

Zárójelentés

a

”Modellek a kvantumkémiaiában” c.

T81588 sz. OTKA pályázathoz

témavezető: Surján Péter

BEVEZETÉS: AZ ELVÉGZETT KUTATÁSOK MOTIVÁCIÓJA

Ebben a zárójelentésben – hangsúlyozva, hogy a pályázati munkatervben foglaltakat a részjelentésekben írtaknak megfelelően sikerült megvalósítani – a pályázat során elért eredményeket összefoglaló áttekintésben igyekszünk bemutatni. Ehhez a pályázat címe szolgál vezérfonalként: a ”Modellek a kvantumkémiaiában” címet – nem véletlenül – ismételten használtuk OTKA pályázataink során kutatásaink alapcéljának megjelölésére. A modellek kvantumkémiai szerepének hangsúlyozásával egy speciális szemléletmódot kívánunk jellemezni. Ennek lényege, hogy kutatásaink során nem a konkrét kémiai alkalmazásokon volt a fő hangsúly, nem is a minél pontosabb és hatékonyabb numerikus módszerek fejlesztésén, hanem azokon az esetenként szemléletformáló modelleken, amelyek kidolgozása és kipróbálása később, más kutatók számára szolgálhat alapul kvantumkémiai módszerek kidolgozásakor és az utóbbiak alkalmazásai során.

A modelleken keresztül történő kutatási felfogás tudományos ”jogosultságát”, bizonyos értelemben mért ”eredményességét” a témavezető idézettségi adatainak változásával illusztrálhatjuk. A pályázat indulásának évében (2010) a témavezető független idézettsége a WOS adatbázis alapján kigyűjtve 1600 körüli érték volt, ami 2014-re 2300 fölé emelkedett (az emelkedésben nyilvánvalóan kulcsszerepe van a korábbi tematikus OTKA pályázatok eredményeinek is – ezek a pályázatok ugyanezt a címet viselték).

A konkrét modellek, amelyek fejlesztésével és alkalmazásával foglalkoztunk, két csoportra oszthatóak. Az első csoport (nevezzük ezeket szemempirikus modelleknek) ”paramétereket” tartalmaz, amelyeket akár kísérleti eredmények, akár elméleti számítások segítségével rögzíthetünk, és birtokukban más számítások segítségével nehezen elérhető sokelektron-rendszerekről tehetünk prediktív értékű kijelentéseket. A másik csoport a kémiai rendszerekről – sokszor intuitíve – felgyűlt évszázados információk egy jól körülhatárolt részét önti matematikailag pontos formába. Jó példa az utóbbira a ”kémiai kötés” intuitív modelljének párhuzamba állítása az ún. geminálok matematikai elméletével, amely a témavezető utóbbi másfél-két évtizedben végzett munkásságának nagyobbik felét meghatározta.

Minden modellnek megvannak a maga korlátai. Ezért kulcsfontosságú kérdés, hogy szükség esetén túl lehet-e lépni az adott modellen, hogy azok érvényességi határterületén túl lévő problémákhoz is hozzá tudjunk szólni. A jelen pályázat témakörében jó példa erre az a törekvés, hogy a kémiai kötéseket leíró geminál hullámfüggvényeket a perturbációs számítás formalizmusával pontosítsuk, illetve ehhez új perturbációs formalizmusokat dolgozzunk ki.

A következőkben először a pályázatban résztvevő kutatókat ismertetjük, majd – nem logikai, inkább időrendi sorrendben – a pályázat megvalósítása során a fenti szemléletmód alapján elért eredményeket soroljuk fel tételesen.

