonyabb szintű modellekkel való kifejezését. A CC elmélet \hat{T} operátorát is sorba lehet ugyanis fejteni a perturbációs paraméter szerint⁷¹⁻⁷⁴ a

$$\hat{T} = \hat{T}^{[1]} + \hat{T}^{[2]} + \dots \quad (69)$$

alakban, ahol az elsőrendű járulékok ($\hat{T}^{[1]}$) kizárólag kétszeres gejesztéseket tartalmaz, míg a másodrendű egy- két- és háromszoros gerjesztésekből áll:

$$\hat{T}^{[1]} = \hat{T}_2^{[1]} \quad (70)$$

$$\hat{T}^{[2]} = \hat{T}_1^{[2]} + \hat{T}_2^{[2]} + \hat{T}_3^{[2]}. \quad (71)$$

A sorfejtést végtelen rendig folytatva a *Full-CC* megoldáshoz, a \hat{T} operátort egy- és kétszeres gerjesztésekre korlátozva a CCSD megoldáshoz jutunk. Természetesen hasonló sorfejtést a $\hat{\Lambda}$ operátorra is felírhatunk:

$$\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^{[1]} + \hat{\Lambda}^{[2]} + \dots \quad (72)$$

ahol az első- és másodrendű korrekció rendre

$$\hat{\Lambda}^{[1]} = T_2^{[1]\dagger} \quad (73)$$

$$\hat{\Lambda}^{[2]} = T_1^{[2]\dagger} + T_2^{[2]\dagger} + \hat{\Lambda}_3^{[2]}. \quad (74)$$

Amennyiben a fenti a perturbációs sorfejtéseket a DBOC (64) egyenletben bemutatott CC szintű kifejezésébe helyettesítjük, maga a DBOC is különböző rendű járulékokra fog tagolódni. Ha ezeket a bruttó rend szerint gyűjtjük egybe, az elsőrendű- és másodrendű járulékok a

$$\Delta E_{DBOC}^{[1]} = \sum_A \frac{1}{2M_A} \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{4} \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs}^{DBOC2} \left(\langle 0 | \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle \right. \quad (75)$$

$$\left. + \langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} | 0 \rangle \right)$$

$$\Delta E_{DBOC}^{[2]} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \sum_{i=x,y,z} \left[- \langle 0 | T_2^{[1]R_{A_i}} \dagger T_2^{[1]R_{A_i}} | 0 \rangle \quad (76)$$

$$+ \sum_{p,q} h_{pq}^{DBOC1} \left(\langle 0 | T_2^{[1]R_{A_i}} \dagger \{a_p^\dagger a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle - \langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} T_2^{[1]R_{A_i}} | 0 \rangle \right.$$

$$\left. + \langle 0 | T_1^{[2]R_{A_i}} \dagger \{a_p^\dagger a_q\} | 0 \rangle - \langle 0 | \{a_p^\dagger a_q\} T_1^{[2]R_{A_i}} | 0 \rangle \right)$$

$$+ \sum_{p,q} f_{pq}^{DBOC2} \left(\langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle + \langle 0 | T_1^{[2]\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} | 0 \rangle + \langle 0 | \{a_p^\dagger a_q\} T_1^{[2]} | 0 \rangle \right)$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs}^{DBOC2} \left(\langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle + \langle 0 | \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} T_2^{[2]} | 0 \rangle \right.$$

$$\left. + \langle 0 | T_2^{[2]\dagger} \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} | 0 \rangle \right) \Big]$$

alakot öltik, ahol az integrálokra az egyszerűség kedvéért a

$$h_{pq}^{DBOC1} := \langle \varphi_p | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle, \quad (77)$$

$$f_{pq}^{DBOC2} := -\langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle + 2 \sum_i \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \varphi_q^{R_{A_i}} \rangle, \quad (78)$$

$$g_{pqrs}^{DBOC2} := -4 \langle \varphi_p^{R_{A_i}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_r | \varphi_s^{R_{A_i}} \rangle \quad (79)$$

kifejezéseket vezettük be. A (75) és (76) egyenletekben az MP gradiens elméletéből ismert sűrűségmátrixokat^{75,76} ismerhetjük fel:

$$D_{pq}^{[2]} = \langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle + \langle 0 | T_1^{[2]\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} | 0 \rangle + \langle 0 | \{a_p^\dagger a_q\} T_1^{[2]} | 0 \rangle \quad (80)$$

$$\Gamma_{pqrs}^{[1]} = \frac{1}{4} \langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} | 0 \rangle + \langle 0 | \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle \quad (81)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{pqrs}^{[2]} &= \frac{1}{4} \left(\langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle 0 | T_2^{[2]\dagger} \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle 0 | \{a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q\} T_2^{[2]} | 0 \rangle \right), \end{aligned} \quad (82)$$

valamint, a CC módszer esetében látott módon, bevezethetjük az *antiszimmetrizált derivált egyrészcsekske-sűrűségmátrixot*:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{pq}^{[2]R_{A_i}} &:= \langle 0 | T_2^{[1]R_{A_i}\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} T_2^{[1]} | 0 \rangle - \langle 0 | T_2^{[1]\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} T_2^{[1]R_{A_i}} | 0 \rangle \\ &\quad + \langle 0 | T_1^{[2]R_{A_i}\dagger} \{a_p^\dagger a_q\} | 0 \rangle - \langle 0 | \{a_p^\dagger a_q\} T_1^{[2]R_{A_i}} | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (83)$$

A fenti mennyiségekkel a (75) és (76) egyenletek a

$$\Delta E_{DBOC}^{[1]} = \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \sum_{p,q,r,s} \Gamma_{pqrs}^{[1]} g_{pqrs}^{DBOC2} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{DBOC}^{[2]} &= \sum_A \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2M_A} \left[\langle 0 | T_2^{[1]R_{A_i}\dagger} T_2^{[1]R_{A_i}} | 0 \rangle + \sum_{p,q} \tilde{D}_{pq}^{[2]R_{A_i}} h_{pq}^{DBOC1} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p,q} D_{pq}^{[2]} f_{pq}^{DBOC2} + \sum_{p,q,r,s} \Gamma_{pqrs}^{[2]} g_{pqrs}^{DBOC2} \right] \end{aligned} \quad (85)$$

alakban írhatók fel, mely már a közvetlen implementálásra alkalmas. Mivel a (75) és (76) egyenletek a hullámfüggvény klasszikus Møller-Plesset particionálásnak megfelelő sorfejtésével adódnak, a $\Delta E_{DBOC}^{[1]}$ és $\Delta E_{DBOC}^{[2]}$ mennyiségeket a DBOC MP1 és MP2 korrekcióiként értelmezhetjük. Ez talán némi meglepetést kelt a területen járatos olvasóban, hiszen az energia és annak deriváltjai, valamint egyéb molekuláris tulajdonságok esetében

az MP2 szint jelenti az első nem-zérus korrekciót, így az MP1 szintről beszélni önmagában is szokatlan. A dolog hátterében természetesen ismét a DBOC speciális jellegét kell keressük, mindenekelőtt azt, hogy a hullámfüggvény, és nem az energia deriválásával származtatjuk, ami a Wigner-féle $2n+1$ tétel⁷⁷ alapján eleve a perturbációszámítás magasabb rendjébe eső mennyiségeket jósol a DBOC megfelelő rendű korrekciójában, mint ami az energia deriváltjának megfelelő rendű kifejezésében szerepel. A (84) és (85) egyenletek technikailag is világosan mutatják, hogy a DBOC MP n szintű alakja az n -ed rendű egy- és kétrészecske sűrűségmátrixokat tartalmazza, szemben a gradienssel^{75,76}, amely az n -ed rendű egyrészecske- és az $(n - 1)$ -ed rendű kétrészecske sűrűségmátrixot igényli. Ennek oka, hogy az MP n energia számolásakor a Hamilton-operátor (a Fock operátorban nem szereplő) kételektron része a perturbációszámítás első rendjébe tartozik, míg a DBOC-hez rendelhető, a magok kinetikus energiájának megfelelő operátor a PT szempontjából nulladrendű mennyiség, függetlenül attól, hogy a várható értéke egy- vagy kételektron mennyiségeket eredményez-e. Ez azzal a - gyakorlati szempontból hátrányos - következménnyel jár, hogy az MP n szintű DBOC számításához az MP n és MP $(n + 1)$ gradiensekhez fellépő sűrűségmátrixok szükségesek.

Ugyanakkor a (85) egyenletben megjelenő egyrészecske-sűrűségmátrixokról is meg kell jegyezni, hogy ezek ún. relaxálatlan mennyiségek, nem tartalmazzák ugyanis a pályare relaxációból származó Z-vektor járulékokat⁵⁵. Ennek köszönhetően az általában az amplitúdók meghatározásához hasonló számításgényű Z-vektor egyenleteket⁷⁸ nem kell megoldani. Ki kell számítani azonban - ugyancsak a gradiensektől eltérő módon - az egyrészecske-sűrűségmátrix betöltött-virtuális és virtuális-betöltött blokkjainak elemeit. Az ehhez szükséges másodrendű \hat{T}_1 amplitúdók csak a negyed- vagy annál magasabb rendű gradiensek kifejezéseiben szerepelnek.

Vegyük észre továbbá, hogy a DBOC elsőrendű (MP1) korrekciójához nem szükségesek derivált amplitúdók, sőt, az MP2 korrekció is csak a $\tilde{D}^{[2]R_{A_i}}$ egyrészecske-mennyiség, valamint az elsőrendű derivált \hat{T}_1 amplitúdók normája formájában tartalmazza ezeket, azaz derivált amplitúdókat tartalmazó kétrészecske-mennyiség a végső kifejezésben egyáltalán nem jelenik meg.

A fentiek alapján nyilvánvaló kell legyen, hogy az MP n szintű DBOC számításának költsége sem egyezik meg az MP n rendű gradiensével (illetve egyéb molekuláris tulajdonságokéval). Az MP1 szint az elsőrendű \hat{T}_2 amplitúdók meghatározását, és azoknak a (79)

integrálokkal való összeszorzását igényli, mely, ha a molekulapályákkal felírt CPHF egyenleteket megoldottuk, lényegében semmilyen többletköltséggel nem jár a Hartree-Fock szinthez képest. (Máskülönben, a számításigény egy hagyományos MP2 energia számoláséhoz hasonló, ahol a sebességmeghatározó lépés az integráloknak a molekulapályák bázisára való transzformációja.)

A DBOC MP2 szintű számításához az MP2 egyrészezske- és az MP3 kétrészezske-sűrűségmátrixok, ezekhez pedig az első- és másodrendű \hat{T}_1 és \hat{T}_2 amplitúdók kellenek. Ezek közül a másodrendű \hat{T}_2 a legdrágább, ugyanis, az MP3 energia számoláshoz hasonlóan, a rendszer méretének hatodik hatványával skálázódó ($O(N^6)$) műveletigényű lépéseket tartalmaz. (Vegyük észre, hogy ez már - legalábbis a skálázódás tekintetében - a CCSD nagyságrendje.) Az egyszeres gerjesztések meghatározása ennél alacsonyabb, $O(N^5)$ skálázódású. Ami a derivált amplitúdókat illeti, belőlük szerencsére csak a másodrendű egyszeres és elsőrendű kétszeres gerjesztések szükségeltetnek, melyek számolása szintén csak $O(N^5)$ -tel skálázódik. Így az MP2 DBOC műveletigénye egy N_{atom} atomból álló rendszeren nagyságrendileg ($O(N^6) + 3N_{atom}O(N^5)$), szemben egy hagyományos második derivált (harmonikus frekvencia) számolás ($(3 N_{atom} + 1)O(N^5)$) műveletigényével. Az MP2 szint a CCSD-nél azonban a hasonló nagyságrendű skálázódás ellenére is garantáltan sokkal olcsóbb: a gyakorlatban csak egyetlen CC iterációt kell elvégezni, ráadásul sem a baloldali hullámfüggvényeket, sem a Z-vektor járulékokat nem kell kiszámolni. Ezt a következő fejezetben numerikus példákon is demonstrálni fogom.

B. A nem-adiabatikus csatolási vektor EOM-CC szintű számítása

Ebben a fejezetben a nem-adiabatikus csatolási vektor EOM-CC szintű számolásának mintáját mutatom be. A nem-adiabatikus csatolási vektor (NACV) (9) kifejezésével kapcsolatban három fontos dolgot tartok fontosnak ismét felidézni. Az egyik, hogy a DBOC-vel ellentétben csak egyszeres differenciálást tartalmaz, azaz a CC szintű végső kifejezésében is inkább az energia gradienseknek, semmint második deriváltjának (frekvenciák) kifejezésében szereplő mennyiségek megjelenését várjuk. Másrészt, a kifejezésben szereplő két (bal- illetve jobboldali) elektron-hullámfüggvény különböző elektronállapotokhoz tartozik. Harmadrészt pedig, a (9) egyenlet normált elektron-hullámfüggvényeket feltételez.

Mindezek alapján, ha a (9) kifejezést CC szinten szeretnénk számolni, akkor a CC elmélet

(55) és (56) hullámfüggvényeivel kell azt felírni. Ez esetben azonban észre kell vennünk, hogy ezt, a CC elmélet nem-hermitikus jellege miatt, kétféleképp lehet megtenni:

$$\mathbf{C}_{ij}^R := \left\langle N_i^L \tilde{\Psi}_i^{CC} | \nabla_R (N_j^R \Psi_j^{CC}) \right\rangle \equiv N_i^L N_j^R \left\langle \tilde{\Psi}_i^{CC} | \nabla_R (\Psi_j^{CC}) \right\rangle \quad (86)$$

$$\mathbf{C}_{ij}^L := \left\langle \nabla_R (N_j^L \tilde{\Psi}_j^{CC}) | N_i^R \Psi_i^{CC} \right\rangle \equiv N_j^L N_i^R \left\langle \nabla_R (\tilde{\Psi}_j^{CC}) | \Psi_i^{CC} \right\rangle, \quad (87)$$

ahol az azonosságok abból adódnak, hogy a normafaktorok deriváltjait tartalmazó tagok a CC sajátfüggvények biortogonalitása ((26) egyenlet) miatt zérusok. Látnunk kell, hogy nincs érv sem a (86), sem a (87) kifejezés másikkal szembeni favorizálása mellett, mindkettő ugyanolyan legitim választás, és, mint azt Ichino és munkatársai megmutatták⁷⁹, általában nem térnek el jelentősen egymástól. Ennek megfelelően, az EOM-CC módszer esetén a \mathbf{C} vektort, mint (86) és (87) számtani közepét célszerű definiálni a

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{ij}^{CC} &:= \frac{N_i^L N_j^R \left\langle \tilde{\Psi}_i^{CC} | \nabla_R \Psi_j^{CC} \right\rangle + N_j^L N_i^R \left\langle \nabla_R \tilde{\Psi}_j^{CC} | \Psi_i^{CC} \right\rangle}{2} \\ &=: \frac{W_i \left\langle \tilde{\Psi}_i^{CC} | \nabla_R \Psi_j^{CC} \right\rangle + W_j \left\langle \nabla_R \tilde{\Psi}_j^{CC} | \Psi_i^{CC} \right\rangle}{2}, \end{aligned} \quad (88)$$

alakban, ahol az utolsó egyenletben az egyszerűség kedvéért bevezettük W súlyfaktorokat. Ezen súlyfaktorok - melyek voltaképp a normálás hatását veszik figyelembe - értéke általában egyhez közeli szám. Megjegyzendő, hogy (86) és (87) számtani közepe helyett azok mértani közepét is választhatnánk, mely azzal az előnnyel is jár, hogy ilyenkor a normafaktorok kiesnek, azaz a normálás problematikája a végeredményt nem érinti. Az általam választott számtani közép azonban, mint azt később látni fogjuk, gyakorlati szempontból egyértelműen a lepraktikusabb választás. A normafaktorokat az EOM bal- és jobboldali megoldásvektorok ismeretében a (57) és (58) egyenletek segítségével számolhatjuk, utóbbit bár közelítően, de minden tapasztalat szerint megfelelő pontossággal.

Ha a (88) egyenletben szereplő ∇_R vektoroperátort felbontjuk a (35) egyenletben látott módon, akkor a NACV kifejezése is egy ún. korrelációs, valamint egy molekulapálya-tagra esik szét

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{ij}^{CC} &= \frac{W_i \left\langle \tilde{\Psi}_i^{CC} | \nabla_R^c \Psi_j^{CC} \right\rangle + W_j \left\langle \nabla_R^c \tilde{\Psi}_j^{CC} | \Psi_i^{CC} \right\rangle}{2} \\ &\quad + \frac{W_i \left\langle \tilde{\Psi}_i^{CC} | \nabla_R^\varphi \Psi_j^{CC} \right\rangle + W_j \left\langle \nabla_R^\varphi \tilde{\Psi}_j^{CC} | \Psi_i^{CC} \right\rangle}{2} \\ &= \mathbf{C}_{ij}^c + \mathbf{C}_{ij}^\varphi. \end{aligned} \quad (89)$$

Ezek közül a korrelációs (\mathbf{C}_{ij}^c) tagot tárgyalva először, elvégezhetjük a deriválást (ezúttal a t amplitúdók, valamint r és l paraméterek szerint egyaránt), eljutva a

$$\mathbf{C}_{ij}^c = \frac{1}{2} \left[W_i \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_j^c e^{\hat{T}} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_j e^{\hat{T}} \hat{T}^c | 0 \rangle \right) \right. \quad (90)$$

$$\left. + W_j \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_j^c e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_i e^{\hat{T}} | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_j \hat{T}^c e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_i e^{\hat{T}} | 0 \rangle \right) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[W_i \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{\mathcal{R}}_j^c | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{T}^c \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle \right) \right. \quad (91)$$

$$\left. + W_j \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_j^c \hat{\mathcal{R}}_i | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_j \hat{T}^c \hat{\mathcal{R}}_i | 0 \rangle \right) \right]$$

kifejezéshez, ahol az egyszerűség kedvéért bevezettük a $X^c := (\nabla_{\mathbf{R}}^c X)$ jelölést. Látható, hogy (91) tartalmazza az EOM sajátvektorok deriváltjait.

