

**Szakmai zárójelentés a  
”Perturbációs közelítések fejlesztése a kvantum  
soktest-problémában”  
című tematikus OTKA pályázatról**

A pályázat fő célkitűzése közelítő eljárások kidolgozása és tesztelése volt. A kutatás a multireferenciás hullámfüggvényből kiinduló, perturbációs alapú megközelítésekre fókuszált. Eredményeinket az egyes témakörök szerint csoportosítva foglaljuk össze az alábbiakban.

## **1 Multiconfiguration Perturbation Theory (MCPT)**

Megvizsgáltuk az ún. spin-komponens-skálázás alkalmazhatóságát multikonfigurációs esetben, azaz egynél több determinánst tartalmazó nulladrendű állapotból kiindulva. A formalizmus kiterjesztésének több lehetőségével is foglalkoztunk, a determinánsokat gerjesztési szint illetve a spin z-komponense szerint klasszifikálva. Eredményeink azt mutatják, hogy az egy determinánsból kiinduló Moller-Plesset eljárásban sikerrel alkalmazott skálázás nem minden esetben jár energia javulással, ha multikonfigurációs kiindulópontot építünk. Az optimális skálázó paraméterek értéke erősen függ a molekula geometriától, ezért univerzális értékek megállapítása nem lehetséges.

*Ebben a témában egy publikáció jelent meg és egy nemzetközi konferencián hangzott el meghívott előadás (IX Girona Seminar, Girona, Spain, 2010. július 5-8).*

## **2 State-specific Multireference Perturbation Theory (SS-MRPT)**

Az SS-MRPT-vel kapcsolatos vizsgálatunk tárgya az SS-MRPT intruder jellegű tulajdonsága volt. Több kutatócsoport egybevágó tapasztalata, hogy az SS-MRPT-vel számított potenciális energia felületeken egy-tíz millihartree nagyságrendű rücskök jelenhetnek meg, melyeknek nincs fizikai tartalma.

Első munkánkban azt mutattuk meg, hogy a görbéken megjelenő rücskök nem numerikus eredetűek. A probléma vizsgálatára az érzékenység-analízis módszerét adaptáltuk az SS-MRPT-re. Az analízis eredményeként azt láttuk, hogy a problematikus geometria közelében az SS-MRPT energia és hullámfüggvény kiugróan érzékeny a referencia függvénybeli koefficiensek kicsiny megváltoztatására. Korábbi tapasztalatainkkal összhangban azt is láttuk, hogy a problémát okozó együttható nem szükségképpen nulla közeli.

Második tanulmányunk az SS-MRPT terén arra vezetett, hogy az elmélet spin adaptált verziójának amplitúdó-egyenleteiben fellépő redundancia áll az intruder jellegű jelenség hátterében. A redundancia jelentkezése nem újkeletű probléma az SS-MRPT-ben. Az elmélet Jeziorski és Monkhorst nevéhez köthető parametrizációt alkalmazza (JM-Ansatz), melyben több paraméter szerepel, mint amennyit a modell-téren kívül eső függvények segítségével meghatározhatunk. A a JM-Ansatz-ot alkalmazó

eljárások ezért redundancia-kondíciókat fogalmazznak meg. Az elmélet spin-adaptált változatában egy újabb ponton is fellép a redundancia jelensége: a spin-adaptált gerjesztő operátorok segítségével generált függvények lineárisan összefüggők. Az elmélet korábbi implementációja ezt a jelenséget újabb redundancia-kondíciók bevezetésével, közelítő módon kezelte. Mi a lineárisan összefüggő vektorokból megfelelő számú, egymásra merőleges függvényt képeztünk és ezeket alkalmaztuk. A numerikus tesztek tanúsága szerint a módosítás nyomán a rücskök minden esetben eltűntek. A merőleges vektorokra építő módszer érzékenység analízise szerint az energia és a hullámfüggvény kiugró érzékenysége megszűnt a korábban problémás pontokban.