RÉSZTVEVŐ KUTATÓK – NEMZETKÖZI KAPCSOLATOK

A jelen beszámolóban szereplő kutatásokat a témavezető személyén kívül a résztvevő diákok és kooperációs partnerek végezték. A pályázatot megvalósító (beadáskor még nem nevesített) diákok: Zoboki Tamás és Jeszenszki Péter voltak. Mindketten befejezték doktori tanulmányaikat a pályázat futamideje alatt, PhD értekezésüket benyújtották (Jeszenszki) ill. benyújtás alatt van (Zoboki). A kooperáló partnerek (abc rendben): Biró L., Koltai J., Kurti J., Nagy P.R., Rassolov, V., Szabados A. Az itt felsorolt nevek azok, akik társszerzőként már megjelentek a projekt eredményeiből készített közös publikációkon. Rajtuk kívül nemzetközi együttműködés zajlott még Paul Ayers (USA) és Debashis Mukherjee (India) professzorokkal valamint Masato Kobayashi doktorral (Japán) – a közelmúltban mindhárman tettek rövid látogatást budapesti Laboratóriumunkban. Ez utóbbi együttműködések egy része még jelenleg is zajlik, az eredmények publikálása csak később várható.

AZ ELÉRT EREDMÉNYEK

1. A kémiai rendszereket gyakran nemlineáris matematikai modellekkel tudjuk leírni. Fontos példa erre az ún. coupled-cluster (CC) módszer, amely – kissé leegyszerűsítve – az energia extenzivitásának biztosítása érdekében alkalmaz nemlineáris egyenleteket a hullámoperátor

exponenciális parametrizációja révén. A nemlineáris egyenletek megoldása azonban gyakran ütközik numerikus nehézségekbe, tipikusan iteratív eljárások kidolgozását igényli. Munkánk során megvizsgáltuk a coupled cluster egyenletek stabilitási kritériumait az iterációs fixpontok környékén egy általunk kidolgozott technikával, és megadtunk olyan paramétereket, amelyek biztosítják az eljárás konvergenciáját. (Publikáció: *On the coupled-cluster equations. Stability analysis and nonstandard correction schemes*, In: *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, Ed. P. Carsky, et al., Springer, Berlin, 2010.)

2. A szemiempirikus modellek fejlesztésének és alkalmazásának fontos terepe a nanorendszerek vizsgálata. A pályázat során egy erre alkalmas kvázi- π -elektron modellel azt állapítottuk meg, hogy a nanocsövek gerjesztett állapotaikban Jahn-Teller torzulást szenvedhetnek. Ezek mértékét kiszámolva azt találtuk, hogy ez a torzulás – a fullerének Jahn-Teller torzulásaival összehasonlítva – sokkal nagyobb is lehet. A triplet gerjesztett állapotok, amelyek nemrelativisztikus közelítésben (háromszor) degeneráltak, a relativisztikus eredetű spin-spin kölcsönhatás következtében külső mágneses tér jelenléte nélkül is felhasadnak (zérustér-felhasadás, zero-field splitting, ZFS). A felhasadás mértékét két paraméterrel (D és E) szokás jellemezni. Azt találtuk, hogy a C_{nv} szimmetriájú hengeres nanocsövek esertén csak a D paraméter különbözik zérustól. Az E paraméter két esetben nem nulla: a királis szimmetriájú csövek esetében, illetve, ha az eredetileg C_{nv} szimmetriájú nanocső valamelyik gerjesztett állapotában Jahn-Teller torzulást szenved. (publikáció: *Zero-field-splitting in triplet-state nanotubes*, *Chem. Phys. Letters*, 498 292–295, 2010).

3. A kémiai kötés matematikai modelljét már korábbi pályázatainkban végzett kutatásaink során az ún. kételektron-függvények, geminálok fogalmával hoztuk kapcsolatba. (A klasszikus szerzők eredményeihez képest legfontosabb saját korábbi hozzájárulásunk ehhez a területhez egy új matematikai formalizmus kiépítése volt, amelyben a kémiai

kötéseket alkotó elektronpárok a másodkvantálás fogalmait alkalmazva bozonikus összetett részecskéket keltő operátorok formájában jelennek meg.) A jelen pályázatban ezen a területen egy érdekes, váratlan eredményt sikerült elérni. Bizonyítottuk, hogy az identikus szigorúan ortogonális geminálokból álló energiaoptimált sokelektron hullámfüggvény stacionárius a geminálok unitér transzformációjára. (Publikáció: *A stationary property of the APSG wave function, J. Math. Chem. 49 1217–1225, 2011*). Ez az eredmény azért jelentős és érdekes, mert ha kételektron-függvények (geminálok) helyett egyelektron függvényeket (MO-k) vizsgálunk, azok transzformációjára a hullámfüggvény – közismert módon – nem *stacionárius*, hanem *invariáns*.