Differenciáljuk a magkoordináták szerint a \bar{H} operátor j -edik állapotra vonatkozó jobboldali sajátérték-egyenletét ((24) egyenlet), majd szorozzuk balról az i -edik állapot baloldali sajátvektorával. Így a

$$\left[\bar{H}, \hat{T}^c \right] \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \bar{H} \hat{\mathcal{R}}_j^c | 0 \rangle = (\nabla_{\mathbf{R}} E_j^{CC}) \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + E_j^{CC} \hat{\mathcal{R}}_j^c | 0 \rangle \quad (92)$$

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \left[\bar{H}, \hat{T}^c \right] \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + E_i^{CC} \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{\mathcal{R}}_j^c | 0 \rangle = E_j^{CC} \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{\mathcal{R}}_j^c | 0 \rangle \quad (93)$$

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \left[\bar{H}, \hat{T}^c \right] \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle = (E_j^{CC} - E_i^{CC}) \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{\mathcal{R}}_j^c | 0 \rangle \quad (94)$$

egyenletet kapjuk, ahol $\bar{H}^{\mathbf{R}} := e^{-\hat{T}} (\nabla_{\mathbf{R}} (\hat{H} - E_0^{ref})) e^{\hat{T}}$. (94) második tagja tartalmazza a \hat{T} operátor deriváltját, melyet a gradiens elméletben alkalmazott technikával^{52,79} át lehet írni az

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \left[\bar{H}, \hat{T}^c \right] \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle = - \sum_g \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{T}^c | \Phi_g \rangle \langle \Phi_g | \bar{H} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle \quad (95)$$

$$+ \sum_p \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H} | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \hat{T}^c \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \sum_q \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H} | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | \hat{T}^c \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle$$

$$= (E_i^{CC} - E_j^{CC}) \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{T}^c \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle \quad (96)$$

$$+ \sum_p \sum_q \underbrace{\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H} | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | \hat{\mathcal{R}}_j | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \hat{T}^c | 0 \rangle}_{\Xi_p^j}$$

$$= (E_i^{CC} - E_j^{CC}) \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \hat{T}^c \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^{ij} \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle, \quad (97)$$

alakba, ahol a Φ_g , Φ_p és Φ_q rendre a \hat{T} operátorban szereplő gerjesztések terébe, e tér referencia-hullámfüggvénnyel kibővített formájába, valamint az ezen kívüli térbe eső determinánsok⁵². A (96) egyenlet levezetésénél azt is kihasználtuk, hogy $\hat{\mathcal{L}}_i$ és $\hat{\mathcal{R}}_j$ \bar{H}

sajátvektorai. A $\hat{\Xi}^{ij}$ mennyiség a (96)-ban bevezetett $\hat{\Xi}^{ij}$ mennyiségből az EOM gradiens elméletből ismert lineáris Z-vektor egyenletrendszer, az ún. zeta egyenletek^{52,79,80} segítségével származtathatók:

$$\langle 0|\hat{\Xi}_p^{ij}\rangle = \langle 0|\hat{\mathcal{Z}}^{ij}|\Phi_p\rangle \langle \Phi_p|\bar{H} - E_0^{CC}|\Phi_p\rangle, \quad (98)$$

ahol E_0^{CC} az alapállapot CC energiája. Az (94) és (97) egyenleteket felhasználva, a (91) egyenletben szereplő csatolás a

$$\mathbf{C}_{ij}^c = \frac{1}{2\Delta E_{ij}} \left[W_i \left(\langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_j|0\rangle + \langle 0|\hat{\mathcal{Z}}^{ij}\bar{H}^{\mathbf{R}}|0\rangle \right) + W_j \left(\langle 0|\hat{\mathcal{L}}_j\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_i|0\rangle + \langle 0|\hat{\mathcal{Z}}^{ji}\bar{H}^{\mathbf{R}}|0\rangle \right) \right], \quad (99)$$

alakban írható át, ahol $\Delta E_{ij} := (E_j^{CC} - E_i^{CC})$.

Látható, hogy (99) már nem tartalmazza sem az EOM megoldásvektorok, sem a t amplitúdók deriváltjait, és az EOM-CC gradiens elmélet^{52,80} már korábban jól ismert eszköztárának segítségével könnyen ki is számítható, amennyiben felépítjük a különböző bal- illetve jobboldali sajátfüggvényeket tartalmazó ún. átmeneti sűrűségmátrixokat. (Ezt az eljárást követik Ichino és munkatársai⁷⁹ is az EOM-CC módszer ionizált rendszerekre alkalmazott formája, az ún. EOMIP-CC esetén.)

Az átmeneti sűrűségmátrixok kiszámítása azonban kifejezetten bonyolult feladat: mivel az i -edik és j -edik állapot is tetszőleges szimmetriájú lehet, egy ilyen átmeneti sűrűségmátrix (különösen annak kételektron-része) igen sok tagból áll, melyek levezetése és programozása felettébb hosszadalmas és rengeteg hibalehetőséggel járó munka. Ráadásul maga a számítás sem nevezhető kifejezetten olcsónak, különösen, mivel nem is egy, hanem két ilyen sűrűségmátrixot kellene felépítenünk minden egyes \mathbf{C}_{ij} vektor meghatározásához.

Ezzel szemben, a \mathbf{C}^c vektorhoz úgy is eljuthatunk, ha a gradienst egy hipotetikus állapotra számoljuk ki, melyet az érintett állapotok bal- és jobboldali megoldásvektorainak összeadásával származtathatunk a $\mathcal{L}_{i+j} := W_i\mathcal{L}_i + W_j\mathcal{L}_j$ és $\mathcal{R}_{i+j} := \mathcal{R}_i + \mathcal{R}_j$ módon. Ugyanis

az így kapott állapot \mathbf{G}_{i+j} gradiense nem más, mint

$$\mathbf{G}_{i+j} := \nabla_{\mathbf{R}} \langle \mathcal{L}_{i+j} | \bar{H} | \mathcal{R}_{i+j} \rangle \quad (100)$$

$$= \langle \mathcal{L}_{i+j} | \bar{H}^{\mathbf{R}} | \mathcal{R}_{i+j} \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^{i+j} \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle \quad (101)$$

$$= W_i \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_i | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^i \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle \right) \quad (102)$$

$$+ W_j \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_j \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^j \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle \right)$$

$$+ W_i \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^{ij} \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle \right)$$

$$+ W_j \left(\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_j \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_i | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^{ji} \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle \right)$$

$$= W_i \mathbf{G}_i + W_j \mathbf{G}_j + 2 \Delta E_{ij} \mathbf{C}_{ij}^c, \quad (103)$$

ahol \mathbf{G}_i és \mathbf{G}_j rendre az i -edik és j -edik EOM állapot gradiensei. Ha ezeket meghatározzuk, \mathbf{C}^c könnyedén kiszámítható a

$$\mathbf{C}_{ij}^c = \frac{\mathbf{G}_{i+j} - W_j \mathbf{G}_j - W_i \mathbf{G}_i}{2 \Delta E_{ij}} \quad (104)$$

egyenletből. Ehhez tehát három darab gradiens számítást kell elvégezni, minden esetben felépítve a megfelelő sűrűségmátrixot és megoldva a zeta-egyenleteket. Bár ez a technika első ránézésre feleslegesen drágának tűnhet, valójában ennek épp az ellenkezője igaz. A gyakorlati alkalmazások többségében ugyanis a NACV mellett szükség van az érintett állapotok gradienseire is, amelyekeken felül \mathbf{C}_{ij}^c kiszámítása mindössze egyetlen további gradiens számítást igényel. Ráadásul, az implementáció egy meglévő gradiens program birtokában rendkívül egyszerű és kevés hibalehetőséggel is jár.

A (89) egyenlet második tagjának, azaz a NACV \mathbf{C}^φ molekulapálya-járulékanak kiszámításához a (38) egyenletben bevezetett másodkvantált operátort hívhatjuk segítségül, mely vektoriálisan felírva

$$\hat{\nabla}_{\mathbf{R}}^\varphi = \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{\mathbf{R}} \rangle \{ a_p^\dagger a_q \}, \quad (105)$$

alakú, ahol

$$\langle \varphi_p | \varphi_q^{\mathbf{R}} \rangle = \int \varphi_p(r) (\nabla_{\mathbf{R}} \varphi_q(r)) dr. \quad (106)$$

(105) alkalmazásával könnyedén megkapjuk, hogy \mathbf{C}_{ij}^φ felírható, mint

$$\mathbf{C}_{ij}^\varphi = \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{\mathbf{R}} \rangle \frac{1}{2} \left\langle 0 \left| \left(W_i \hat{\mathcal{L}}_i - W_j \hat{\mathcal{L}}_j \right) \{ a_p^\dagger a_q \} \left(\hat{\mathcal{R}}_i + \hat{\mathcal{R}}_j \right) \right| 0 \right\rangle =: \sum_{pq} \langle \varphi_p | \varphi_q^{\mathbf{R}} \rangle \bar{D}_{pq}^{ij}, \quad (107)$$

ahol az itt bevezetett $\tilde{\mathbf{D}}^{ij}$ mennyiséget *antiszimmetrikus egyrészeske átmeneti sűrűségmátrix*nak hívhatjuk, azzal a megjegyzéssel, hogy jelen definíciója szerint általánosságban nem egzaktul antiszimmetrikus. Utóbbi legkevésbé sem jelent problémát, ugyanis minden szimmetrikus járulék zérust ad a valóban egzaktul antiszimmetrikus $\langle \varphi_p | \varphi_q^{\mathbf{R}} \rangle$ integrál-mátrixszal való összeszorzáskor. Ezen integrálokkal kapcsolatban meg kell jegezzük, hogy valójában két tagból számítjuk ki őket

$$\langle \varphi_p | \varphi_q^{\mathbf{R}} \rangle = (\langle \varphi_p | \varphi_q^{\chi} \rangle + U_{pq}^{\mathbf{X}}) \quad (108)$$

alapján, ahol $\mathbf{U}^{\mathbf{X}}$ elemei a molekulapálya-koefficienseknek a χ atomi bázisfüggvények térbeli elmozdítására történő megváltozását leíró ún. CPHF koefficiensek, míg a $\langle \varphi_p | \varphi_q^{\chi} \rangle$ integrálok az egyik oldalon derivált függvényt tartalmazó atompálya átfedési integráloknak a molekulapálya-bázisra transzformált alakjai. Ennek alapján (107) kifejezése explicit módon tartalmazza az $\mathbf{U}^{\mathbf{X}}$ mátrixok elemeit, melyek meghatározásához meg kell oldani a koordináta-függő CPHF egyenleteket. Ez a megoldás némileg inkonzisztens az analitikus derivált technikák²⁴ általános megközelítésével, miszerint minden, az energia egyszeres deriválásával származtatható tulajdonságot koordináta-független egyenletekből igyekszünk kiszámolni. Ez jelen esetben is lehetséges lenne, hiszen, mint azt Handy és munkatársai megmutatták⁷⁸, a Z-vektor technikával $\mathbf{U}^{\mathbf{X}}$ -t bármely első derivált kifejezésben ki lehet váltani. Itt azonban, az egyszerűség kedvéért ezt nem tesszük meg, s a fenti képletet használjuk \mathbf{C}° számítására, melyet a molekulapálya-reprezentációban számolunk ki. $\mathbf{U}^{\mathbf{X}}$ kiszámítása számítástechnikai szempontból nem jelent számottevő pazarlást, a NACV számításakor ugyanis szinte a teljes gépidő a CC, EOM és zeta egyenletek megoldására fordítódik.

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a fenti levezetés az alapállapot és valamely gerjesztett állapot közötti csatolásra is érvényes, az alapállapotú sajátfüggvények (19) egyenletben látott definíciója alapján. Ezek az alapállapotot érintő csatolások ott válnak jelentékennyé, ahol az alapállapot és egy gerjesztett állapot energiája közel kerül egymáshoz. Ilyen helyzetben azonban az egy determinánson alapuló (*single reference*) módszerek, melyek közé a Coupled-Cluster is tartozik, gyakran elromlanak, kvalitatíve is helytelen eredményt szolgáltatva. Nem ritkán konvergencia problémák is fellépnek ilyenkor. Mindezek miatt ezen csatolások számolása általában is különös körülmekintést igényel, CC szintű meghatározásuk gyakorlati jelentősége pedig máig kérdéses. Ez is az oka annak, hogy a később bemutatandó implementációban is kizárólag gerjesztett állapotok közötti csatolásokra szorítkoztam.

C. CC szintű paraméterek az LVC modellhez

A fenti eredményeket hasznosítani lehet az LVC modell paramétereinek számítása során is. Mint a II. fejezetben láttuk, a gerjesztési energiák, rezgési normálmódusok és frekvenciák mellett a modell fontos paraméterei a

$$\kappa_i = \left(\nabla_Q \left\langle \Psi_i(\mathbf{Q}) | \hat{H}^{el}(\mathbf{Q}) | \Psi_i(\mathbf{Q}) \right\rangle \right)_{Q_0} \quad (109)$$

$$\lambda_{i,j} = \left(\nabla_Q \left\langle \Psi_i(\mathbf{Q}) | \hat{H}^{el}(\mathbf{Q}) | \Psi_j(\mathbf{Q}) \right\rangle \right)_{Q_0} \quad (110)$$

csatolási állandók. A κ mennyiségeket állapoton belüli (intrastate), míg a λ tagokat állapotközi (interstate) csatolásoknak nevezzük. Bár a fenti egyenletekben ezen csatolásokat normálkoordinátákban írtuk fel, valójában Descartes-koordinátarendszerben célszerű őket számolni, majd az alapállapot normálkoordinátáinak reprezentációjára transzformálni.

Az LVC modell egyik legnagyobb előnye a CC módszer szempontjából az, hogy lényegében minden mennyiséget az alapállapot egyensúlyi szerkezetében, az ún. Franck-Condon pontban számolunk, ahol az egy determinánson alapuló CC leírás legtöbbször elég pontos és megbízható. Ennek köszönhetően az elmúlt években - részben kutatásaimmal párhuzamosan - többen is foglalkoztak a (109) és (110) kifejezések CC szintű számításával. Meg kell jegyezni, hogy itt csak λ számítása jelentett kihívást, κ_i ugyanis nem más, mint az i -edik elektronállapot energiájának gradiense. λ számítására Ichino, Gauss és Stanton⁷⁹ dolgoztak ki eljárást, melynek az EOMIP-CCSD szintre vonatkozó változatát implementálták. Munkájukban foglalkoztak az EOMEE-CCSD változattal is, melyre bár konkrét képleteket is közöltek, azok implementációja nem történt meg. Ráadásul, mint azt alant látni fogjuk, megközelítésük több ponton eltér az általam eddig bemutatott megfontolásoktól.

Előjáróban meg kell jegyezni, hogy ha (109) és (110) kifejezésekben szereplő Ψ elektronhullámfüggvények helyére CC sajátfüggvényeket helyettesítünk, azok megválasztásakor van némi szabadságunk. Ha mind a molekulpályák, mind a t amplitúdók, mind pedig az EOM sajátvektorok változnak a koordinátákkal, akkor azok formálisan egy képzeletbeli kitérített szerkezetben is \hat{H}^{el} sajátfüggvényei lesznek, a λ mennyiség pedig a CC sajátvektorok biortogonalitása miatt zérus. Ennél célszerűbb Ichino és munkatársai⁷⁹ megközelítése, akik csak a molekulpályákat és a t amplitúdókat engedik változni a magkoordinátákkal, az \mathcal{L} és \mathcal{R} vektorokat azonban a Q_0 pontban rögzítik. Egy harmadik lehetőség volna, hogy a t amplitúdókat sem engedjük változni, azonban az LVC modelltől leírtak alapján világos, hogy az

alkalmazott modell potenciál annál jobb lesz, minél pontosabb a sorfejtés, ehhez pedig az kell, hogy a használt κ és λ mennyiségek minél közelebb legyenek \hat{H}^{el} mátrixelemeinek teljes deriváltjához. Mi tehát szintén Ichinoék választását tartjuk követendőnek és alkalmazzuk a továbbiakban. Ennek megfelelően a kifejezések az előző fejezetben is használt jelölésekkel élve a

$$\kappa_i^{CC} = \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_i|0\rangle - \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\hat{T}^c\bar{H}\hat{\mathcal{R}}_i|0\rangle + \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}\hat{T}^c\hat{\mathcal{R}}_i|0\rangle \quad (111)$$

$$\lambda_{i,j}^{CC} = \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_j|0\rangle - \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\hat{T}^c\bar{H}\hat{\mathcal{R}}_j|0\rangle + \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}\hat{T}^c\hat{\mathcal{R}}_j|0\rangle. \quad (112)$$

alakot öltik, ahol (111)-n a gradiens kifejezésével^{52,80} összevetve világosan látszik, hogy valóban az i -edik EOM állapot gradiensevel egyezik meg. A (112) mennyiségre Ichino és munkatársai⁷⁹ pedig a

$$\begin{aligned} \lambda_{i,j}^{CC} = & \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_j|0\rangle + (E_i^{CC} - E_j^{CC}) \sum_p \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\hat{\mathcal{R}}_j|\Phi_p\rangle \langle \Phi_p|\hat{T}^c|0\rangle \\ & + \sum_p \sum_q \langle 0|\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}|\Phi_q\rangle \langle \Phi_q|\hat{\mathcal{R}}_j|\Phi_p\rangle \langle \Phi_p|\hat{T}^c|0\rangle, \end{aligned} \quad (113)$$

alakot vezették le, ahol a Φ_p és Φ_q determinánsok megegyeznek a NACV levezésénél látottakkal. A (113) kifejezés azonban csak egy választás a CC elmélet nem-hermitikus jellegéből adódó két opció közül, mely helyett sokkal inkább javasolható - a NACV esetével azonos megfontolásból - λ -t mint e két lehetőség átlagát definiálni a

$$\bar{\lambda}_{ij}^{CC} := \frac{1}{2} (W_i\lambda_{i,j}^{CC} + W_j\lambda_{j,i}^{CC}) \quad (114)$$

módon, ahol a NACV-nél látottal azonos definíciójú W súlyfaktorok az elektronhullámfüggvények normáltságát veszik figyelembe. Ez a definíció tehát mind az átlagolás, mind a normálás tekintetében eltér a Ichinoék⁷⁹ választásától.