*Eredményeinket két publikációban, egy nemzetközi és egy hazai konferencia előadásban (MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság előadóülése, Szedres, október 12-14, 2012; International Symposium for Theoretical Chemical Physics (ISTCP) VIII, Budapest, Hungary, August 25-31, 2013) és két poszter bemutatón összegeztük (Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, Himmelbjerg, Denmark, July 1-13, 2012; Central European Symposium on Theoretical Chemistry Mariapfarr, Austria, 2-5 September, 2012).*

### 3 Unitary Perturbation Theory (UPT)

Mayer István 2000-ben javasolt egy perturbációs jellegű eljárást, melyet unitér perturbációs elméletnek nevezett el. Az elmélet kidolgozása során előállt egy ortogonalizációs eljárás, ami egy eredetileg ortonormált készletet egy, tetszőlegesen választott vektorral tesz ortonormálttá.

Az UPT-vel kapcsolatban végzett első munka során megállapítottuk, hogy a Mayer-féle ortogonalizáció megfelel a következő kétlépéses ortogonalizációnak: i) a bázisvektorok Schmidt-ortogonalizációja a kiválasztott vektorra ii) Löwdin-féle szimmetrikus ortogonalizáció a Schmidt-ortogonalizált vektorok körében.

Második munkánkban a Mayer-féle UPT multireferenciás alkalmazását valósítottuk meg. Az UPT előnye, hogy nem alkalmaz energianevezőket, ennek köszönhető, hogy az ún. kvázidegenerációs (intruder) probléma nem lép fel. Az eljárás numerikus teszteléséhez kifejezetten olyan rendszereket kerestünk, melyeknél hagyományos perturbációs számításra alapuló módszer esetén jelentkezhet intruder effektus. Számításaink egyrészt igazolták, hogy az új módszer alkalmazható ezekben az esetekben, másrészt rámutattak, hogy a méretkonzisztencia sérülése jelentős lehet. Ez komoly hátulütője az új eljárásnak, ezért ebben a formában nem javasoljuk széles körű alkalmazásra.

*Az UPT-vel kapcsolatos stúdiumokat két publikációban és három előadásban mutattuk be (Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság és az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság közös ülése, Demjén, 2011. március 24-26.; International Symposium for Theoretical Chemical Physics (ISTCP) VII, Waseda, Tokyo, Japan, September 2-8, 2011; Workshop on Theoretical Chemistry, Mariapfarr, Salzburg, Österreich, February, 19-22, 2013).*

## 4 Multireference Coupled Electron Pair Approximation (MR-CEPA0)

A csatolt elektronpár közelítés (coupled electron pair approximation, CEPA) egy rendkívül sikeres eljárás család, a számítás költségét és pontosságát tekintve. A pályázat keretében egy  $2 \times 2$  alterekben végzett egzakt CEPA típusú eljárással terveztünk foglalkozni, multireferenciás hullámfüggvényre alapozva. Ezt a munkát váltotta ki az a stúdium, ami a programozásunk jelenlegi szintjén egy CEPA0 módszert valósít meg, az ún. APSG hullámfüggvényre alapozva. Az APSG (Antysimmetrized Product of Strongly Orthogonal Geminals) kétrészecske függvényekből, ún. geminálból építkező függvény. Az APSG alapú korrekciós eljárásunk újdonsága abban áll, hogy az elektronkorreláció leírásához szükséges gerjesztések konstruálásakor kihasználja a referencia függvény geminál szerkezetét.

Első munkánkban az egyes gejesztés típusok hatását vizsgáltuk, CEPA0 szinten. Azt találtuk, hogy a diszperzív gerjesztések kvalitatíve helyes leírást adnak. Diszperzívек mellett töltésátviteli gerjesztéseket is tekintve azonban a CEPA0 potenciális energia görbe alakja rossz lehet. Legújabb vizsgálataink arra mutatnak, hogy a disszociáció során kialakuló fragmens helytelen spinje áll a jelenség mögött.