4. Részben korábbi eredményeink alapján vizsgálatokat folytattunk az ún. lineárisan skálázódó módszerek körében, ahol a perturbációs modellek alkalmazásáról készítettünk egy összefoglaló tanulmányt. A korábbi eredmények összefoglalásán túl felhívtuk a figyelmet arra, hogy a Laplace-transzformációs technika segítségével nemcsak a másodrendű, hanem a harmad- negyed- stb. rendű Møller-Plesset korrelációs energiák is megkaphatók a molekulapályák ismerete nélkül, a Hartree-Fock elsőrendű sűrűségmátrix funkcionáljaként. (Publikáció: *Perturbative approximations to avoid matrix diagonalization Linear-Scaling Techniques in Quantum Chemistry: Methods and Applications, Ed. Robert Zalesny et al., Springer, Berlin, 2011*)
5. A geminálokból álló hullámfüggvények szerepe nemcsak abban áll, hogy kvalitatíve helyesen írják le a molekulák jelentős részének elektronszerkezetét. Ugyanilyen fontos az is, hogy – még ha a geminál modell nem is rendelkezik elegendő kvantitatív pontossággal – a geminál hullámfüggvény megfelelő referencia-függvényként szolgál pontos számítások elvégzésekor. Ez különösen akkor fontos, ha a leggyakoribb referenciaállapot, a Hartree-Fock determináns, nem alkalmas (pl. kötésdisszociációs folyamatok), és az ilyen esetre javasolt szokásos (pl. CAS) referencia-állapotok használata (pl. a rendszer méretei folytán) körülményes. (Publikáció: *Strongly orthogonal geminals: size-extensive and variational*

reference states, J. Math. Chem. 50 534–551, 2012.)

6. A geminál-hullámfüggvények perturbációs javításakor tipikus helyzet, hogy a sokeletron térben nemortogonális bázison kell felírjuk a perturbációs képleteket. Ennek egyik technikája az ún. Mayer-ortogonalizált vektorok alkalmazása. A Mayer-vektorok egy (Mayer Istvántól származó) explicit képlet segítségével állnak elő egy adott, a többivel átfedő vektor ismertében. Ezt az eljárást megvizsgálva sikerült bizonyítanunk, hogy a Mayer-vektorok megkaphatók úgy is, hogy a kiválasztott vektorra (esetünkben a geminál-hullámfüggvényre) Schmidt-ortogonalizáljuk a többi vektort (esetünkben: Slater-determinánsokat), majd az így előálló nemortogonális (eggyel kisebb dimenziós) bázist Löwdin-ortogonalizációnak vetjük alá. (Publikáció: *Mayer's orthogonalization: relation to the Gram-Schmidt and Löwdin's symmetrical scheme, Theoretical Chemical Accounts 131 1109, 2012.*)
7. A szemempirikus modellek fejlesztésére és alkalmazására volt további példa az a tanulmányunk, amelyben az ún. Bose-Hubbard modell megoldásaival foglalkoztunk. Ennek során új algoritmust adtunk meg a full-CI megoldás megkeresésére, amely specifikusan a Bose-Hubbard modell tulajdonságaihoz illeszkedik. (Publikáció: *Efficient iterative diagonalization of the Bose-Hubbard model for ultracold bosons in a periodic optical trap, Chem. Phys. 401:208–216 (2012).*) A Bose-Hubbard modell révén tárgyalható ún. hideg atomok más példát mutatnak geminálok révén is megvalósított összetett részecskékre. Ezt az analógiát egy másik közleményben bontottuk ki (*Composite particles in quantum chemistry: from two-electron bonds to cold atoms, Int. J. Quantum Chem., 113:185–189, 2013*)
8. A geminálok vagy más adott, multi-referencia (=több determinánsból álló) hullámfüggvények perturbációjával nem kizárólag a mi laboratóriumunk foglalkozik, a terület korántsem tekinthető lezártnak. Az egyik fontos lehetőség a Mukherjee-féle ún. "state-selective multi-reference perturbation theory", SSMRPT. Részletesen megvizsgáltuk