A (113) kifejezés behelyettesítésével jutunk az

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}_{ij}^{CC} = & \frac{1}{2} \left(\langle 0|W_i\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_j|0\rangle + \langle 0|W_j\hat{\mathcal{L}}_j\bar{H}^{\mathbf{R}}\hat{\mathcal{R}}_i|0\rangle \right) \\ & + (E_i^{CC} - E_j^{CC}) \sum_p \frac{1}{2} \left(\langle 0|W_i\hat{\mathcal{L}}_i\hat{\mathcal{R}}_j|\Phi_p\rangle - \langle 0|W_j\hat{\mathcal{L}}_j\hat{\mathcal{R}}_i|\Phi_p\rangle \right) \langle \Phi_p|\hat{T}^c|0\rangle \\ & + \sum_p \sum_q \frac{1}{2} \left(\langle 0|W_i\hat{\mathcal{L}}_i\bar{H}|\Phi_q\rangle \langle \Phi_q|\hat{\mathcal{R}}_j|\Phi_p\rangle + \langle 0|W_j\hat{\mathcal{L}}_j\bar{H}|\Phi_q\rangle \langle \Phi_q|\hat{\mathcal{R}}_i|\Phi_p\rangle \right) \langle \Phi_p|\hat{T}^c|0\rangle, \end{aligned} \quad (115)$$

egyenlethez, melyet a gradiens elmélethez hasonló módon egy $\tilde{\Xi}_p$ vektor

$$\begin{aligned} \tilde{\Xi}_p := & \frac{1}{2} \sum_q \left(\langle 0 | W_i \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H} | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | \hat{\mathcal{R}}_j | \Phi_p \rangle + \langle 0 | W_j \hat{\mathcal{L}}_j \bar{H} | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | \hat{\mathcal{R}}_i | \Phi_p \rangle \right) \\ & + \frac{1}{2} (E_i^{CC} - E_j^{CC}) \langle 0 | (W_i \hat{\mathcal{L}}_i \hat{\mathcal{R}}_j - W_j \hat{\mathcal{L}}_j \hat{\mathcal{R}}_i) | \Phi_p \rangle \end{aligned} \quad (116)$$

szerinti bevezetésével átírhatunk a

$$\tilde{\lambda}_{ij}^{CC} = \frac{1}{2} \left(\langle 0 | W_i \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | W_j \hat{\mathcal{L}}_j \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_i | 0 \rangle \right) + \sum_p \tilde{\Xi}_p \langle \Phi_p | \hat{T}^c | 0 \rangle \quad (117)$$

alakra. Végül, a \hat{T}^c függő tagtól a gradiens elméletből már szintén jól ismert Z-vektor technikával^{52,79,80} szabadulhatunk meg:

$$\langle 0 | \tilde{\Xi}_p \rangle = \langle 0 | \tilde{\mathcal{Z}} | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \bar{H} - E_0^{CC} | \Phi_p \rangle. \quad (118)$$

Vegyük észre, hogy (118), $\tilde{\Xi}$ némileg eltérő definíciójától eltekintve, pontosan olyan alakú, mint az EOMEE-CC gradiens esetében. Ez igen hasznos, hiszen így a gradiens programot minimális változtatással használhatjuk (118) kiszámítására. A λ csatolás végső kifejezése ennek megfelelően

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_{ij}^{CC} = & \frac{1}{2} \left(\langle 0 | W_i \hat{\mathcal{L}}_i \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_j | 0 \rangle + \langle 0 | W_j \hat{\mathcal{L}}_j \bar{H}^{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{R}}_i | 0 \rangle \right) \\ & + \langle 0 | \tilde{\mathcal{Z}} \bar{H}^{\mathbf{R}} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (119)$$

alakú lesz.

Jelen eredményeket a NACV levezetésénél látottakkal összevetve felfedezhetjük, hogy a (119) egyenletben megjelenő mennyiségek, csakúgy, mint (116) első tagja, rendre szerepelnek \mathbf{C}_{ij}^c (99)-ben, illetve Ξ_{ij} (96)-ban látott kifejezéseiben is. Ez azt jelenti, hogy a \mathbf{C}_{ij}^c számítására használt algoritmus $\tilde{\lambda}_{ij}^{CC}$ meghatározására is könnyedén alkalmazható, kiegészítve a (116) utolsó tagjának járulékaival, melynek kiszámítása amúgy igen egyszerű feladat.

IV. AZ ELKÉSZÜLT IMPLEMENTÁCIÓK

Az előzőekben ismertetett elméleti fejlesztések mellett kutatásaim legfontosabb célkitűzése azok hatékony implementációja volt, melynek során a szélesebb tudományos közösség számára is alkalmazható eszközök jöhetnek létre. Ennek feltételét az ACES2

kvantunkémiai programcsomag Mainz-Austin-Budapest verziója⁸¹, illetve annak későbbi változata, a CFOUR⁸² programrendszer teremtette meg, amelyben számos, az általam megcélzott mennyiségek hatékony számolásához szükséges adat és segédprogram eleve elérhető volt. A DBOC esetében óriási volt a Kállay által fejlesztett MRCC programcsomag⁸³ jelentősége is, mely tetszőleges rendű CC, illetve CI hullámfüggvényeket és sűrűségmátrixokat képes számolni, s az ACES2 ill. CFOUR programrendszerrel összekapcsolva egyedülálló eszközt ad a nagy pontosságú *ab initio* módszerek használóinak kezébe.

A. A DBOC korrelált számítása

A meglévő második derivált programokra^{60,61,64} alapozva sikerült implementálni a DBOC számítását általános CI és CC hullámfüggvényekkel, valamint a fentebb ismertetett MP1 és MP2 szinteken, melyek egyaránt működnek a zárt héjú rendszerekre alkalmazott megszorítás Hartree-Fock (RHF), illetve a megszorítás nélküli Hartree-Fock (UHF) referenciafüggvényekkel. Az ACES2 Mainz-Austin-Budapest verziójában CCSD szintű implementációt tettünk elérhetővé, míg a CI módszerek, valamint a tetszőleges magas gerjesztéseket figyelembe vevő CC módszerek (CCSDT, CCSDTQ, stb.) használatára az ACES2-hoz kapcsolt MRCC program használatával nyílt mód. Valamennyi esetben lehetőség van az abeli molekuláris szimmetria explicit kihasználására. Az algoritmus nagy vonalakban egy hagyományos erőállandó-mátrix számítás^{60,61,64} menetét követi, az alábbi módosításokkal⁶⁸:

- ki kell számolnunk a DBOC-hoz szükséges speciális atompálya-integrálokat;
- a DBOC integrálok molekulapálya-reprezentációra való transzformálásával, majd a CPHF-mátrixelemek hozzáadásával előállítani a (45) és (46), majd azokból a (77), (78) és (79) integrálokat;
- az MP1 szint kivételével, a derivált hullámfüggvények ismeretében ki kell számolni a DBOC első tagját, mely a CI módszer esetén a derivált CI vektor normája, CC esetén (68) első két tagja, MP2 esetén pedig (85) első tagja;
- CC módszerek esetén meg kell határozni a normálásból származó járulékok ((68) harmadik tagja);

- a hagyományos szimmetrizált derivált sűrűségmátrixon felül ki kell számítani az anti-szimmetrizált derivált egyrészecske-sűrűségmátrixot is;
- végül a derivált és deriválatlan sűrűségmátrixokat össze kell szorozni a megfelelő DBOC integrálokkal.

Meg kell jegyezni, hogy a DBOC esetében a differenciáloperátornak a molekulapályákra való hatását a (77), (78) és (79) integrálokon keresztül vesszük figyelembe, mely némileg eltér a gradiens és második derivált algoritmusok^{55,60,61} által alkalmazott megközelítéstől, ahol a sűrűségmátrixhoz adunk hozzá egy ún. pályarelazációs járulékot. Ezért a DBOC ezen járulékek nélküli, ún. relaxálatlan sűrűségmátrixok használatát igényli.

A számítás költségét azonban sem ez a tény, sem a fenti lépések nem növelik érzékelhető mértékben a megfelelő második derivált (pl. erőállandó, illetve zérusponthoz tartozó rezgési energia) számoláshoz képest, így, ha nem lenne a pályarelazáció eltérő kezeléséből fakadó technikai különbség, a DBOC lényegében akár annak egyszerű melléktermékeként is előállna⁶⁸.

B. A nem-adiabatikus csatolási vektor, valamint LVC paraméterek EOM-CCSD szinten

A CCSD, illetve EOM-CCSD gradiens programok^{52,55,80} megfelelő átalakításával implementáltam a NACV, valamint a λ LVC paraméterek CCSD szintű számítását, a CFour programrendszerbe⁸⁴. Mint azt az előző fejezetben többször említettem, a meglévő gradiens program számos részét minimális módosítással lehetett ezekben az alkalmazásokban hasznosítani. Mindent egybevetve, az eljárás a NACV esetében az alábbi algoritmus szerint történik:

1. megoldjuk az alapállapotra vonatkozó Hartree-Fock és CCSD egyenleteket;
2. megoldjuk a CPHF egyenleteket, és az előálló U^x mátrixelemekkel felépítjük a (108) integrálokat;
3. kiszámoljuk mindkét érintett állapot bal- és jobboldali EOM-CCSD sajátvektorait;
4. meghatározzuk a W_i és W_j súlyfaktorokat;

5. egyenként, egymást után kiszámoljuk mindkét állapot energiájának gradiensét (\mathbf{G}_j és \mathbf{G}_i);
6. felépítjük a $\tilde{\mathbf{D}}^{ij}$ antiszimmetrikus egyrészesecske átmeneti sűrűségmátrixot, majd rögtön össze is szorozva a (108) integrálokkal, kiszámoljuk \mathbf{C}_{ij}^e -t;
7. felépítjük a már említett hipotetikus állapothoz tartozó összegvektorokat, majd kiszámítjuk ezen állapot \mathbf{G}_{i+j} gradiensét;
8. végül az egyes járulékokat a megfelelő együtthatókkal összeadva, meghatározzuk a NACV korrelációs részét a (104) egyenlet, valamint a teljes vektort a (89) egyenlet alapján.

Az LVC modell λ csatolásainak számítása szintén a fenti első öt lépéssel indul, melyeket - molekulapálya-járulék hiányában - a 7. lépés követ, azzal a módosítással, hogy az itt alkalmazott $\tilde{\mathbf{E}}$ vektor (116) kifejezése tartalmazza a már említett plusz tagot.

Az itt ismertetett eljárás 3. lépése is további fejlesztésre szorult, ugyanis a korábbi EOM-CCSD implementáció szekvenciálisan tárgyalta az egyes állapotokat, egy-egy állapot sajátvektorának konvergáltatása után folytatva az eljárást a következő állapottal. Ez a módszer azonban gyakran instabil, különösen, ha egymáshoz energiában közel eső állapotokat szeretnénk számolni. E helyett a csatolás számolásakor az általam fejlesztett, egyidejűleg több gyök megoldására képes ún. *multi-root*⁵⁸ Davidson technikán alapuló új megoldóprogramot alkalmazom, mely az egymáshoz nagyon közel fekvő állapotoknál fellépő konvergencia-problémákat is képes kezelni. Fontosnak tartom megjegyezni ugyanakkor, hogy ha a két állapot annyira közel kerül, hogy az a bevezetőben, illetve a [58] cikkben említett képzetes sajátérték-párokat eredményez, az eljárás még az ott bemutatott korrekciós formulák⁵⁸ alkalmazása esetén sem fog helyes csatolásvektorokat szolgáltatni, ugyanis ezek a korrekciók kizárólag az energiák fizikailag helyes értékre való korrigálására képesek. E korrekciós technikáknak a sajátvektorokra, illetve rajtuk keresztül a gradiensre való kiterjesztése a legfontosabb megoldandó feladatok közé tartozik a témában.

A fenti algoritmus alapján sejthető, hogy a NACV számítás többletköltsége nem igazán számottevő az érintett állapotokra vonatkozó klasszikus gradiens számításokhoz képest. Időigényesnek lényegében az 1. és a 3. lépések, valamint az 5. és 7. lépésekben megoldott Z-vektor-egyenletek számítanak, ahol csak ezen utóbbi jelentkezik tényleges több-

letköltségként. Fontos azonban hozzátenni, hogy az érintett állapotok megoldásvektorainak 7. lépésbeli összeadása miatt, mindkét állapot a számolásban használt szimmetriacsoport azonos irreducibilis reprezentációjába kell, hogy tartozzon. Ez szimmetrikus rendszerek különböző szimmetriájú állapotait érintő csatolások számolásakor a szimmetriacsoport rendjének kényszerű csökkentését teszi szükségessé, ami akár jelentősen is megnövelheti a költségeket.

V. TESZTEREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A. Az elektronkorreláció hatása a DBOC-re

Mint azt a bevezetőben említettem, javarészt a rendelkezésre álló módszerek hiánya miatt, az elektronkorreláció figyelembe vételének DBOC-re gyakorolt hatása korábban nem igazán volt ismert. Az általunk fejlesztett eszközök azonban lehetővé tették ennek széles körű tanulmányozását, melynek eredményeit foglalom össze az alábbiakban.

1. A korrelációs járulék nagysága és konvergenciája az elméleti szinttel

A legtriviálisabb kérdés, mely az elektronkorreláció hatásával kapcsolatban felmerül, a korrelációs járulék nagysága az egyes rendszerekben, valamint az egyes korrelációs módszerek relatív teljesítőképessége e konkrét mennyiség esetében. Ennek vizsgálata végett tesztszámításokat végeztem számos kisebb molekulán, melyek a [3] cikk termokémiai protokolljának tesztalmazásából származnak. Az eredményeket az I. táblázat mutatja be. Megfigyelhető, hogy a korrelációs járulék a teljes DBOC 1-4 százaléka, (kivéve a H_2 molekulát, melyben 11% ez az érték), ami kicsinek számít. Ennek is a 80-90 százalékát már a kétszeres gerjesztések figyelembe vételével megkapjuk, a három- és négyszeres gerjesztések járuléka egy nagyságrenddel kisebb, ami megfelel az energia viselkedésével kapcsolatos általános tapasztalatnak⁸⁵. A CC és CI eredmények összehasonlításával megállapítható, hogy míg a három- illetve négyszeres gerjesztések a CI esetben nagyjából hasonló korrekciót jelentenek, a CC módszereknél nagyságrendnyi különbség mutatkozik e kettő között. A DBOC viselkedése tükrözi tehát azt az általános tapasztalatot, miszerint a CI módszerek egy adott szinten jóval kevésbé hatékonyak a korrelációs effektus leírásában mint CC megfelelőik. Végül azonban a CISDTQ és CCSDTQ eredmények igen közelinek adódnak egymáshoz,

I. TÁBLÁZAT. Különböző CI, illetve CC szinteken számolt DBOC értékek cm^{-1} egységben. A számításokhoz használt egyensúlyi szerkezet meghatározása a [3]-ban alkalmazott CCSD(T)/cc-pVQZ szinten történt.

Módszer	H ₂	CH ₂	NH ₃	H ₂ O	HF	CO	O ₂	F ₂
a) cc-pVDZ bázis								
HF	99,38	471,06	574,92	600,37	604,56	879,61	1036,07	1136,80
CISD	111,91	480,38	591,81	615,69	616,38	889,46	1047,34	1148,79
CISDT		481,37	594,05	617,49	617,30	890,08	1047,91	1149,35
CISDTQ		481,94	596,24	619,18	618,18	891,57	1049,50	1150,91
CCSD	111,91	481,10	594,48	617,89	617,53	890,52	1048,56	1150,08
CCSDT		481,95	596,41	619,26	618,18	891,48	1049,35	1150,86
CCSDTQ		481,98	596,49	619,32	618,22	891,57	1049,50	1150,91
b) cc-pVTZ bázis								
HF	101,05	472,73	573,96	596,66	601,35	877,95	1034,45	1136,03
CISD	114,60	482,92	591,42	613,61	616,64	892,09	1051,66	1156,04
CISDT		483,69	591,13	615,21	617,69	892,86	1052,54	1156,78
CCSD	114,60	483,59	593,90	615,83	618,03	893,65	1053,75	1158,45
CCSDT		484,45	595,92	617,47	619,02	894,99	1055,10	1159,78

mintegy sejtetve, hogy az ennél is magasabb rendű gerjesztések figyelembe vétele már valóban elhanyagolható különbséget jelent. A korreláció tárgyalásában a CCSDTQ tehát lényegében konvergált eredménynek tekinthető, míg a leghatékonyabb rutin eljárásnak a korreláció akár 90%-át leíró CCSD mutatkozik: hibája minden vizsgált esetben 2 cm^{-1} alatt marad.

Mint arra korábban már többször kitértem, egy nagyobb rendszerre a CCSD szintű DBOC számolás is túl drága lehet, ilyenkor lehet jelentősége a fentebb ismertetett, per-

turbációs számításra alapuló közelítő eljárásoknak. Hogy ezek teljesítőképességéről minél teljesebb képet kapjunk, egy kiterjedtebb halmazon³ vizsgáltam meg az általuk szolgáltatott DBOC értékeket, összehasonlítva a megfelelő CCSD eredménnyel. A II. táblázat mutatja be a DBOC értékek korrelációs járulékait (ΔE_{DBOC}), MP1 és MP2, valamint CCSD módszerekkel számolva. Az eredményeket végignézve megállapítható, hogy mind az MP1, mind az MP2 módszer a CCSD korrelációs járulék viszonylag nagy részét adja vissza: az MP1 - valamelyest alulbecsülve a korrelációs effektust - hozzávetőleg 80-95 százalékát, míg az MP2 eredmények 95 és 105 százalék közötti értéke a módszernek a mennyiség túlbecslésére való hajlamát jelzi. Utóbbi az energia és más molekuláris tulajdonságok esetében is kifejezetten jellemző az MP2-re, ily módon megfelel a várakozásoknak.