*Ebben a témában egy publikáció jelent meg, egy hazai és két nemzetközi konferencián hangzott el előadás, melyből időben az utolsó meghívott ( MTA Anyag-és Molekulaszerkezeti Munkabizottság előadóülése, Mátrafüred, október 17-19, 2013; Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Znojmo, Czech Republic, September 22-25, 2013; 54th Sanibel Symposium, St Simons Island, USA, 2014. február 14-21).*

## 5 Áttekintő jellegű (overview) munkák

A pályázat ideje alatt négy áttekintő jellegű tanulmány készült, amely korábbi munkáinkat összegzi az elektronkorreláció leírása terén. Az egyik publikáció a CC módszer területét érinti, egy másik az ún. lineárisan skálázódó módszerekkel foglalkozik. Két másik munka a geminál hullámfüggvényt és az erre alapozó korrekciós módszereket tárgyalja. Korábbi kutatások kivonatát tartalmazta az a szemináriumi előadás is, amely meghívásra, a Párizsi egyetemen hangzott el (UPMC Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Paris, France, le 12 Décembre, 2013).

## 6 Effektív egyrészecske modellek

A pályázat támogatása mellett több olyan témát is műveltünk, amely nem, vagy nem szorosan kapcsolódik az elektronkorreláció multireferenciás leírásához. E munkák közül néhány szén nanoszerkezetekkel foglalkozik. Vizsgáltuk egyrészt a spin-spin csatolás geometriára gyakorolt hatását szén-nanocsövek tripllett gerjesztett állapotában, a Hückel-modell keretein belül. Foglalkoztunk másrészt szén nanorendszerek Raman Optikai Aktivitás (ROA) spektrum számításával. Szemiempirikus elméleti modellünk keretében azt vizsgáltuk, hogy a pí-elektron rendszerek ROA spektrumvonalainak intenzitása milyen pontosan írható le a Hamilton-operátor és a tulajdonság integrálok (mágneses és

elektromos dipól, illetve elektromos kvadrupól) különböző szintű közelítései mellett. Számításaink azt mutatják, hogy a Fock-operátorból levezetett effektív pí-elektron modell elfogadható leírást ad, a tulajdonság integrálok ún. ZDO (zero differential overlap) közelítése mellett. A legfontosabb elhanyagolt tényezőnek a molekulapályák relaxációja mutatkozott. Ez erősen görbült felületű klasztereknél okoz jelentős eltérést a referencia spektrumtól.

Meg kell említeni, hogy a Raman Optikai Aktivitás (ROA) spektrum számítása új kutatási szálként indult 2012-ben. Ez a munka néhány, a 2013-as évre tervezett kisebb lélegzetű stúdiumot váltott ki. Az új téma indítását az az új ROA berendezés motiválta, ami 2012-ben került a Kémiai Intézetben beszerzésre. A kísérleti kollégákkal való együttműködés lehetőségét láttuk abban, hogy a ROA spektroszkópia elméleti hátterével megismerkedünk.

*A szén nanoszerkezeteket érintő eredményeinket két publikációban, egy magyar nyelvű előadásban (MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság előadóülése, Szedres, október 12-14, 2012) és hat poszter bemutatón foglaltuk össze (Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, Himmelbjerget, Denmark, July 1-13, 2012; Central European Symposium on Theoretical Chemistry Mariapfarr, Austria, 2-5 September, 2012; Vibrational Optical Activity: Interplay of Theory and Experiment, Pisa, Italy, September 23-27, 2012; International Symposium for Theoretical Chemical Physics (ISTCP) VIII, Budapest, Hungary, August 25-31, 2013; Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Znojmo, Czech Republic, September 22-25, 2013; Winter School in Theoretical Chemistry, Helsinki, Finland, December 16-19, 2013).*

