

Gerjesztési energia számítása molekulafragmensen

Tóth Zsuzsanna

Kémia Bsc

Témavezető: Szabados Ágnes

2012

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	3
2	Irodalmi előzmények	5
3	Elméleti áttekintés	9
3.1.	A Hartree-Fock közelítés	9
3.2.	Elektronkorreláció számítása fragmensen	12
3.3.	Lokalizált bázis kiválasztása	14
3.4.	Gerjesztési energia számításához használt korrelációs módszerek	18
3.4.1.	EOM	19
3.4.2.	CIS	20
3.4.3.	RPA	21
3.4.4.	EOM-CC	23
4	Alkalmazás	25
4.1.	A gerjesztés lokalizáltságának vizsgálata	26
4.2.	A bázis kanonizálásának hatása	32
4.3.	A számítási módszerek összehasonlítása	35
5	Összefoglalás	39
6	Summary	41
7	Függelék	43

1. fejezet

Bevezetés

Az ultraibolya (UV) spektrumban megjelenő sávok sokszor egy-egy csoporthoz, molekularészletekhez rendelhetők. A kísérleti tapasztalatok szerint az abszorpciós sávért felelős molekularészlet – úgynevezett kromofór csoport – tipikus gerjesztési energiája szűk határok között mozog, amennyiben a csoporthoz nem kapcsolódik olyan oldallánc, ami a gerjesztést térben kiterjesztené. Például α, β -telítetlen aldehidek és ketonok $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztése az ultraibolya spektrumban 210 – 250 nm között jelenik meg, egy alkillánc csak 10 – 18, egy konjugációba nem lépő kettős kötés 5, míg egy α vagy β helyzetű halogénid atom 12 – 30 nm eltolódást okoz[1].

Az UV spektrum elméleti leírásához első lépésként a molekula elektrongerjesztési energiáit kell kiszámítanunk. A kvantumkémiai programcsomagok számos közelítő módszert kínálnak fel, melyekkel a gerjesztési energiát megbecsülhetjük. A számítások időigénye a rendszer méretének hatványfüggvénye. A kitevő értéke meghatározó abban a tekintetben, hogy mely elméleti módszer mekkora molekula esetén érhető el. Például a gerjesztési energia számításához gyakran használt EOM-CCSD módszer számításigénye a molekula méretének 6. hatványával arányos[2]. Emiatt az EOM-CCSD módszer csak viszonylag kis molekulákra számítható.

Fölmerül az a kémiai szemléletnek megfelelő gondolat, hogy egy néhány atomra kiterjedő gerjesztés energiájának számításához elég lenne a molekula nagy részét alacsony elméleti szinten figyelembe venni, és csak a gerjesztésben érintett fragmenszen használni

pontosabb közelítő módszert.

Diplomamunkám során erre tettem kísérletet. Lokalizált elektrongerjesztések energiájára végeztem közelítő számításokat, a molekula egészét Hartree-Fock szinten figyelembe véve, majd a gerjesztési energia számítást nagyobb elméleti szinten csak néhány atom figyelembevételével végrehajtva. Vizsgáltam a fragmens méretének, a bázis változtatásának és az elektronkorrelációs módszer megválasztásának hatását a számított gerjesztési energiára.

2. fejezet

Irodalmi előzmények

Gyakran előfordul, hogy egy nagy kémiai rendszernek csak egy kis része érdekes, mert a megérteni kívánt jelenség lokalizált. A bevezetésben említett lokalizált elektrongerjesztés mellett ilyen lehet például egy tautomerizáció, disszociáció is. Azt a molekularészletet, ahol a vizsgált folyamat végbemegy, a továbbiakban aktív résznek, fragmensnek fogom hívni.

Ilyen esetben kézenfekvő az az elméleti megközelítés, amely a molekula nagy részét alacsony elméleti szinten veszi figyelembe, míg a számításigényes módszert csak a molekula aktív részén használja. Az elgondolás megvalósítására számos konkrét javaslat született[3], dolgozatomban csupán néhány népszerűbb eljárást emelek ki.

Az egyik legelterjedtebb módszercsalád, amely a kvantumkémiaiát molekulamechanikával ötvözi, QM/MM néven került a köztudatba. Ezzel a technikával nem csupán egyetlen molekulát, hanem pl. oldószermolekulákkal körbevett rendszert is kezelhetünk. Egyetlen nagy molekulát tekintve is élhetünk azzal a megközelítéssel, hogy a molekulát feldaraboljuk, az egyes darabokat értelmes molekulává egészítjük ki úgy, hogy az elvágott kötés helyére egy atomot (általában H atomot) rakunk. Az így előállt modell molekulákon fontosság szerint különböző szintű számításokat végezhetünk. Ilyen módszerre példa az IMOMM (integrated molecular orbital+molecular mechanics) [4], IMOMO(integrated molecular orbital+molecular orbital)[5, 6] és az ONIOM(our own N-layered molecular orbital+molecular mechanics)[7] eljárás.