Az általunk vizsgált valamennyi rendszerre⁸⁸ kapott eredmények statisztikai analízisével összességében megállapítható, hogy az MP1 átlagosan a CCSD korrekció 89 %-át, míg az MP2 a 98 %-át képes visszaadni, azaz - a konkrét alkalmazástól függően - mindkettő jól használható a jelentősen drágább CCSD alternatívájaként.

Meg kell említenünk azonban néhány fontos kivételt, ahol a perturbációs eredmények jócskán elmaradnak a várakozásoktól. Az egyik ilyen a NO (${}^2\Pi$) gyök, melyre a CCSD - a többi rendszertől eltérő módon - negatív korrelációs járulékot ad, míg az egymással is felettébb inkonzisztensnek tűnő MP eredmények pozitívat. A másik eset a CN (${}^2\Sigma$), amelyre az MP eredmények jelentősen túlbecsülik a korrelációs járulékot (az MP1 több mint 60, az MP2 több mint 50 százalékkal). Egyik jelenség sem meglepő azonban, lévén az irodalomból ismert tény^{89,90}, hogy e két nyílt héjú rendszert a spinszennyezés (illetve annak a kötéshosszal való gyors változása) miatt a perturbációs módszerek igen rosszul írják le. Mint azt Schlegel és munkatársai⁹¹ megmutatták, a probléma csak magasabb rendű perturbációs tárgyalással tűnik el. Megoldást jelentene ezekre az esetekre a *Restricted Open-shell Hartree-Fock (ROHF)* referenciafüggvény használata az *Unrestricted Hartree-Fock (UHF)* helyett, amelyet azonban a DBOC program a megfelelő perturbált pályákat számító modul hiánya miatt még nem támogat. Megjegyzendő, hogy a spinszennyezés problémája a többi vizsgált nyílt héjú rendszert nem érinti számottevően, legalábbis az *UHF-MP* és *UHF-CC* eredmények megfelelő egyezése erre enged következtetni. Említést érdemel még a H₂ molekula, melyre az MP1 mindössze 54, az MP2 pedig 81 százalékát adja vissza a CCSD korrelációnak. E jelenség hátterében az sejtethető, hogy itt a korrelációs effektus a teljes DBOC-ból jóval nagyobb részt tesz ki (mintegy 12 %-ot, szemben a többi

II. TÁBLÁZAT. DBOC korrelációs járulékok cm^{-1} egységben. Zárójelben a mennyiség CCSD-hez viszonyított százalékos értéke. A számítások aug-cc-pCVQZ^{86,87} bázissal, a [3]-ban ismertetett szerkezettel készültek.

	E_{DBOC}^{HF-SCF}	ΔE_{DBOC}^{MP1}	ΔE_{DBOC}^{MP2}	ΔE_{DBOC}^{CCSD}
C ₂ H ₂	806,44	29,13 (80,4 %)	34,73 (95,9 %)	36,22
CCH	777,04	23,15 (92,1 %)	22,51 (89,5 %)	25,14
CH	453,41	14,64 (78,1 %)	17,04 (90,9 %)	18,74
CH ₂	473,02	16,09 (92,8 %)	17,25 (99,5 %)	17,33
CH ₃	527,68	20,03 (92,3 %)	20,90 (96,3 %)	21,70
CN	810,46	22,54 (160,9 %)	21,08 (150,5 %)	14,01
CO	877,80	28,46 (90,4 %)	32,68 (103,8 %)	31,49
CO ₂	1385,96	44,68 (92,5 %)	50,53 (104,6 %)	48,32
F ₂	1135,84	35,85 (92,0 %)	40,06 (102,8 %)	38,98
H ₂	101,14	7,29 (54,6 %)	10,81 (81,0 %)	13,34
H ₂ O	595,00	21,51 (83,8 %)	25,16 (98,0 %)	25,68
H ₂ O ₂	1114,72	37,22 (81,3 %)	44,83 (97,9 %)	45,77
HCN	838,28	28,60 (83,0 %)	34,69 (100,6 %)	34,47
HCO	955,41	29,59 (89,8 %)	33,51 (101,7 %)	32,96
HF	600,37	20,61 (85,7 %)	24,15 (100,5 %)	24,04
N ₂	873,83	28,23 (88,1 %)	34,08 (106,4 %)	32,03
NH	517,25	15,05 (88,9 %)	16,66 (98,4 %)	16,92
NH ₂	563,97	18,38 (86,7 %)	20,24 (95,5 %)	21,19
NH ₃	572,83	22,33 (87,2 %)	23,99 (93,7 %)	25,59
NO	999,42	20,22	0,28	-11,05
O ₂	1034,31	32,06 (89,9 %)	37,50 (105,1 %)	35,67
OH	575,48	17,91 (86,4 %)	20,58 (99,3 %)	20,73

vizsgált rendszernél tapasztalt 3 - 4 %-kal), és a perturbációs sor konvergenciája is lassúnak adódik. Mindezek ellenére is elmondható azonban, hogy a perturbációs módszerek a CCSD olcsó és hatékony alternatívájának találtattak.

2. A DBOC korrelációs járulékanak bázisfüggése

Egy új mennyiség számításakor kiemelten fontos megvizsgálni, hogy az miként konvergál az alkalmazott bázis méretével. Erre a Dunning és munkatársai által kifejlesztett, szisztematikus felépítésű cc-pVXZ⁹², aug-cc-pVXZ⁸⁶, cc-pCVXZ⁸⁷ és aug-cc-pCVXZ^{86,87} bázisok (ahol X a D, T és Q szintek valamelyike) bázisok tűntek legalkalmasabbnak. A bázis polarizációs szintje (X) mellett vizsgáltuk a diffúz függvények ("aug" bázisok), illetve a törzselektronok korrelációját leíró függvények ("C"-vel jelölt variánsok) hatását. CCSD módszerrel számolt eredményeinket a III. táblázat tartalmazza. A törzselektron-korreláció hatásának tanulmányozásához a megfelelő elektronokat a korrelációs tárgyalásból ki kell zárni. Ezek illetően befagyasztását a táblázat egyes értékeinél látható *fc* jelölés jelzi, az eljárás bevett angol elnevezésére (*frozen core*) utalva. Az effektus maradéktalan figyelembe vételéhez szükséges továbbá az is, hogy a bázisból elhagyjuk a törzselektron-korreláció leírására szolgáló bázisfüggvényeket.

Megállapítható, hogy a polarizációs szint (X) növelése alig néhány hullámszámnyi hatással bír, ami - tekintve a bázisméretnek ezzel történő gyors növekedését, valamint a módszernek ezzel való igen rossz skálázódását - önmagában öröndetes tény. A legnagyobb effektust az F₂-nél (mintegy 11 cm⁻¹ különbség a cc-pVDZ és cc-pVQZ értékek között) látjuk, ami azonban összevág a molekula viselkedésével kapcsolatos általános tapasztalatokkal. A diffúz függvényeknek csak azon esetekben látszik hatása, ahol poláris, hidrogénatomot tartalmazó kötés van jelen: az F₂, O₂, CO, H₂ és CH₂ rendszereken lényegében semmit, míg a HF, H₂O, és NH₃ esetében néhány cm⁻¹-es változást észlelhetünk. Ez arra utal, hogy a DBOC pontos számításához fontos az elektronszerkezet precíz leírása a hidrogénatomok közelében, melyhez szükséges a diffúz függvények figyelembe vétele a bázisban. Ez az effektus - a várakozásoknak megfelelően - jelentősen csökken a bázis polarizációs szintjének növelésével.

A törzselektron-korrelációs függvények önmagukban nem nagyon befolyásolják az eredményt, nem így magának a törzselektron-korrelációnak a (cc-pCVXZ és cc-pVXZ(*fc*))

III. TÁBLÁZAT. CCSD szintű DBOC értékek különböző bázisokkal, cm^{-1} egységben. A számítások a [3]-ban ismertetett szerkezettel készültek.

Basis	H ₂	CH ₂	NH ₃	H ₂ O	HF	CO	O ₂	F ₂
cc-pVDZ(fc)	111,91	480,63	593,85	617,26	616,93	889,46	1047,43	1148,920
cc-pVTZ(fc)	114,60	482,36	592,27	614,10	616,26	890,74	1050,36	1155,00
cc-pVQZ(fc)	114,56	482,08	590,45	612,28	615,44	891,00	1050,80	1155,69
aug-cc-pVDZ(fc)	111,21	480,66	588,64	610,49	613,34	889,21	1047,59	1151,10
aug-cc-pVTZ(fc)	114,40	481,92	589,78	611,16	614,57	890,40	1049,90	1154,70
aug-cc-pVQZ(fc)	114,48	481,92	589,56	611,14	614,83	890,89	1050,60	1155,53
cc-pCVDZ(fc)	111,91	480,47	593,76	617,31	617,14	889,60	1048,04	1149,73
cc-pCVTZ(fc)	114,60	482,41	592,35	614,33	616,56	890,98	1050,83,	1155,67
cc-pCVQZ(fc)	114,56	482,06	590,41	615,51	615,51	891,04	1050,89	1155,90
cc-pCVDZ	111,91	487,18	600,70	624,48	624,10	903,70	1062,48	1163,71
cc-pCVTZ	114,60	490,64	601,08	623,68	625,91	908,93	1069,76	1174,42
cc-pCVQZ	114,56	490,51	599,31	621,79	625,01	909,39	1070,16	1174,97
aug-cc-pCVDZ	111,21	487,17	595,56	617,81	620,61	903,43	1062,57	1165,92
aug-cc-pCVTZ	114,40	490,27	598,59	620,76	624,29	908,74	1069,48	1174,30
aug-cc-pCVQZ	114,48	490,36	598,43	620,68	624,41	909,29	1069,98	1174,82

eredmények különbségeként kapható) járuléka, mely akár 20 cm^{-1} -es különbséget okoz, legnagyobbat az F₂-vel és az O₂ esetében. Ettől eltekintve azonban, a polarizációs szinttel, illetve a diffúz függvényekkel szembeni viselkedés a *frozen core* esetekben is hasonló ahhoz, amit az összes elektron korreláltatásával (*all electron*) kapott eredmények mutatnak.

Mindent egybevetve megállapítható, hogy a CCSD/aug-cc-pCVQZ eredmények a bázis szempontjából konvergálnak tekinthetők (legfeljebb 1 - 2 cm^{-1} -re lehetnek a teljes bázisra kapható limittől), ám már kisebb bázisok (például a cc-pCVTZ, illetve aug-cc-pCVTZ) használatával is lehetséges pontos értéket kapni. Mindképpen ajánlott viszont - a DBOC abszolút értékének szempontjából legalábbis - a törzselektron-korreláció figyelembe vétele.

3. A DBOC korrelációs járulékanak hatása az energiakülönbségekre

Bár a DBOC abszolút értékével kapcsolatban levont konklúziók is igen fontosak lehetnek, a gyakorlat szempontjából valódi relevanciával a számolt energiakülönbségekben megmutatózó effektusok bírnak. A korreláció illetően hatásának vizsgálatához néhány olyan hipotetikus reakciót választottunk, melyek mind az effektusok nagyságának, mind az egyes módszerek teljesítőképességének tanulmányozását lehetővé teszik.

1. Az $F+H_2 \rightarrow FH + H$ reakció

A többek által korábban már tanulmányozott^{16,31,93,94} $F+H_2 \rightarrow FH + H$ reakcióra kapott eredményeinket a IV. táblázat foglalja össze. Itt az energiafelület mindhárom stacionárius pontján kiszámítottuk a DBOC értékét, ezáltal nemcsak a reakció energiakülönbségéhez, de az aktiválási gát magasságához való hozzájárulást is meghatároztuk.

Mindenekelőtt megállapíthatjuk, hogy mind a reakció- mind az aktiválási energia DBOC járuléka meglehetősen kicsi (-0.22, illetve 0.21 kJ/mol). Az előbbi - hacsak nem kívánunk 1 kJ/mol-os hibánál is pontosabban számolni - elhanyagolható a -134 kJ/mol nagyságú⁶³ teljes energiakülönbséghez képest. Más a helyzet azonban a hozzávetőleg 4 kJ/mol⁶³ aktiválási energia esetében, melynek mintegy 5%-át tisztán a DBOC adja.

Ennél is érdekesebb az, hogy a DBOC reakcióenergiához való hozzájárulásának közel fele a korrelációból származik, egyértelművé téve, hogy a jelenség *HF* szintű számítása teljesen megbízhatatlan értékeket szolgáltat. A korrelációs tárgyalás szempontjából a CCSD/aug-cc-pCVTZ szint megfelelőnek tűnik: a háromszoros gerjesztések járuléka öröndetesen kicsi (kevesebb mint 0,01 kJ/mol), és a bázis további növelése sem változtat érdemben az eredményen.

2. Atomizációs energiák

Az egyik legfontosabb alkalmazási terület, ahol a DBOC-nek jelentősége van, a már korábban említett nagy pontosságú képződéshők és atomizációs energiák számítása^{3,4,7,95}. A legtöbb ilyen alkalmazás ma már olyan pontossággal tárgyalja ugyanis az érintett rendszerek elektronszerkezetét, hogy a DBOC-hez hasonló nagyságrendű korrekciók az egész protokoll teljesítőképességét is alapvetően befolyásolják. Erre jó példa a transz-butadién atomizációs energiája⁹⁶, ahol a DBOC hozzájárulása *HF* szinten mintegy 0,83 kJ/mol nagyságú. Amint a korrelált számítás elérhetővé vált, célszerűnek látszott megnézni, hogy a magasabb szintű módszerek alkalmazása mennyiben módosítja ezt az értéket. Az eredményeket az V. táblázat

IV. TÁBLÁZAT. DBOC hozzájárulások a $F+H_2 \rightarrow HF + H$ reakció energiakiülönbségéhez (ΔE_R^{DBOC}) és aktiválási energiájához (ΔE_{act}^{DBOC}). A használt szerkezetek a [63]-ban ismertetett CCSD(T)/aug-cc-pV5Z(F)/cc-pV5Z(H) szintűek.

	HF	CCSD	CCSDT	HF	CCSD	HF	CCSD
	aug-cc-pCVDZ			aug-cc-pCVTZ		aug-cc-pCVQZ	
a) egyedi DBOC értékek / cm^{-1}							
H	59,5	59,5	59,5	59,7	59,7	59,7	59,7
F	568,9	583,1	583,5	568,8	587,5	568,8	587,8
H ₂	98,1	111,2	111,2	100,9	114,4	101,1	114,5
HF	600,8	620,6	621,4	600,2	624,3	600,3	624,4
F...H ₂ (TS)	682,0	712,9	714,1	683,7	719,4	683,8	719,9
b) reakció- és aktiválási energiához való hozzájárulások / (kJ mol ⁻¹)							
ΔE_R^{DBOC}	-0,08	-0,17	-0,16	-0,12	-0,22	-0,12	-0,22
ΔE_{act}^{DBOC}	0,18	0,22	0,23	0,17	0,21	0,17	0,21

foglalja össze, ahol feltüntettem a butadién és az azt felépítő atomok egyedi DBOC járulékait is, különböző elméleti szinteken számolva. Megállapíthatjuk, hogy a korreláció figyelembe vétele jelentősen módosítja a DBOC hozzájárulást, a mennyiség körülbelül fele lesz a HF szinten kapott eredménynek. Ezt alapvetően a magán a butadién molekulán észlelhető igen nagy (kb. 50 cm^{-1} nagyságú) korrelációs járulék okozza, a többi rendszeren ugyanis vagy igen kicsi (a szénatomon 3 - 4 cm^{-1}), vagy - a hidrogénatom esetében - zérus ez az érték. A korrelációs effektus minket is meglepő nagysága azt teszi nyilvánvalóvá, hogy hasonló alkalmazásokban elengedhetetlen a korreláció figyelembe vétele: a HF szint ugyanis nem csak pontatlan, de bizonyos esetekben egyenesen félrevezető eredményt produkál.

Magukat a korrelációs módszereket hasonlítva össze egymással, megállapítható, hogy az MP1 és MP2 itt sem teljesít rosszul: előbbi 62 %-át, utóbbi 79 %-át adja vissza a CCSD korrekciónak. Ez alapján - a konkrét alkalmazástól függően - mindkettő alkalmasnak látszik a HF eredmények javítására. Hibájuk (0,15 kJ/mol az MP1 és 0,08 kJ/mol az MP2 esetében) már a legtöbb nagy pontosságú termokémiai protokoll számára is elfogadható.

V. TÁBLÁZAT. DBOC hozzájárulások a transz-butadién atomizációs energiájához (ΔE_{atom}^{DBOC}). A butadién molekulán végzett számítások a [96]-ban ismertett CCSD(T)/cc-pVQZ szintű egyensúlyi szerkezetnél készültek.

	HF	CCSD	HF	CCSD	HF	MP1	MP2	CCSD
	cc-pCVDZ		cc-pCVTZ		aug-cc-pCVTZ			
a) Egyedi DBOC értékek / cm^{-1}								
H	59,7	59,7	59,7	59,7	59,7	59,7	59,7	59,7
C	364,4	373,1	364,3	375,2	364,3	374,1	375,4	375,2
C ₄ H ₆	1739,8	1811,7	1744,5	1822,2	1744,6	1804,4	1815,3	1821,2
b) Atomizációs energia járulékok / (kJ mol^{-1})								
ΔE_{atom}^{DBOC}	0,91	0,46	0,85	0,44	0,84	0,60	0,53	0,45

A bázismérettel szembeni viselkedést vizsgálva az előző fejezetben megfigyelt trendet látjuk: az eredmény gyorsan konvergál, az aug-cc-pCVTZ bázist lényegében bármely alkalmazás elvárásait kielégítő választássá téve.