ennek az eljárásnak a tulajdonságait, és javaslatokat tettünk az elméletben megjelenő redundanciák kezelésére. (Publikáció: *Spin-adaptation and redundancy in state-specific multireference perturbation theory*, *J. Chem. Phys.* 138, 124110, 2013).

9. A geminál hullámfüggvények javításának legelegánsabb módszere a geminál-formalizmus összetett-részecske jellegének megtartásával épül fel. Ebben a pályázatban ezt a diszperzív kölcsönhatásokra dolgoztuk ki részletesen (Publikáció: *Linearized Coupled Cluster Corrections to Antisymmetrized Product of Strongly Orthogonal Geminals: Role of Dispersive Interactions*, *J Chem Theor Comput* 9:2602, 2013). A módszer lényege, hogy nem az egyelektron-gerjesztésekkel megadható Salter-determinánsok bázisán dolgozunk, hanem az alap- és gerjesztett állapotú geminálok szolgálnak a perturbációs vagy coupled-cluster képletek alapjául. Az eljárás képszerű, megfelel a kémiai intuíciónak, és jól összehasonlítható más, geminálok korrigáló formalizmussal (Publikáció: *Perspectives of APSG-based multireference perturbation theories* *Int. J. Quantum Chem.* 114 1048–1052, 2014).
10. A szemiempirikus modellek alkalmazását egy korábban nem tervezett probléma megoldása során is megvalósítottuk. A pályázati munka utolsó szakaszában kerültünk szembe a Raman spektroszkópia egy újszerű ágának, a Raman optikai aktivitás (ROA) problémakörével. Kiderült, hogy – bár a ROA spektroszkópia elméletének fő vonalai ismertek – a kvantumkémiai számítások szórványosak, és a nagy rendszerekre alkalmas eljárások nincsenek kidolgozva. Ezért egy általánosított π -elektron módszert fejlesztettünk ki fullerének és nanocsövek ROA spektrumának leírására. Az eljárás lényege, hogy a) a rezgési normálmódusokat összelektron számításokból vesszük, b) az elektrongerjesztéseket a π -elektron térre korlátozzuk, de c) a fullerén- és nanocső felületek görbültsége miatt nem a szokásos tökéletesen szeparált π -elektron modellben dolgozunk, hanem az utóbbi paramétereit úgy határozzuk meg, hogy azok impliciten figyelembe vegyék a σ -elektronok hatását is (effektív π -elektron modell). A görbült π -elektron felületek ilyen leírását először

2008-ban javasoltuk (P. Szakács, D. Mukherjee, S. Das and P.R. Surján, *Effective π -electron Hamiltonian for small-radii nanotubes: novel interpretation of curvature-induced conductivity of the (5,0) carbon nanotube*, *Phys. Rev. B (Brief Commun.)* B 77, 193407 (2008)), és a jelen ROA spektroszkópiai tanulmányokban is sikerrel tudtuk alkalmazni (Publikáció: *Theoretical vibrational optical activity of chiral carbon nanoparticles: fullerenes and carbon nanotubes*, *physica status solidi (b)* Volume 251, Issue 12, pages 2451-2456, 2014, illetve: *Vibrational optical activity of chiral carbon nanoclusters treated by a generalized π -electron method*, *J. Chem. Phys.* 140:044112, 2014).