Az elméleti modell jelenti a kapcsolatot a fent idézett munkák és azon stúdium között, amelyet a pályázati idő első szakaszában a lézerrel hűtött és csapdázott, bozon statisztikát követő atomi gázok területén végeztünk. Az atomi gázok leírása Bose-Hubbard modellel olyan terület, ahol a kvantumkémiai közelítő eljárások hasznos eszközt jelenthetnek. Az elméletet értelemszerűen módosítani kell: a fermion felcserélési relációk helyett az egész spinű részecskékre vonatkozó bozonikus relációkat kell alkalmazni. Egy ilyen lépést tettünk meg az úgynevezett direkt konfigurációs kölcsönhatás (configuration interaction, CI) módszere esetében. Az általunk kidolgozott, Bose-Hubbard direkt CI eljárással megkapható a modell egzakt megoldása. Ennek elsősorban 2- és 3-dimenziós optikai rácsok esetén van jelentősége, itt ugyanis az 1-dimenzióban rendkívül hatékony sűrűségmátrix renormalizációs eljárásban konvergencia problémák léphetnek fel.

*Erről a munkáról egy angol és egy magyar nyelvű, referált publikáció született. Ezenkívül egy magyar nyelvű előadásban foglalkoztunk ezzel a témával (Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság és az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság közös ülése, Demjén, 2011. március 24-26.).*

## **7 További, folyamatban lévő stúdiumok**

Végezetül két olyan témát kell említeni, amelyekből részeredményeket mutattunk be a pályázat ideje alatt, de összegző publikáció még nem született. Az egyik ilyen a nagy molekula kis fragmensét érintő, térben lokalizált jelenség elméleti leírását érinti. Mivel a nagy pontosságú kvantumkémiai módszerek számításigénye a rendszer méretének hatványfüggvényével nő, kívánatos lenne, ha az elméleti megközelítésben elegendő volna

a molekula reakcióban/gerjesztésben érintett aktív részét tekinteni. Erre ad lehetőséget a fagyasztott, lokalizált molekulapálya elmélet, (frozen localized MO, FLMO) amelyet laboratóriumunkban a korábbi években dolgoztunk ki. Legújabb vizsgálataink az FLMO eljárásban alkalmazott molekulapályákra vonatkoznak. Korábban Boys-lokalizált illetve projektált atomi bázisfüggvények adták a fragmens pályáit, azonban egyik választás sem ideális. Mindkettőnél előnyösebbnek tűnik a Zoboki és Mayer által bevezetett extrém lokalizált molekulapályák használata. Ezek a pályák szigorúan a fragmensen lokalizáltak, és egyben a lehető leginkább a HF eljárással kapott betöltött illetve virtuális térbe tartoznak.

*Az extrém lokalizált molekulapályák FMLO keretében történő alkalmazásáról poszter bemutatón (Central European Symposium on Theoretical Chemistry Mariapfarr, Austria, 2-5 September, 2012), és magyar nyelvű szóbeli előadásban számoltunk be (MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság előadóülése, Szedres, október 12-14, 2012).*

A másik, folyamatban levő stúdium energia alsó korlát számításának lehetőségeit deríti fel az elektronszerkezeti problémában. Az alsó korlátok témaköre nem számít pezsgő területnek, pedig nagy jelentőséggel bír. Felső korlátot adni rendkívül egyszerű, ezért az alsó korlát ismeretében rögtön hibakorlátot is tudnánk adni a számolt energia mellé. Vizsgálataink a Löwdin által bevezetett bracketing függvényre vonatkoznak. A bracketing függvényről több érdekes állítást sikerült bizonyítanunk. Beláttuk egyrészt annak variációs tulajdonságát. Másrészt, az alsó korlát maximálása alapján kapott függvénnyel számolt perturbációs energiaformula alsó korlát tulajdonságát sikerült megmutatnunk.

*Eredményeinket egy konferencia előadásban (Recent Advances in Many Electron Theories (RAMET) II, December 1-4, 2011, Puri, India) és egy poszter bemutatón összegeztük (International Symposium for Theoretical Chemical Physics (ISTCP) VIII, Budapest, Hungary, August 25-31, 2013).*

Budapest, 2014. február 25.

Szabados Ágnes