Az eddigiek alapján az is sejthető, hogy mind a DBOC maga, mind annak korrelációs járuléka nő a molekula méretével, ami, mivel a megfelelő atomi járulékok igen kicsik, az atomizációs energiákhoz való hozzájárulásra is hasonló hatással lehet. Ennek igazolására nagyobb rendszereken is kívántam tesztszámításokat végezni, melyre szisztematikus jellege miatt alkalmasnak látszott a benzol (C₆H₆), naftalin (C₁₀H₈), antracén (C₁₄H₁₀) és tetracén (C₁₈H₁₂) sorozat. Ezek a korábban látottaknál lényegesen nagyobb molekulák, melyeken – a benzol kivételével – egy CCSD szintű DBOC számítás is túl költséges lenne, így az olcsóbb MP1 és MP2 módszereket használtam. A használt cc-pCVTZ bázis 342 bázisfüggvényt tartalmazott a benzol, 542-t a naftalin, 742-t az antracén és 942-t a tetracén esetében, utóbbi kettő esetében már az MP2 szintű tárgyalást is lehetetlenné téve. (Természetesen egy kisebb bázisban magasabb szintű korrelációs tárgyalásra nyílt volna mód, vizsgálatom tárgya azonban ezúttal elsősorban a DBOC járulék viselkedése volt egy gyakorlatilag konvergált bázisban.) Az egyensúlyi szerkezeteket *frozen core* MP2 / cc-pVTZ szinten határoztam meg. Az eredményeken, melyeket a VI. táblázat foglal össze, látszik hogy a DBOC járulék valóban nő a molekula méretével, s az 1,8 kJ/mol-os átlagos érték

VI. TÁBLÁZAT. DBOC járulékok ($\Delta E_{\text{atom}}^{\text{DBOC}}$) a benzol (C_6H_6), naftalin (C_{10}H_8), antracén ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) és tetracén ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$) atomizációs energiájához HF, MP1 és MP2 szinteken, cc-pCVTZ bázisban.

	HF-SCF	MP1	MP2
a) Egyedi DBOC értékek / cm^{-1}			
H	59,7	59,7	59,7
C	364,3	374,3	375,5
C_6H_6	2461,9	2547,3	2558,1
C_{10}H_8	3994,1	4129,6	4148,2
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	5528,4	5713,8	—
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	7065,0	7300,1	—
b) Atomizációs energia hozzájárulások / (kJ mol^{-1})			
$\Delta E_{\text{atom}}^{\text{DBOC}}(\text{C}_6\text{H}_6)$	0,98	0,68	0,63
$\Delta E_{\text{atom}}^{\text{DBOC}}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$	1,51	1,09	1,01
$\Delta E_{\text{atom}}^{\text{DBOC}}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})$	2,02	1,47	—
$\Delta E_{\text{atom}}^{\text{DBOC}}(\text{C}_{18}\text{H}_{12})$	2,50	1,84	—

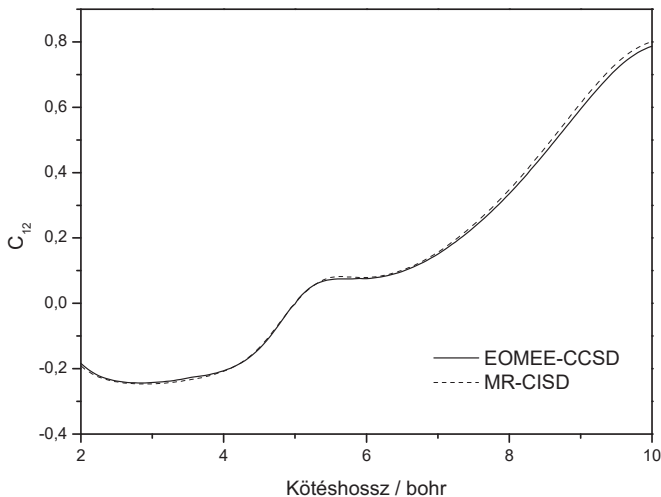
már a gyakran emlegetett „kémiai pontossághoz” sem hanyagolható el. Egy hattagú gyűrű hozzáadásakor nagyjából 0,4 kJ/mol-os növekedés tapasztalható, ami lineáris skálázódásra utal, sejtetve, hogy a DBOC-nak a még nagyobb aromás rendszerek (illetve jó eséllyel egyéb szénhidrogének esetében is) ennél is nagyobb jelentősége van. Maga a korrelációs járulék a *HF* szintű eredményt 25 - 30% -al módosítja kivétel nélkül negatív irányba, ismét megmutatva, hogy a *HF* módszer a mennyiséget erősen túlbecsüli. Figyelembe véve azt is, hogy az MP1 módszer a *HF*-hoz képest is csak kis pluszköltséget jelent (lásd II.A.3 fejezet), a jövőben valamennyi alkalmazáshoz a DBOC valamilyen korrelált szinten történő figyelembe vétele javasolható.

B. Nem-adiabatikus csatolási vektorok a LiH molekulában

Mivel a nem-adiabatikus csatolási vektorok EOMEE-CCSD szintű számítása szintén új eszköz az *ab initio* kvantumkémiai módszerek között, validálása, illetve teljesítőképességének vizsgálata kivételes jelentőséggel bír. Ezt némileg megnehezítette az a tény, hogy a NACV számítása nemigen megoldott más *single reference* módszerekkel sem, így összehasonlítási alapként a Lischka és munkatársai¹⁰ által fejlesztett, a Columbus programrendszerben⁹⁷ elérhető MR-CISD implementáció volt alkalmas. E két módszer eredményeinek értelmes összehasonlítása, azok merőben eltérő formalizmusa miatt, elsősorban kisebb rendszerek esetében lehetséges, ahol is mindkét megközelítés a *Full-CI*-hez közeli eredményt szolgáltat. Kiváló példának kínálkozott ily módon a mindössze 4 elektront tartalmazó LiH molekula, melyben korábban már Zrafi és munkatársai⁹⁸ is kiterjedten vizsgálták a nem-adiabatikus kölcsönhatásokat.

Mindkét módszerrel kiszámoltam tehát a nem-adiabatikus csatolási vektort ebben a rendszerben különböző kötéstávolságok mellett, a Dunning és munkatársai⁹²-féle cc-pVQZ bázisban. Az MR-CISD esetében egy 4 pályából és 2 elektrontól álló teljes aktív teret alkalmaztam. Az S_1 és S_2 (S_0 az alapállapot) állapotokra kapott eredményeket az 1., míg az S_2 és S_3 állapotokét a 2. ábra mutatja be.

Látszik, hogy a két módszerrel kapott eredmény nagyon közel van egymáshoz, és korántsem csak az egyensúlyi kötéstávolság környékén – ez lényegében elvárás az EOMEE-CCSD felé – de attól igen távol is. Ez azért meglepő, mert ismert, hogy a kötéhossz nagymértékű nyújtásával az alapállapot *single reference* karaktere csökken, így CCSD leírásának minősége is romlik. (Ezt egyébiránt az is jelzi, hogy az ábrán szereplő 10 bohr-os maximális kötéstávolság felett már nem konvergáltak az alapállapotú CCSD egyenletek sem.) A mindennek ellenére a nem-adiabatikus csatolási vektoroknál tapasztalt kiváló egyezés tehát azt sejteti, hogy a gerjesztett állapotok (és azok kölcsönhatásai) leírásának pontossága nem feltétlenül függ olyan nagy mértékben az alapállapotétól, mint azt korábban magunk is gondoltuk. Bár egy ilyen méretű molekulára kapott eredményekből általános következtetést nem volna szerencsés levonni, mégis meg kell jegyezni, hogy ezek alapján az EOMEE-CCSD alkalmazhatóságának határai a CCSD-énél tágabbak, illetve attól részben függetlenek is lehetnek. Természetesen az, hogy ez mennyire van így, mindig a konkrét rendszer függvénye.

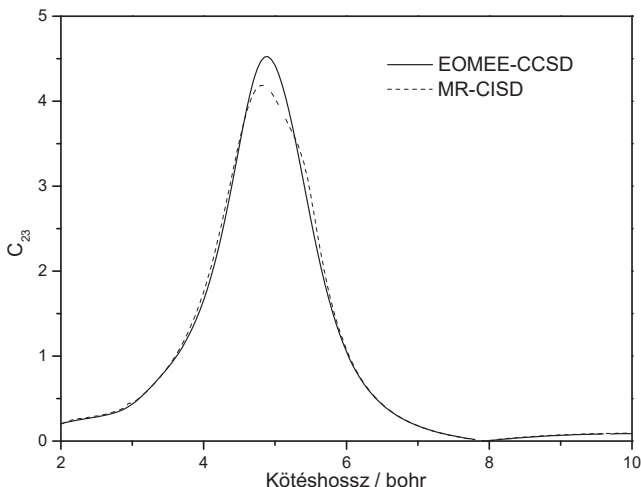


1. Ábra. Nem-adiabatikus csatolás a LiH molekula S_1 és S_2 gerjesztett állapotai között atomi egységben, a Li-H koordináta nyújtása mellett

Mindazonáltal, összességében véve kétségtelenül megállapítható, hogy az EOMEE-CCSD szintű NACV számítására fejlesztett eszköz helyes és az elvárásoknak megfelelően pontos eredményt ad.

C. A pirazin abszorpciós spektrumának szimulációja LVC modellben

A Lineáris Vibronikus Csatlós modell korábban bemutatott paramétereinek EOM-CCSD szintű számítását leginkább egy LVC szimuláció elvégzésével látszott célszerűnek tesztelni. Mivel, mint azt a bevezetőben említettem, az LVC modellpotenciál felépítéséhez szükséges mennyiségeket kizárólag a molekula egyensúlyi szerkezeténél kell kiszámítani, az ezekben a régiókban rendszerint kiválóan működő *single reference* Coupled-Cluster alapú technikák nagyon hatékony eszközök lehetnek. Mivel az abszorpciós spektrumot a nem-adiabatikus kölcsönhatások sok esetben nagy mértékben módosítják, azok figyelembe vétele különös



2. Ábra. Nem-adiabatikus csatolás a LiH molekula S_2 és S_3 gerjesztett állapotai között atomi egységben, a Li-H koordináta nyújtása mellett

jelentőséggel bír.

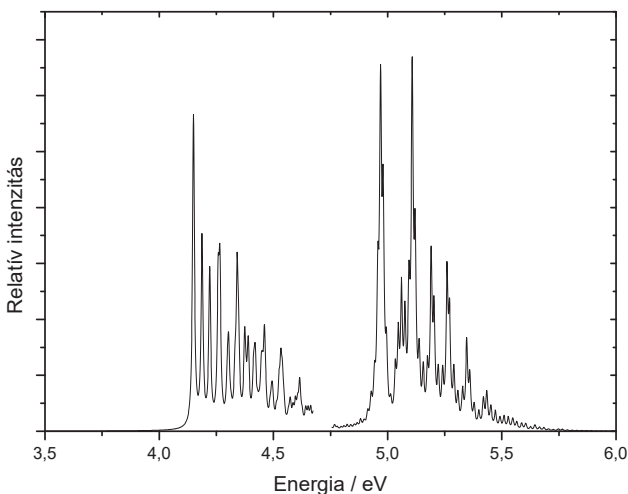
Ilyen molekula a pirazin (1,4-diazin) is, melynek - és más hasonló azobenzoloknak - az abszorpciós spektrumával mind kísérleti^{99–103}, mind elméleti^{104–111} szakemberek intenzíven foglalkoztak. Utóbbi vizsgálatokból kiderült, hogy a Franck-Condon régióban a nem-adiabatikus, illetve vibronikus kölcsönhatások kivételesen fontosak. A pirazint - relatíve kis mérete mellett - tesztrendszerként az is vonzóvá tette, hogy alacsony forráspontja révén gázfázisú kísérleti spektrumok állnak rendelkezésre róla, melyek felbontása lényegesen nagyobb a kondenzált fázisban felvettekénél.

Az LVC szimulációhoz a molekula harmonikus frekvenciái és rezgési normálkoordinátái mellett a szimulációban figyelembe vett elektronállapotok vertikális gerjesztési energiáit, átmeneti momentumait, gradienseit (az LVC formalizmusban ezek a κ csatolások), valamint az állapotok közötti λ csatolást kell kiszámítani. A számításokat a Del Bene és

munkatársai¹⁰⁸ által javasolt elméleti szinten végeztem, azaz a Sadlej¹¹² által kifejlesztett polarizált bázisban és az EOMEE-CCSD módszerrel. CCSD szinten határoztam meg az egyensúlyi szerkezetet és a rezgési frekvenciákat valamint normálkoordinátákat, míg a gerjesztett állapotokat érintő mennyiségeket EOMEE-CCSD-vel. A spektrum legalacsonyabb energiájú sávjának szimulációját tűzve ki célul, a legalacsonyabb három gerjesztett elektronállapotot vettem figyelembe, melyek vertikális gerjesztési energiái rendre 4,34 eV, 5,09 eV és 5,20 eV. Ezen állapotok szimmetriáját, karakterét és egyéb tulajdonságait Del Bene és munkatársai¹⁰⁸ kiterjedten tanulmányozták, így itt csak két fontos dolgot jegyeznek meg velük kapcsolatban. Az egyik, hogy az 5,20 eV-os állapot szimmetriaokokból tiltott (úgynevezett sötét állapot, *dark state*), így a spektrumban hozzá tartozó átmenet csak egy nem zérus átmeneti momentumú állapottal való vibronikus kölcsönhatáson keresztül jelenhet meg. A másik, hogy mindhárom állapot különböző szimmetriájú, ami azzal jár, hogy egyetlen λ csatolásnak sem lesz totálszimmetrikus komponense. Utóbbi azért érdekes, mert így ezen konkrét esetben a λ csatolás definíciója egyezik Ichino és munkatársai⁷⁹ azon ajánlásával, hogy a totálszimmetrikus kitérítések mentén az \mathcal{R} és \mathcal{L} EOM sajátvektorokat is engedjük változni. (Mi, mint azt a II.C fejezetben részletesen tárgyaltam, semmilyen kitérítés mentén nem tesszük ezt.)

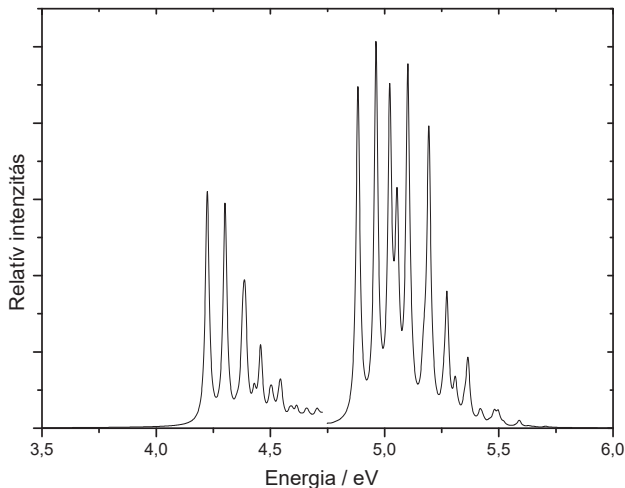
Mivel az LVC modell normálkoordináta-reprezentációban dolgozik, így a κ és λ csatolásokat az egyensúlyi erőállandó-mátrix segítségével normálkoordináta-reprezentációra kell transzformálni. Ennek elvégzése után nyilvánvalóvá vált, hogy a molekula viszonylag magas szimmetriája miatt kevés az olyan rezgési módus, melynek mentén akár a κ , akár a λ csatolásoknak nem zérus értéke van: mindössze 15 van belőlük. Ez azért előnyös, mert így a szimuláció során ezeknek jó részét figyelembe lehet venni. Mivel azonban az LVC számítás memória- és számításgénye a figyelembe vett rezgési módusok számával drámaian nő, miközben a módusok relevanciája az eredmény minőségére lehet nagy hatással, így ezeknek a módusoknak a kiválasztása különös jelentőséggel bír. Ezt ebben az esetben a következő, viszonylag automatizált eljárással lehetett elvégezni: feltételezve, hogy az egyes módusok relevanciája a κ és λ csatolások abszolút értékével van kapcsolatban, egy-egy elektronállapoté - a végső spektrum szempontjából - pedig annak átmeneti momentumával, a normálkoordináta-reprezentációban felvett κ és λ vektorokat az állapot átmeneti momentumával súlyoztam, majd a rezgési módusokat a maximális súlyozott κ , illetve λ értékek szerint állítottam sorba. A λ csatolások esetében súlyfaktorként a két

érintett állapot átmeneti momentumai közül a nagyobbakat alkalmaztam. Az ily módon a remélt relevanciájuk szerint rendezett tizenöt módus közül végül a tizenegy legfontosabbat vettem a szimulációnál figyelembe, melyek mindegyikén 4 és 6 közötti számú rezgési bázisfüggvényt helyeztem el. A szimulációt a Stanton¹¹³ által fejlesztett SIM programmal végeztem, mely a CFOUR programrendszer egy nem publikus modulja. Az eljárás az LVC modell-hamilton operátor sajátértékeit, mint a vibronikus átmenetek energiáit, valamint a hozzájuk tartozó - az átmeneti momentumokkal arányos - intenzitásértékeket szolgáltatja. A kísérlettel való összehasonlításhoz ezekből az adatokból spektrumot szimulálunk, mely az egyes átmenetknél elhelyezett, adott félértékszélességű Lorentz vagy Gauss típusú függvények konvolúcióját jelenti. A félértékszélesség megválasztásával a szimulált spektrum felbontása az összehasonlítási alapként használt kísérleti spektrumhoz igazítható. Lévén utóbbi a pirazin esetében gázfázisban készült⁹⁹, a szimulációhoz 0,02 eV félértékszélességű Lorentz-függvényeket választottam.