E módszerek közös jellemzője, hogy a teljes energiát olyan járulékok összegeként állítja elő, amelyek a rendszer kiterjesztéséből, illetve az elméleti módszer javításából erednek. Az egyes járulékok közelítő módon kerülnek megállapításra. Az IMOMO-val kapott teljes energia, például:

$$E_{\text{IMOMO}} = E(2, 1) + [E(1, 2) - E(1, 1)] \quad (1)$$

A kifejezésben szereplő energiataagok első argumentuma az elméleti módszerre vonatkozik: 2 pontos módszert jelöl, 1 kevésbé pontosat. Az IMOMO esetén mindkét módszer kvantumkémiai. A második argumentum a molekula méretét jellemzi: 1 az aktív fragmens, 2 a teljes rendszer. Ha az $E(1, 2) - E(1, 1)$ különbség közel esik az $E(2, 2) - E(2, 1)$ különbséghez, akkor az IMOMO energia jól közelíti $E(2, 2)$ -t. Ha a rendszeren még IMOMO számítás sem végezhető el, akkor érdemes az IMOMM módszert használni. Az energiakifejezés ugyanaz, mint (1)-ben, de az $E(1, 2)$ és $E(1, 1)$ tagokat molekulamechanikai módszerrel közelítik. Az IMOMO és IMOMM egyaránt használhatók gerjesztési energia számolására[8], ha a gerjesztés szigorúan lokalizált a molekulafragmensben.

Az IMOMO és IMOMM módszerek általánosítása az ONIOM módszer: a molekulát n részre bontják, amelyek hagymahéjszerűen ágyazódnak egymásba. Három héjat tekintve például molekulamechanikával figyelmebe vehetjük a környezet sztérikus és elektrosztatikus hatását, Hartree-Fock szinten leírhatjuk az aktív részt körülvevő molekularészletet, majd elektronkorrelációs számítást végezhetünk az aktív fragmensben. Az ONIOM3-mal számolt teljes energia:

$$E_{\text{ONIOM3}} = E(3, 1) + [E(2, 2) - E(2, 1)] + [E(1, 3) - E(1, 2)]. \quad (2)$$

Tetszőleges n rétegre az ONIOM n -nel számolt teljes energia:

$$E_{\text{ONIOM}_n} = E(n, 1) + \sum_{i=2}^n [E(n - i + 1, i) - E(n - i + 1, i - 1)]. \quad (3)$$

Az energiataagok első argumentumában 1 jelöli a számításához használt legkevesbé pontos módszert, n a legpontosabbat, a második argumentumban 1 a legkisebb fragmensre, n a teljes rendszerre utal.

A molekula feldarabolásával élnek az "oszd meg és uralkodj" (divide and conquer, DC) módszerek is[9, 10]. Ez a megközelítés olyankor is hasznos, ha nem tudunk kijelölni egy

aktív fragmenst. A DC típusú módszerek közös jellemzője, hogy a molekulát olyan kis fragmensekre osztják, amelyek részben átfednek. Az elvágott kovalens kötéseket itt is a lehető legegyszerűbb módon (tipikusan H atomokkal) lekötik. A teljes energiát a fragmensek energiájának összege szolgáltatja, a közös részekre történő túlszámolást korrekcióba véve.

A DC családba tartozik például az FMO (Fragment Molecular Orbital)[11, 12] módszer. Eszerint a molekulát fragmensekre osztják, először megoldják a monomereknek HF-egyenleteit, majd a dimerek HF-egyenleteit oldják meg többi monomer elektrosztatikus potenciálját figyelembe véve. A teljes energia az

$$E_{\text{FMO}} = \sum_i E_i + \sum_{i>j} (E_{ij} - E_i - E_j) \quad (4)$$

képlet szerint adódik, amelyben E_x az x monomer, E_{xy} az xy dimer energiája.

Az eddig sorolt eljárások egyik legnagyobb hibaforrása a kovalens kötések elvágása és a szubsztituens helyettesítése a molekula fragmentációja során. Az így elkövetett hibát később nehéz szisztematikus módon korrigálni. Számos DC típusú megközelítés létezik, melyek nem élnek a kovalens kötés hasításával. A kulcs lépés ebben az irányban a lokalizált molekulapálya (LMO) bevezetése.