3. Ábra. A pirazin szimulált abszorpciós spektruma λ csatolások figyelembe vételével

Mivel a legfontosabb kérdés a λ csatolásoknak a spektrumra gyakorolt hatása volt, így a

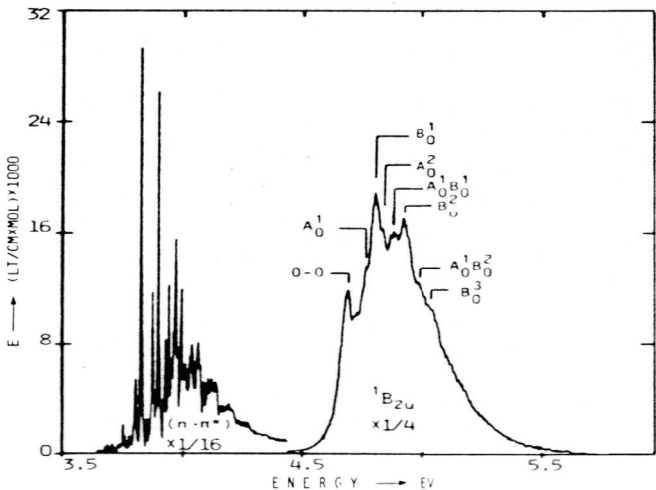


4. Ábra. A pirazin szimulált abszorpciós spektruma λ csatolások nélkül

szimulációt ezek figyelembe vételével és anélkül is elvégeztem. Az így kapott két spektrum rendre a 3. és 4. ábrákon látható, míg a Bolovinos és munkatársai⁹⁹ által felvett kísérleti spektrumot az 5. ábra mutatja be. Mivel utóbbiban az S_1 állapothoz tartozó sáv négyszeres nagytávolságban szerepel, a szimulált spektrumot is hasonlóan ábrázoltam.

Megfigyelhető, hogy a λ csatolások figyelembe vétele az S_1 sáv jelentős eltolódását okozza az alacsonyabb energiák felé, melynek első átmenete ezáltal jóval közelebb kerül a kísérleti 0-0 átmenet 3,8 eV-os energiájához. Ezzel mintegy egyidejűleg, az S_2 sáv némileg a magasabb energiák felé tolódik el, azaz a két, egymással kölcsönható állapot energiája távolodik egymástól. Ez teljes mértékben megfelel a várakozásoknak. A λ csatolások másik nagy hatása, hogy az állapotok vibronikus kölcsönhatásával rengeteg új átmenet jelenik meg a spektrumban, melyek mindkét sáv szerkezetét lényegesen bonyolultabbá teszik, az S_2 sávnak pedig az alakját is jelentősen megváltoztatják.

Ha egy nagy átmeneti momentumú és egy sötét állapot vibronikusan kölcsönhat egymással, az a sötét állapothoz tartozó új sáv megjelenését okozhatja, amit „intenzitás



5. Ábra. A pirazin kísérleti abszorpciós spektrumának⁹⁹ legalacsonyabb energiájú tartománya

átadás" (*intensity borrowing*) néven tart számon az irodalom. Esetünkben az S_2 és a sötét S_3 állapotok esetében tapasztalhatnánk ilyen jelenséget. Megállapítható azonban, hogy ezek kölcsönhatása nem gyakorol számottevő hatást a spektrumra, legalábbis új sáv megjelenését biztosan nem okozza.

Összességében megállapítható, hogy a λ csatolások a spektrumot - különösen a sávok pozíciójának tekintetében - jelentősen közelítik a kísérleti spektrumhoz. Ugyanakkor az attól való eltérés mind a csúcsok pozíciója, legfőképpen pedig azok relatív intenzitása szempontjából igen jelentős marad. Ezt a jelenséget (mely egyébként a figyelembe vett rezgési módusok és az azokon elhelyezett bázisfüggvények számának változtatására is invariánsnak találtott), figyelembe véve az elektronszerkezet igen magas szintű tárgyalását, minden valószínűség szerint az LVC modell korlátai okozzák. A (30) sorfejtés lineárisnál magasabb rendű tagjainak elhanyagolása ugyanis meglehetősen durva közelítést jelent, mely a pirazinéhoz hasonló mértékű és bonyolultságú vibronikus kölcsönhatások maradéktalan figyelembe vételére már aligha képes.

VI. ALKALMAZÁS: A CITOZIN ABSZORPCIÓS SPEKTRUMA

Kevés molekula fotokémiai viselkedését övezte az elmúlt években akkora tudományos érdeklődés, mint a nukleotidbázisokét. Gerjesztett állapotaik szokatlanul rövid élettartamának molekuláris hátterét ma is sokan, sokféle módszerrel igyekeznek megérteni. Az elmélet szempontjából problémát jelent, hogy ezeknek a molekuláknak a mérete már sokszor akadály a kellően pontos tárgyalásnak, így az irodalomban is gyakran találunk egymásnak ellentmondó, de egymástól legalábbis jelentősen különböző adatokat. Ez nem csak a kutatások fókuszában álló kérdéskörrel, a gerjesztett állapotok deaktiválódásának folyamatával kapcsolatban észlelhető, de meglepő módon még az olyan alapvető területeken is, mint például az abszorpciós spektrumok értelmezése. Ez így volt a citozin legfontosabb, amino-keto tautomerjének esetében is, melyet számos kísérleti csoport vizsgált. Többek között trimetilfoszfát oldatban¹¹⁴, filmen^{115,116}, egykristályon és vizes oldatban¹¹⁷ vettek fel róla UV spektrumokat, melyek legalacsonyabb energiájú részén minden esetben széles sávot találtak. Ezeket kivétel nélkül négy külön sávra, mint külön elektronállapotokhoz tartozó átmenetekre bontották fel, a dekonvolúció jelentős bizonytalansága ellenére is kijelentve, hogy a spektrum ezen régióját négy átmenet alkotja. Eyring csoportja¹¹⁸ – a spektrumot a benzoléhoz hasonlítva – így fogalmaz: "The results give conclusive evidence for four electronic transitions in the cytosine bases above 190 nm which may be related to the B_{2u} , B_{1u} and E_{1u} bands of benzene." Zaloudek és munkatársai¹¹⁷ lineáris dikroizmus (LD) technika segítségével alkottak pontosabb képet az abszorpciós sávról úgy, hogy az intenzitásoknak a polarizáció irányával történő változását vizsgálták. Ezzel megállapították, hogy a spektrumban egyetlen A'' szimmetriájú átmenet sem jelenik meg, csakis négy $\pi - \pi^*$ típusú állapot $\nu = 37500, 43000, 45200$ és 50000 cm^{-1} energiáknál.

Ezek a kísérleti tapasztalatok azonban, mint azt látni fogjuk, némileg meglepőek az elméleti eredmények fényében. Megvizsgáltuk¹¹⁹ ugyanis a molekula négy legalacsonyabb gerjesztett állapotának vertikális gerjesztési energiáit, és összehasonlítottuk más csoportok¹²⁰⁻¹²³ korábbi számításaival. Itt is az EOM-CCSD, illetve, a háromszoros gerjesztések hatásának figyelembe vétele céljából az EOM-CC3¹²⁴ módszereket alkalmaztuk cc-pCVDZ, illetve cc-pCVTZ bázisokban, CCSD/cc-pVDZ szintű egyensúlyi szerkezet mellett. Az eredményeket a VII. táblázat mutatja be. Észrevehető, hogy a cc-pCVDZ és cc-pCVTZ bázisokban számolt eredmények között minimális (0,05 eV) különbség van, így a kisebb

bázis használata is elegendőnek látszik. Az EOM-CC3-al való összehasonlításból úgy tűnik, hogy a CCSD módszer jelen esetben kb. 0,3 eV-al túlbecsüli a gerjesztési energiát. A többi számítás közül mindenképp említést érdemel a CAS-PT2, ezt ugyanis a legmegbízhatóbb módszerek között tartják számon. Itt azonban 0,4-0,5 eV-al is alul látszik becsülni a gerjesztési energiát, sejtetve, hogy a perturbációs tárgyalás nem pontos. Ezt jelzi egyébiránt a CASSCF referenciafüggvény kis (0,7 körüli) súlya is a perturbációs sorfejtésben¹²⁰. A CAS-SCF eredmények¹²⁰⁻¹²² általában sem tűnnek számottevően rosszabbnak a CAS-PT2-nél, legalábbis az első ($2A'$) átmenetre nem: előbbiek inkább túl- míg utóbbi alulbecsüli a gerjesztési energiát. Erre az állapotra az időfüggő sűrűségfüggvény (TD-B3LYP) és a szemempirikus DFT-MRCI eredmények is meglehetősen jól egyeznek. A $3A'$ és $2A'$ állapotok közötti különbség valamennyi módszer esetében nagyjából 1 eV-nak adódik, míg az $1A''$ állapot a CAS-PT2 és az EOM-CC szerint egyaránt e kettő közé esik 0,4-0,5 eV-al a $2A'$ állapot energiája fölé. Ehhez képest a CAS-SCF és a TD-B3LYP nagyot téved, míg a DFT/MRCI¹²³ 0,2 eV-t jósol. A $2A''$ állapot esetében jelentős eltérések mutatkoznak a különböző CAS módszerek^{120,122} eredményei között, mintegy jelezve, hogy ez az állapot igen érzékeny az aktív tér megválasztására.

Bár a VII. táblázat eredményei egymással konzisztensnek jó indulattal sem nevezhetők, mégis megegyeznek a tekintetben, hogy a 7 eV alatti energiatartományban csak két átmenetet - a két A' ($\pi - \pi^*$) állapotot - jósolnak észlelhető intenzitásúnak. Az ezek között elhelyezkedő $1A''$ átmenet rendkívül gyenge, csakúgy mint a $2A''$, amely ráadásul még el is tűnik a spektrumban a hozzá igen közeli és világos $2A'$ állapot sávja alatt. Ez láthatólag ellentmond a kísérleti csoportok négy darab állapotról szóló megállapításainak.

Ezt az ellentmondást feloldhatta volna az, ha sikerül megmutatni, hogy a két A' és a két A'' állapot egymással vibronikusan kölcsönhat, és utóbbiak az előző fejezetben már említett *intensity borrowing* jelenség formájában a spektrumban is megjelenő intenzitást kapnak az A' állapotoktól. Ez azonban, az abszorpciós sáv bonyolult rezgési szerkezete miatt kizárólag egy teljes vibronikus szimuláció elvégzésével tűnt igazolhatóan. Erre a feladatra kínálkozott kiváló eszköznek az LVC modell az EOM-CCSD szintű paraméterekkel, amely - figyelembe véve a módszer kiemelkedő teljesítőképességét a gerjesztési energiák tekintetében - kellően megbízható leírást ígért.

Elvégeztem tehát a citozin molekula abszorpciós spektrumának LVC szimulációját, 4 elektronállapot és 14, egyenként 3 és 5 közötti számú rezgési bázisfüggvénnyel ellátott rezgési

VII. TÁBLÁZAT. A citozin molekula vertikális gerjesztési energiái eV egységben ($1 \text{ eV} \approx 8066 \text{ cm}^{-1}$), zárójelben a megfelelő oszcillátor erősségek 10^{-3} atomi egységben

Módszer	2 A' ($\pi - \pi^*$)	3 A' ($\pi - \pi^*$)	1 A'' ($\sigma - \pi^*$)	2 A'' ($\sigma - \pi^*$)
EOM-CCSD ^a	5,11(46)	6,11(157)	5,54(1)	6,15(i1)
EOM-CCSD ^b	5,06(51)	6,06(161)	5,51(2)	6,14(i1)
EOM-CC3 ^c	4,87(47)	5,76(131)	5,26(1)	6,09(i1)
CAS-SCF ¹²⁰	5,18(-)	6,31(-)	5,13(-)	7,14(-)
CAS-PT2 ¹²⁰	4,39(61)	5,36(108)	5,00(5)	6,53(1)
CAS-SCF ¹²¹	5,21(-)	-	5,24(-)	6,00(-)
TD-B3LYP ¹²¹	4,71(36)	-	4,76(2)	5,15(1)
CAS-SCF ¹²²	5,43(-)	-	5,40(-)	5,73(-)
CAS-PT2 ¹²²	4,50(65)	-	4,88(1)	5,23(3)
DFT-MRCI ¹²³	4,83(80)	5,67(181)	5,02(2)	5,50(1)

a) cc-pCVDZ bázis¹¹⁹. b) cc-pCVTZ bázis¹¹⁹. c) cc-pVDZ bázis, frozen core¹¹⁹

normálmódus figyelembe vételével. Utóbbiakat CCSD módszerrel határoztam meg, cc-pVDZ bázisban. Az LVC Hamilton-mátrix dimenziója hozzávetőleg $1,5 \times 10^8$ volt. A használt rezgési módusok frekvenciáit és az LVC paramétereket a VIII. táblázat mutatja be.

A citozin legalacsonyabb energiájú abszorpciós sávjának 0,05 eV-s félértékszélesség használatával szimulált spektruma látható a 6. ábrán, a λ csatolások figyelembe vételével, illetve anélkül. Megfigyelhetjük, hogy a két görbe a teljes spektrumtartományban igen közel fut egymáshoz, azaz az állapotok közötti csatolások lényegében semmilyen látványos hatást nem gyakorolnak a spektrumra. Ez cáfolja tehát azon hipotézisünket, miszerint a nem-adiabatikus vibronikus kölcsönhatások új, az A'' állapotokhoz rendelhető átmenetek megjelenését okoznák. A tény, hogy új átmenetet egyáltalán nem találunk, valamint hogy az A'' állapotok intenzitása önmagában elhanyagolhatóan kicsi, egyértelművé teszi, hogy a vizsgált régióban kizárólag a két A' elektronállapot átmenetei találhatóak. (Ezt egyébiránt egy másik, az A'' állapotok nélküli szimulációval is ellenőriztem, mely pontosan ugyanilyen spektrumot eredményezett.)

A 6. ábra és a VII. táblázat összevetésével egy további fontos megállapítást tehetünk.

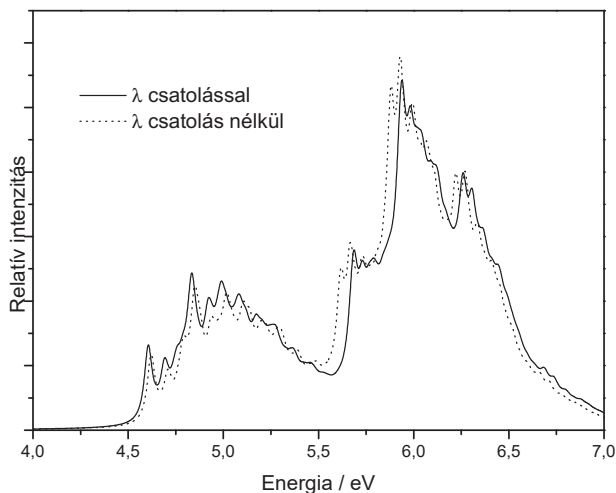
VIII. TÁBLÁZAT. A citozin LVC szimulációjának paraméterei, cm^{-1} egységben. (Az indexek az állapotokat számozzák.

ν	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	$\lambda_{1,2}$	$\lambda_{1,3}$	$\lambda_{1,4}$	$\lambda_{2,3}$	$\lambda_{2,4}$	$\lambda_{3,4}$
360,6	127,9	336,8	500,8	56,0	0,0	324,2	0,0	0,0	53,4	0,0
539,6	555,6	108,3	438,3	273,8	0,0	121,8	0,0	0,0	145,4	0,0
615,3	0,0	0,0	0,0	0,0	126,0	0,0	108,1	252,0	0,0	0,0
781,9	362,4	540,7	543,4	329,0	0,0	188,0	0,0	0,0	114,9	0,0
797,0	0,0	0,0	0,0	0,0	81,0	0,0	94,7	257,0	2,1	2,1
1113,1	334,6	402,2	253,4	209,2	0,0	399,1	0,0	0,0	114,2	0,0
1134,3	586,3	752,7	789,8	121,8	0,0	118,9	0,0	0,0	38,8	0,0
1302,1	1370,0	400,5	113,6	125,7	0,0	847,0	0,0	0,0	170,8	0,0
1377,1	715,2	62,5	59,5	186,5	0,0	384,4	0,0	0,0	39,4	0,0
1471,1	753,4	375,0	1083,4	206,7	0,0	355,6	0,0	0,0	103,3	0,0
1621,9	2354,0	1610,4	2893,6	567,4	0,0	757,5	0,0	0,0	239,1	0,0
1650,1	718,3	252,2	396,7	49,0	0,0	146,9	0,0	0,0	57,0	0,0
1745,5	107,0	1128,3	211,2	339,8	0,0	510,2	0,0	0,0	229,3	0,0
1853,9	1326,9	491,6	372,2	4167,3	0,0	240,9	0,0	0,0	1001,4	0,0

Nevezetesen azt, hogy az abszorpciós csúcsok maximuma és a vertikális gerjesztési energiák korántsem esnek egybe: mintegy 1500 - 2000 cm^{-1} -re vannak egymástól. Ez azért lényeges, mert látványosan cáfolja a kísérleti spektrumok kiértékelésénél egyik legáltalánosabban alkalmazott feltételezést, mely a vertikális átmenetet mindig a sáv legnagyobb intenzitású csúcsához rendeli.

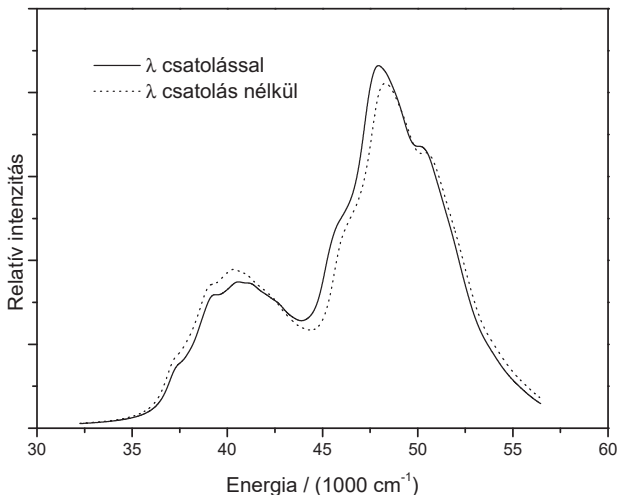
Lewis és munkatársai¹²⁵ munkájukban kísérleti eszközökkel feltárták az abszorpciós sáv legalacsonyabb energiájú csúcsának rezgési szerkezetét is, azt egy egyszeres progresszióként azonosítva. A sáv (0,0) átmenetét 35500 cm^{-1} -nél állapították meg, míg a progresszió frekvenciáját $750 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ -nek találták. Ezzel vetve össze az 6. ábrát, a szimulált spektrum 37100 cm^{-1} -nél lévő (0,0) átmenetet és rendre 890, 870, 730 és 570 cm^{-1} -es szeparációkat mutat, ami lényegében megfelel Lewisék tapasztalatainak.

A szimuláció nagy előnye, hogy a sajátértékek és intenzitások meghatározása után a kon-



6. Ábra. A citozin szimulált abszorpciós spektruma $\Delta E = 0,05$ eV félértékszélesség mellett volúciót tetszőleges félértékszélességű függvényekkel végezhetjük, így egy nagyobb érték alkalmazásával a durvább felbontású kísérleti spektrumokkal is összevethetők az eredmények. Ez azért is fontos, mert utóbbiak esetünkben kondenzált fázisban készültek, ami a csúcsok további szélesedését okozza. Mindazonáltal, mivel az oldószerrel való kölcsönhatás a spektrumra igen jelentős hatással lehet, minden ilyen típusú összehasonlításához kellően kritikusan kell viszonyulni.

A $0,15$ eV-s félértékszélességgel készült spektrumot mutatom be a 7. ábrán, míg a 8. ábrán feltüntettem a Zaludek és munkatársai¹¹⁷ által vizes oldatban rögzített görbét. Összevetésükkel megállapítható, hogy a két spektrum csúcsmaximumai egymástól bár nem elhanyagolható, de - az eltérő fázis is figyelembe véve - elfogadható távolságban vannak. A 8. ábra jelöléseivel élve, az I. sáv maximumát a számítás 39000 cm^{-1} környékére teszi, szemben a kísérleti spektrum 37500 -as értékével, míg a IV. sávra ugyanez rendre 48000 , illetve 50500 cm^{-1} -nek adódik. Az I-es és IV-es jelű sávok között a II és III jellel illetett két, jóval kevésbé elkülönülő sáv, melyeket Zaloudekék további $\pi - \pi^*$ típusú (szükségképpen A' szimmetriájú)

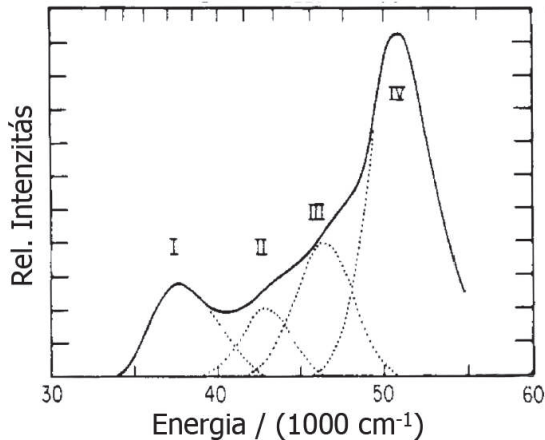


7. Ábra. A citozin szimulált abszorpciós spektruma $\Delta E = 0,15$ eV félértékszélesség mellett

állapotokhoz rendelve, már kevésbé egyértelmű. Az elmélet alapján ugyanis, ebben a tartományban bár valóban található két állapot, azok A'' szimmetriájúak és elhanyagolható intenzitásúak, így a spektrumban bizonyítottan nem jelennek meg. Azaz kimondható, hogy a II-es és III-as jelű sávok egyszerű rezgési szerkezetet takarnak csupán, a 46000 cm^{-1} körüli III jelű például a IV-es sávnak a - számítás által 45800 cm^{-1} -hez jószolt - (0-0) átmenete lehet. A II-es sáv inkább az I-es egy magasabb rezgési komponensének tűnik, ám a hozzá tartozó váll jóval hangsúlyosabb a kísérleti spektrumban, mint a számítottban.

Összességében azonban megállapítható, hogy a számított és a mért spektrum főbb jellegzetességei kifejezetten jól egyeznek egymással, és ez a többi - filmben, illetve kristályban rögzített - kísérleti spektrumra is igaz.

Fontos megjegyezni, hogy a konklúziót, miszerint két darab átmenet található a vizsgált régióban, további kísérletek is alátámasztják. Az egyik ilyen a Billinghamurst és munkatársai¹²⁶ által végzett rezonancia Raman vizsgálat a citozin 267 nm körüli abszorpciós sávján (ez a 8. ábra I-es jelű sávja). A kísérletben a gerjesztő lézer hullámhosszát folytonosan változtatták



8. Ábra. A citozin vizes oldatban rögzített kísérleti abszorpciós spektruma¹¹⁷

290 és 244 nm között, ami a Raman spektrumban nem eredményezett észlelhető változást. Ebből egyértelműen azt a következtetést vonták le, hogy a vizsgált tartományban egyetlen elektronátmenet van jelen. 244 nm-es hullámhossznál a spektrum jelentős változáson megy keresztül, amelyet a szerzők a 200 nm-es abszorpciós sávnak a rezgési átmenetekre gyakorolt erősítő hatásaként interpretálnak. Ily módon - bár explicit módon nem diszkutálják az észlelt elektronátmenetek számát - értelmezésük szintén két, egy 267 és egy 200 nm körüli - a fenti ábrán az I-es és IV-es sávoknak megfelelő - elektronátmenetet feltételez.

Másrészt megvizsgálhatjuk a számítások során kapott átmeneti momentum vektorok irányát, melyek összehasonlíthatók az egykristályon^{117,125}, illetve a poli-vinil alkohol (PVA) filmbe ágyazott citozin polikristályon^{127,128} végzett lineáris dikroizmus (LD) mérések eredményeivel. Az eredményeket a IX. táblázat foglalja össze.

Látható, hogy a kísérleti eredmények viszonylag nagy bizonytalanságuk ellenére is megegyeznek abban, hogy kizárólag a molekula síkjába eső átmeneti momentum vektorokat jósolnak, ami egyébként a számításokkal is egyezik. A négy kérdéses átmenet közül kettő, a két A'' állapothoz tartozó azonban szimmetriájuk miatt a molekula síkjára merőleges átmeneti momentumot feltételezne, amelyet egyetlen kísérlet sem észlel.

IX. TÁBLÁZAT. A citozin molekula kísérleti és számított átmeneti momentum vektorainak (μ) iránya, mint a μ és az N₁-C₁ egyenes által bezárt szög. (Zárójelben a további mérési eredmények.)

Átmenet	Egykristály ¹²⁵	Egykristály ¹¹⁷	PVA film ¹²⁷	PVA film ¹²⁸	CCSD	CC3
I	14(48)	6	9	25	32	34
IV	–	86(-27)	–	–	-15	-13

A fentiek alapján leszögezhetjük tehát, hogy sikerült megválaszolni több, a citozin abszorpciós spektrumával kapcsolatos tudományos kérdést, melyben az LVC az EOMEE-CCSD paraméterekkel hasznos eszköznek bizonyult.

VII. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS TOVÁBBI TERVEK

Doktori munkám során mind a Diagonális Born-Oppenheimer korrekció, mind a nem-adiabatikus csatolási vektor magas szintű korrelációs módszerekkel való számításának elméletét sikerült kidolgozni, majd az elméleti eredmények alapján rutinszerűen alkalmazható eszközöket fejleszteni. Bár a DBOC esetében immár elméleti szintek sokasága áll rendelkezésre, a tapasztalatok alapján a CCSD-nél pontosabb számításra várhatóan csak nagyon speciális esetekben lehet majd szükség. Amennyiben valamely leendő alkalmazás számára a CCSD drágának találtatna, az MP2 és MP1 módszerek kiváló, költséghatékony alternatívát képviselnek.

Az NACV számítása munkám alapján rutinszerűen végezhető EOM-CCSD szinten. Az új eszköz teljesítőképessége megfelel a módszer pontosságával és korlátaival kapcsolatos általános tapasztalatoknak, illetve – mint a LiH esetében láttuk – olykor jobbnak is adódik annál. Voltaképp ez utóbbi fejlesztés melléktermékeként állt elő az LVC modell λ csatolásainak EOM-CCSD szintű számítására alkalmas implementáció is, mely, mint azt az előző fejezetben láttuk, hasznos elemnek bizonyult az abszorpciós spektrumok modellezésének eszköztárában.

Bár kutatásaim alapvető célkitűzései ezzel teljesültek, mégis jó pár új kérdés, illetve probléma merült fel a munka során, olykor önálló további kutatási irányvonalat is kijelölve.

A DBOC esetében mindenekelőtt az alkalmazási terület rejt perspektívákat, ugyanis a korrelációs effektus energiakülönbségekre gyakorolt hatása meglepően nagynek adódott, ami valamennyi, DBOC-t használó alkalmazás számára felülvizsgálatot tesz indokolttá. Közülük a legjelentősebbek a nagy pontosságú *ab initio* termokémiai protokollok, melyek újabb változatai már alighanem korrelált szinten fogják tárgyalni a DBOC-t.

A korrelált szintű DBOC érdeklődésre tarthat számot a kis rendszerek pontos forgási-rezgési energiaszintjeinek számításakor is. Az ilyen alkalmazások rendkívül pontos potenciális energia felületet igényelnek, rendszerint egyedi energiapontokra illesztett analitikus függvények formájában. Ezekben az egyedi pontokban a lehető legmagasabb szintű *ab initio* összenergiákat kell kiszámolni, melynek, akárcsak a termokémiai protokollok esetében, része kell legyen a DBOC meghatározása is. A DBOC felület azonban, a mennyiség magtömegtől való függése miatt, az egyes izotopológok esetén más és más alakú lehet, így kiszámítását valamennyi izotopológ rezgési-forgási számításakor külön el kell végezni. Bár ez igen költséges,

a lehető legnagyobb pontosság eléréséhez már szükséges lehet.

Az EOM-CCSD szintű nem-adiabatikus csatolási vektor is ígéretes alkalmazások elé nézhet, mindenekelőtt a fotokémiai folyamatok dinamikai modellezésének területén, azon belül is leginkább az úgynevezett *surface hopping*^{12,13} technikák esetében. A modern számítástechnikai kapacitás ugyanis már a közepes méretű molekulák tárgyalását is lehetővé teszi az ilyen dinamikai alkalmazások számára, akár úgy is, hogy az egyes lépésekben meghatározott *ab initio* információ egy CCSD bonyolultságú módszertől származik. Ráadásul ilyen rendszer méret mellett a multi-referencia technikát használó alternatívák használhatósága is erősen limitált, így igény mutatkozhat egy egyszerűbb, *black-box* jellegű eszköz iránt.

Ahhoz azonban, hogy az EOM-CCSD ezen az alkalmazási területen valóban sikeres lehessen, okvetlenül ki kell dolgozni egy általános korrekciós mechanizmust a degenerált, illetve kvázidegenerált sajátértékeknél jelentkező artefaktumok (lásd Függelék) javítására. Utóbbi lehetővé kell tegye nemcsak az energiának, de a gradienseknek és magának az NACV-nek a korrigálását is egyetlen, koherens megközelítés alapján. Ez azért különösen fontos, mert a dinamikai vizsgálatok fókuszában gyakran épp ezek a felületek közötti átmetszések állnak, és korrekció hiányában valamennyi, ilyen pontot közelítő trajektória hibás irányokba térülhet el.

A fenti problémával azonban gyakorlatilag nem kell számolni az LVC szimulációk során, ahol is valamennyi *ab initio* információt csak egyszer, az alapállapot egyensúlyi szerkezetében számítunk ki. Mivel, mint azt citozin esetében is láttuk, az EOM-CC technikák kifejezetten hatékony eszköznek számítanak a gerjesztett elektronállapotok tárgyalásakor, az LVC λ csatolások EOM-CCSD számítása számos további alkalmazásban lehet sikeres. Ezek között kiemelkedő jelentőségűek lehetnek azok, ahol nagy állapotsűrűség tapasztalható az abszorpciós spektrum modellezni kívánt régiójában, lényegében használhatatlanná téve a *multi-referencia* technikákat. A módszer alkalmazhatósága tovább szélesedhet egy olcsóbb EOM-CC2, illetve egy pontosabb, EOM-CC3 implementáció elkészítésével. Fel-tett szándékom, hogy a jövőben mind az ilyen irányú fejlesztésekkel, mind a fent említett alkalmazásokkal kapcsolatos munkában részt vegyek.

FÜGGELÉK

Az EOM-CC módszer viselkedése degenerált sajátértékek közelében

Arra, hogy degenerált, illetve kvázidegenerált, azonos szimmetriájú elektronállapotok nem-hermitikus módszerekkel történő tárgyalása problémás lehet, Hättig⁵⁷ hívta fel elsőként a figyelmet. Megmutatta, hogy a kérdés háttérében általában véve a nem-hermitikus leírás áll, és a probléma egyszerűen modellezhető egy 2x2-es nem-szimmetrikus altér sajátérték-problémájával. Ha ugyanis egy ilyen mátrixot a

$$\begin{pmatrix} -\tilde{\Delta} & X + Y \\ X - Y & \tilde{\Delta} \end{pmatrix} \quad (120)$$

alakban vesszünk fel, annak sajátértékeit a

$$\Lambda_{\pm} = \pm\sqrt{\Delta^2 + X^2 - Y^2} \quad (121)$$

kifejezésből kapjuk. Ennek alapján a magok koordinátáinak F dimenziós tere (konfigurációs tér) két altérre bomlik szét, ahol az egyiket ($\mathcal{F}_{\mathcal{R}}$) a $\Delta^2 + X^2 - Y^2 > 0$, míg másikat ($\mathcal{F}_{\mathcal{T}}$) a $\Delta^2 + X^2 - Y^2 < 0$ kritérium definiálja. Az $\mathcal{F}_{\mathcal{R}}$ régióban valós sajátértékeket, míg az $\mathcal{F}_{\mathcal{T}}$ -ben degenerált sajátértékeket vagy képzetes sajátérték-párokat fogunk kapni. A két régiót egy $F - 1$ dimenziós, a $\Delta^2 + X^2 - Y^2 = 0$ kifejezés által definiált altér (ε) választja el egymástól. Az energiafelületek valódi – fizikailag helyes – kereszteződési pontja $\mathcal{F}_{\mathcal{T}}$ -nek egy $F - 3$ dimenziós altere, ahol $\Delta^2 + X^2 = 0$ és $Y^2 = 0$ ⁵⁸.

Nemrégiben Andreas Köhn kollegámmal megmutattuk⁵⁸, hogy ha az EOM-CC \bar{H} mátrixának sajátérték-problémáját a fenti modellhez hasonló alakra hozzuk, a sajátértékek felhasadásának fele ($\Lambda = \frac{1}{2}(E_2 - E_1)$) a

$$\Lambda_{\pm} = \pm\sqrt{(\Delta^2 + X^2) - (1 - S^2)} \quad (122)$$

alakban is felvehető, ahol S nem más mint az érintett EOM sajátvektorok ($|\Phi_1\rangle$ és $|\Phi_2\rangle$) átfedése. Hogyha ezek a sajátvektorok egzaktnak degeneráltak, tetszőleges lineáris kombinációjuk is alkalmas sajátvektor, így az is, ahol $S = 0$. Minden más pontban azonban S nem nulla, sőt az $\mathcal{F}_{\mathcal{R}}$ régióban az átmetszéshez tartva $S \rightarrow 1$. Az $S = 1$ eset jelenti a $\Delta^2 + X^2 = Y^2$ feltételt, azaz az ε alteret. Tovább közelítve az átmetszést, az $\mathcal{F}_{\mathcal{T}}$ régióba

kerülünk, ahol a felhasadás tisztán képzetes értéket vesz fel, azaz $\Lambda = i|\Lambda|$. Ezt a $2x2$ -es modellben a

$$\Lambda_{\pm} = \pm i\sqrt{\Delta^2 + X^2} - \sqrt{1 - S^2} \quad (123)$$

kifejezésből kapjuk meg.⁵⁸ Ezt az első látásra meglepő jelenséget közleményünkben konkrét példákon is bemutattuk. Az EOM-CC (és voltaképpen minden más, nem-hermitikus módszer) megoldásainak az átmenetek közelében történő illetén elromlása súlyos problémát jelent a fotokémiai folyamatok vizsgálatában. Bár az EOM-CC megoldó algoritmus kisebb módosításával⁵⁸ az $\mathcal{F}_{\mathcal{I}}$ régióban is meg lehet határozni a (komplex) sajátértékeket és –vektorokat, azok nyilvánvalóan a nem-hermitikus formalizmus mindenféle fizikai értelmet nélkülöző műtermékei. Az $\mathcal{F}_{\mathcal{I}}$ régió mérete ráadásul erősen függ a vizsgált rendszertől, az alkalmazott bázistól, illetve a CC közelítés szintjétől.⁵⁸ Utóbbi pontosításával a \bar{H} operátor \hat{H} egzakt hasonlósági transzformáltjához tart, így a $Full-CC$ esetben az abnormális viselkedés teljesen megszűnik. Minden más esetben azonban gondok lehetnek nemcsak az $\mathcal{F}_{\mathcal{I}}$ régióban, de már annak közelében, az $\mathcal{F}_{\mathcal{R}}$ régió megoldásaival is.⁵⁸

A $2x2$ -es modell nem csak a jelenség szemléletes bemutatására bizonyult azonban alkalmasnak, hanem megmutatta a kapcsolatot a nem-szimmetrikus sajátérték-probléma, és a megfelelő szimmetrikus megoldás között is, lehetőséget teremtve utóbbi közelítő rekonstrukciójára az előbbi alapján. A meggondolással sikerült kidolgozni egy fizikailag értelmes, valós energiaértékeket produkáló korrekciós technikát⁵⁸, mely a megoldásokat az $\mathcal{F}_{\mathcal{R}}$ tartományban a

$$\Lambda^{corr} = \pm\Lambda \frac{\sqrt{1 - \Sigma^2}}{1 - S^2}, \quad (124)$$

míg az $\mathcal{F}_{\mathcal{I}}$ tartományban a

$$\Lambda^{corr} = \pm(\Lambda/i) \frac{S\sqrt{1 - \Sigma^2}}{1 - S^2} \quad (125)$$

formulával származtatja. (Σ egy, a felületeknek az átmenet pontja és az attól távoli régiók közti interpolációt befolyásoló függvény.) Bár ez az *a posteriori* korrekciós formula képes helyreállítani az energiafelületek torzulását és az átmenet pontos helye is lokalizálható⁵⁸, ebben a formában nem alkalmas a sajátvektorok, molekuláris tulajdonságok, illetve az analitikus gradiens megfelelő korrigálására. Ilyen irányú kiterjesztése fontos megoldandó feladat nemcsak az EOM-CC, de valamennyi más, nem hermitikus módszer fejlesztői számára is.

HIVATKOZÁSOK

- ¹ A. G. Császár, P. G. Szalay, and M. L. Leininger, *Mol. Phys.* **100**, 3879 (2002).
- ² P. G. Szalay, A. Tajti, and J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **103**, 2159 (2005).
- ³ A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121**, 11599 (2004).
- ⁴ Y. J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **125**, 064108 (2006).
- ⁵ A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **120**, 4129 (2004).
- ⁶ A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin, and B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **125**, 144108 (2006).
- ⁷ M. S. Schuurman, S. R. Muir, W. Allen, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **120**, 11586 (2004).
- ⁸ B. H. Lengsfeld, P. Saxe, and D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* **81**, 4549 (1984).
- ⁹ P. Saxe, B. H. Lengsfeld, and D. R. Yarkony, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 159 (1985).
- ¹⁰ H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony, and R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **120**, 7322 (2004).
- ¹¹ M. Dallos, H. Lischka, P. G. Szalay, D. R. Yarkony, and R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **120**, 7330 (2004).
- ¹² M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksic, and H. Lischka, *J. Photochem. Photobiol.* **190**, 228 (2007).
- ¹³ E. Fabiano, T. W. Kiel, and W. Thiel, *Chem. Phys.* **349**, 334 (2008).
- ¹⁴ M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- ¹⁵ M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, New York, 1956).
- ¹⁶ D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **118**, 6898 (2003).
- ¹⁷ H. Köppel and W. Domcke, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. Schleyer, N. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollmann, H. F. Schaefer III, and P. Schreiner (Wiley, New York, 1998), p. 3166.

- ¹⁸ H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- ¹⁹ W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **90**, 909 (1997).
- ²⁰ W. Kołos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964).
- ²¹ W. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1851 (1993).
- ²² H. Sellers and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **103**, 463 (1984).
- ²³ P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- ²⁴ P. Pulay, in *Modern Electronic Structure Theory*, edited by D. R. Yarkony (World Scientific, 1995), p. 1191.
- ²⁵ N. C. Handy, Y. Yamaguchi, and H. S. III, *J. Chem. Phys.* **84**, 4481 (1986).
- ²⁶ R. D. Bardo and M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.* **68**, 2686 (1978).
- ²⁷ R. D. Bardo, L. I. Kleinman, A. W. Raczkowski, and M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.* **69**, 1106 (1978).
- ²⁸ J. O. Jensen and D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **89**, 975 (1988).
- ²⁹ W. Cencek and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Letters* **266**, 383 (1997).
- ³⁰ E. F. Valeev and C. D. Sherill, *J. Chem. Phys.* **118**, 3921 (2003).
- ³¹ S. L. Mielke, D. W. Schwenke, and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **122**, 224313 (2005).
- ³² M. Przybytek and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **123**, 134315 (2005).
- ³³ M. J. Bearpark, M. A. Robb, and M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 269 (1994).
- ³⁴ H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony, and R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **120**, 7322 (2004).
- ³⁵ I. Shavitt, *Mol. Phys.* **94**, 3 (1998).
- ³⁶ I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III (New York Plenum, 1977), p. 189.
- ³⁷ J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- ³⁸ J. Paldus and J. Čížek, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
- ³⁹ R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, edited by D. R. Yarkony (World Scientific, 1995), p. 1047.
- ⁴⁰ R. J. Bartlett and J. F. Stanton, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. Lipkowitz and D. Boyd (VCH Publisher, New York, 1994), vol. 5, p. 65.
- ⁴¹ T. J. Lee and G. E. Scuseria, in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, edited by S. Langhoff (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1995),

- p. 47.
- 42 J. Gauss, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. S. N. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollmann, H. F. Schaefer III, and P. Schreiner (Wiley, New York, 1998), p. 615.
- 43 G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- 44 J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- 45 S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **97**, 4282 (1992).
- 46 N. Oliphant and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **95**, 6645 (1991).
- 47 K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- 48 Y. J. Bomble, J. F. Stanton, M. Kállay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123**, 054101 (2005).
- 49 H. Sekino and R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **18**, 255 (1984).
- 50 J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993).
- 51 D. C. Comeau and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Letters* **207**, 414 (1993).
- 52 J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **99**, 8840 (1993).
- 53 A. I. Krylov, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **59**, 433 (2008).
- 54 E. A. Salter, G. W. Trucks, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **90**, 1752 (1989).
- 55 J. Gauss, J. F. Stanton, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **95**, 2623 (1991).
- 56 K. Hirao and H. Nakatsuji, *J. Comput. Phys.* **45**, 246 (1982).
- 57 C. Hättig, *Adv. Quantum Chem.* **50**, 37 (2005).
- 58 A. Koehn and A. Tajti, *J. Chem. Phys.* **127**, 044105 (2007).
- 59 H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- 60 J. Gauss and J. F. Stanton, *Chem. Phys. Letters* **276**, 70 (1997).
- 61 P. G. Szalay, J. Gauss, and J. F. Stanton, *Theor. Chem. Acc* **100**, 5 (1998).
- 62 R. Shepard, H. Lischka, P. G. Szalay, T. Kovar, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **96**, 2085 (1992).
- 63 M. Kállay, J. Gauss, and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **119**, 2991 (2003).
- 64 M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **120**, 6841 (2004).
- 65 B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, J. Goddard, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **72**, 4652 (1980).
- 66 D. J. Fox, Y. Osamura, M. R. Hoffmann, J. F. Gaw, G. Fitzgerald, Y. Yamaguchi, and H. F.

- Schaefer III, Chem. Phys. Letters **102**, 17 (1983).
- ⁶⁷ J. Noga and M. Urban, Theor. Chim. Acta **72**, 291 (1988).
- ⁶⁸ J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J. F. Stanton, and P. G. Szalay, J. Chem. Phys. **125**, 144111 (2006).
- ⁶⁹ R. J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem. **32**, 359 (1981).
- ⁷⁰ D. Cremer, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. Schleyer, N. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollmann, H. F. Schaefer III, and P. Schreiner (Wiley, New York, 1998), p. 1706.
- ⁷¹ W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. Gauss, J. Watts, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Letters **187**, 21 (1991).
- ⁷² R. J. Bartlett and D. M. Silver, Int. J. Quantum Chem. Symp. **8**, 271 (1974).
- ⁷³ J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, Int. J. Quantum Chem. Symp. **10**, 1 (1976).
- ⁷⁴ R. Krishnan and J. A. Pople, Int. J. Quantum Chem. **14**, 91 (1978).
- ⁷⁵ J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. Symp. **13**, 225 (1979).
- ⁷⁶ J. Gauss and D. Cremer, Chem. Phys. Letters **138**, 131 (1987).
- ⁷⁷ E. Wigner, Math. Naturwiss. Anz. Budapest **53**, 477 (1935).
- ⁷⁸ N. C. Handy, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. **84**, 4481 (1986).
- ⁷⁹ T. Ichino, J. Gauss, and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. **130**, 174105 (2009).
- ⁸⁰ J. F. Stanton and J. Gauss, Theor. Chim. Acta **91**, 267 (1995).
- ⁸¹ ACES2 (Mainz-Austin-Budapest version), a quantum-chemical program package for high-level calculations of energies and properties by J.F. Stanton, J. Gauss, J.D. Watts, P.G. Szalay, R.J. Bartlett, with contributions from A.A. Auer, D.E. Bernholdt, O. Christiansen, M.E. Harding, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, D. Jonsson, J. Jusélius, W.J. Lauderdale, T. Metzroth, C. Michauk, D.P. O'Neill, D.R. Price, K. Ruud, F. Schiffmann, M.E. Varner, J. Vázquez and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), and ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen). For current version, see <http://www.aces2.de>.
- ⁸² CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, D. Jonsson, J.

- Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D. Matthews, T. Metzroth, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffrmann, S. Stopkowicz, A. Tajti, M.E. Varner, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- ⁸³ MRCC, a generalized CC/CI program by M. Kállay, see <http://www.mrcc.hu>.
- ⁸⁴ A. Tajti and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **131**, 124104 (2009).
- ⁸⁵ M. Kállay and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115**, 2945 (2001).
- ⁸⁶ R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- ⁸⁷ D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- ⁸⁸ A. Tajti, P. G. Szalay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **127**, 014102 (2007).
- ⁸⁹ P. Hassanzadeh and K. K. Irikura, *J. Comp. Chem.* **19**, 1315 (1998).
- ⁹⁰ P. G. Szalay, J. Vázquez, C. Simmons, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121**, 7624 (2004).
- ⁹¹ H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **92**, 3075 (1988).
- ⁹² T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ⁹³ D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2352 (2001).
- ⁹⁴ S. L. Mielke, B. C. Garrett, and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **116**, 4142 (2002).
- ⁹⁵ B. A. Flowers, P. G. Szalay, J. F. Stanton, M. Kállay, J. Gauss, and A. G. Császár, *J. Phys. Chem. A* **108**, 3195 (2004).
- ⁹⁶ M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123**, 214105 (2005).
- ⁹⁷ H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R.M. Pitzer, M. Dallos, T. Mller, P. G. Szalay, F.B. Brown, R. Ahlrichs, H.J. Boehm, A. Chang, D.C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Hoechtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M.J.M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schueler, M. Seth, E.A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang, M. Barbatti, S. Matsika, M. Schuurmann, D.R. Yarkony, S.R. Brozell, E.V. Beck, J.-P. Blaudeau, COLUMBUS, An Ab initio Electronic Structure Program System. see <http://www.univie.ac.at/columbus>.
- ⁹⁸ W. Zrafi, B. Oujia, H. Berriche, and F. Gadea, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **777**, 87 (2006).
- ⁹⁹ A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectr.* **103**, 240 (1984).
- ¹⁰⁰ O. Sekiguchi, N. Ohta, and H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 3591 (1984).

- 101 K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectr.* **132**, 492 (1988).
- 102 G. Fischer, *Can. J. Chem.* **71**, 1537 (1993).
- 103 M. de Groot and W. J. Buma, *J. Chem. Phys.* **127**, 104301 (2007).
- 104 K. Gustav and R. Colditz, *Int. J. Quant. Chem.* **22**, 31 (1982).
- 105 I. C. Walker, M. H. Palmer, and A. Hopkirk, *Chem. Phys.* **153**, 169 (1991).
- 106 M. P. Fülischer, K. Andersson, and B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **96**, 9204 (1992).
- 107 M. P. Fülischer and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **87**, 403 (1994).
- 108 J. E. Del Bene, J. D. Watts, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **106**, 6051 (1997).
- 109 M. Nooijen, *Spectrochim. Acta A* **55**, 539 (1998).
- 110 D. V. Shalashilin and M. Child, *J. Chem. Phys.* **121**, 3563 (2004).
- 111 Y. Li, J. Wan, and X. Xu, *J. Comp. Chem.* **28**, 1658 (2006).
- 112 A. J. Sadlej, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **53**, 1995 (1988).
- 113 *SIM*, a Linear Vibronic Coupling program by J. F. Stanton, University of Texas at Austin.
- 114 L. B. Clark and I. Tinoco, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 11 (1965).
- 115 T. Yamada and H. Fukutome, *Biopolymers* **6**, 43 (1968).
- 116 K. Raksányi, I. Foldvary, J. Fidy, and L. Kittler, *Biopolymers* **17**, 887 (1978).
- 117 F. Zaloudek, J. S. Novros, and L. B. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7344 (1985).
- 118 D. W. Miles, M. J. Robins, R. K. Robins, M. W. Winkley, and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 831 (1969).
- 119 A. Tajti, G. Fogarasi, and P. G. Szalay, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 1603 (2009).
- 120 M. P. Fuelscher and B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2089 (1995).
- 121 N. Ismail, L. Blancafort, M. Olivucci, B. Kohler, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6818 (2002).
- 122 M. Merchán and L. Serrano-Andrés, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8108 (2003).
- 123 K. Tomić, J. Tatchen, and C. M. Marian, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8410 (2005).
- 124 O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **103**, 7429 (1995).
- 125 T. P. Lewis and W. A. J. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2054 (1971).
- 126 B. E. Billinghurst and G. E. Loppnow, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2353 (2006).
- 127 A. F. Fucaloro and L. S. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6443 (1971).
- 128 Y. Matsuoka and B. Norden, *J. Phys. Chem.* **86**, 1378 (1982).

VIII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Sok köszönettel tartozom témavezetőmnek, Szalay Péternek a sok éves közös munka során nyújtott megannyi segítségért, tanácsért, támogatásért és megértésért. Ugyancsak hálával tartozom Jürgen Gaussnak, Fogarasi Gézának, John Stantonnak, Hans Lischkának, Kállay Mihálynak, Andreas Köhnnek és Mario Barbattinak a hasznos konzultációkért és az inspiráló közös munkáért. Köszönetet szeretnék mondani családomnak is, a kutatómunkával töltött éveim során nyújtott folyamatos támogatásért.

A dolgozatban bemutatott eredmények megszületéséhez az alábbi szervezetek, illetve programok nyújtottak anyagi segítséget:

- Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA) T043628 és T047182 sz. támogatott kutatási projektek
- Marie Curie research training network MRTN-CT-2003-506842 "NANOQUANT"
- COST-Chemistry, Project No. D26-0006-02
- HPC-EUROPA++, Project No. 211437

ÖSSZEFOGLALÁS

A Born-Oppenheimer közelítés (BOK) a kvantumkémia egyik legszélesebb körben alkalmazott közelítése. Bár a közelítés hibája legtöbb esetben kicsi, és az átlagos kvantumkémiai számítások hibájához képest elhanyagolható, mind több speciális *ab initio* alkalmazás világít rá a közelítés során elhanyagolt mennyiségek jelentőségére.

Az egyik ilyen alkalmazási irányt kis rendszerek alapállapotának nagyon pontos tárgyalása jelenti, ahol a BOK hibáját hatékonyan figyelembe lehet venni a Born-Oppenheimer energia elsőrendű perturbációs korrekciója, a Diagonális Born-Oppenheimer Korrekció (DBOC) segítségével. Jelen dolgozat első részében a DBOC magas szintű elektronkorrelációs módszerekkel, konkrétan a Configuration Interaction (CI), Coupled-Cluster (CC), és Møller-Plesset perturbációs technikákkal történő számításának elméletét, implementációit, valamint az ezekkel történt teszt számításokat mutatom be. Kiterjedten foglalkozom a DBOC-nek a korrelációs tárgyalás szintjével, valamint a bázismérettel szembeni konvergencia-tulajdonságaival, továbbá demonstrálok a DBOC korrelációs járulékanak reakcióentalpiákra gyakorolt meglepően nagy hatását. A tapasztalatok alapján rutin alkalmazások céljára a Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD) elméleti szint ajánlható, ám ennek nagyobb rendszerekre is alkalmazható, költséghatékony alternatívájaként az MP1 és MP2 szintek is sikeresnek találtattak.

Fotokémiai folyamatok elméleti tanulmányozásakor nagy jelentőségük van a BOK-ben elhanyagolt, gerjesztett elektronállapotok kölcsönhatását jellemző mennyiségeknek, mindekenélőtt az úgynevezett nem-adiabatikus csatolási vektornak (NACV) is. Dolgozatom második felében bemutatom az NACV Equation-of-Motion Coupled-Cluster Singles and Doubles (EOM-CCSD) szintű számításának elméletét és implementációját, valamint néhány alkalmazását. Ismertetem továbbá a Lineáris Vibronikus Csatolás (LVC) modell állapotok közötti csatolási állandójának számítását is ugyanezen elméleti szinten.

Végül, ezen utóbbi mennyiség alkalmazásaként, a pirazin és a citozin molekulák legalacsonyabb energiájú abszorpciós sávjainak szimulációját mutatom be. Szemben a pirazinnal, ahol az állapotok közötti csatolások jelentős hatással vannak a spektrumra, a citozin esetében alig észlelhető változást okoznak. Ez a tapasztalat igazolja, hogy a spektrum vizsgált tartományában, szemben a korábban feltételezett négy állapottal, mindössze két elektronállapothoz tartozó átmenetek vannak jelen.

SUMMARY

Quantum chemical calculations are mostly based on the Born-Oppenheimer approximation (BOA), which separates the nuclear and electronic motion. Although the error introduced by the BOA is in most cases small and negligible compared to the errors of standard quantum-chemical calculations, some high level *ab initio* calculations might require the inclusion of effects neglected by this approximation.

One such field of application is the highly accurate treatment of the ground state of small systems: the errors due to the BOA can be effectively taken into account by the first-order perturbational correction to the Born-Oppenheimer energy, the so called Diagonal Born-Oppenheimer Correction (DBOC). In the first part of this work, I present the theory, implementation and benchmark applications for the evaluation of DBOC using high level correlated methods, in particular, different levels of Configuration Interaction (CI), Coupled-Cluster (CC), and Møller-Plesset perturbation models. I report extensive calculations to demonstrate the convergence of the DBOC with respect to electron-correlation treatment and basis set size, as well the surprisingly high effect of electron-correlation contributions to the DBOC on reaction enthalpies. The Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD) model was found to be the recommended level for routine applications, however, the MP1 and MP2 methods show good performance as its cost-effective alternatives for larger systems.

In theoretical studies on photochemical processes, the post-Born-Oppenheimer quantities that characterize the interaction of excited electronic states, in particular, the Non-Adiabatic Coupling Vector (NACV) are of special importance. In the second part of this work I present the theory, implementation and benchmark applications for the evaluation of the NACV using the Equation-of-Motion Coupled-Cluster Singles and Doubles (EOM-CCSD) model. I also present the calculation of the interstate coupling constants for Linear Vibronic Coupling models at this level of theory.

Finally, I report the application of the interstate coupling vectors for the simulation of lowest-energy absorption bands of the pyrazine and cytosine molecules. Unlike in case of pyrazine, where interstate couplings have a big impact on the spectrum, almost no effect is observed for cytosine. The simulated spectrum suggests, in contrast with the previous interpretation, the presence of only two electronic transitions in the low-energy region.