A DC gondolattól függetlenül Pulay végzett úttörő munkát az elektronkorrelációs energia LMO-kon való számításának kidolgozásában[13, 14, 15, 16]. A lokális korrelációs módszerek alapgondolata, hogy a betöltött pályák rendszerint lokalizálhatók és az egyik ilyen pályán levő elektron kölcsönhatása távoli pályákon lévő elektronokkal elhanyagolható mértékben járul hozzá a korrelációs energiához. Pulay megközelítésében a betöltött teret LMO-k feszítik ki, a virtuális pályákat pedig a betöltött tér komplementerébe, a virtuális térbe projektált atompályák (PAO) adják. Ezt a technikát alkalmazták többek között lokális Møller-Plesset perturbációs számításra[15, 16], coupled cluster számolásra (LCCSD)[17, 18] és gerjesztési energia számolásra (EOM-LCCSD)[19]. A CIM (Cluster in a Molecule)[20] módszer használatakor is először felépítik az LMO-bázist, majd egy vagy két LMO-ból és annak környezetéből klasztert hoznak létre, amelyen CCSD-számítást végeznek. A teljes korrelációs energia a klaszterekre eső korrelációs energia összegeként adódik.

Diplomamunkámban egy olyan módszerrel foglalkoztam, amellyel a molekula aktív fragmensén tudunk magas elméleti szintű számítást végezni (Frozen Localized MO, FLMO)[21]. A fragmens meghatározásához LMO-kat használunk, nem hozunk létre tehát modell molekulát kovalensen kötött szubsztituens cserével. Megközelítésünk újdonságát a fragmensre lokalizált molekulapályák adják. A korábban alkalmazott LMO-kal szemben itt Mayer és Zoboki által javasolt eljárással állítjuk elő a pályákat, így kaphatunk ugyanis a fragmensre szigorúan lokalizált¹ és egyben a HF-megoldáshoz lehető legközelebb eső pályákat[22]. A lokalizált MO-k és a teljes molekula HF-megoldásának ismeretében a fragmenst leíró effektív Hamilton-operátort építünk. Az effektív Hamilton-operátor sajátértékproblémájának megoldására bármely standard kvantumkémiai közelítés használható. Amennyiben a számolt mennyiség valóban az aktív fragmenshez rendelhető, jó egyezést várunk a teljes molekulára számolt megfelelő értékkel.

¹Egy pálya szigorúan lokalizált, ha a fragmensben lévő atompályák által kifizített altérbe esik.

3. fejezet

Elméleti áttekintés

Ebben a fejezetben az alkalmazott módszerek elméleti alapjait vesszük sorra.

3.1. A Hartree-Fock közelítés

Az elméleti kémiában központi jelentőségű a Hartree-Fock közelítés, amely az elektron-elektron kölcsönhatást átlagos elektromos potenciállal írja le. A Hartree-Fock módszer jelentősége ömmagán túlmutat, erre épül ugyanis a korrelációs módszerek jó része. Elektronkorrelációnak az elektronok átlagtérrel nem leírható kölcsönhatását hívjuk, a korrelációs módszerek a HF energiát javítják ennek figyelembevételével.

A Hartree-Fock közelítésben a hullámfüggvényt determináns alakban keressük. A variációs tétel szerint az alapállapothoz tartozó hullámfüggvény az a determináns, amelynél a Hamilton operátor várható értéke minimális. Az alapállapoti energiát pedig a minimális várható érték adja.

A Hartree-Fock egyenletek legszebb levezetéséhez a Brillouin-tételen keresztül juthatunk. A Brillouin-tétel szerint a Hamilton operátor mátrixeleme az alapállapoti és egy egyszeresen gerjesztett determináns között nulla. Az első lépésben belátjuk, hogy a Brillouin-tétel következik abból, hogy az alapállapotot reprezentáló determináns minimalja a Hamilton operátor várható értékét.¹ A Brillouin-tételből egy következő lépésben

¹Az állítás megfordítása is igaz: a Brillouin-tétel ekvivalens azzal, hogy az alapállapotot reprezentáló determináns minimalja a Hamilton operátor várható értékét[23, 24].

egyszerűen levezethetjük a Hartree-Fock-egyenleteket[25].

Legyen az alapállapothoz tartozó determináns, Φ_0 . A φ_i molekulapályákkal felírva:

$$\Phi_0 = \hat{A}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_i(i) \dots \varphi_N(N)], \quad (1)$$

ahol \hat{A} az antiszimmetrizáló operátor, az MO-k argumentumában az elektron sorszáma szerepel. Egy egyszeresen gerjesztett determináns legyen olyan, melyben φ_i -t φ_{k^*} -ra cseréltük:

$$\Phi_1 = \hat{A}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_{k^*}(i) \dots \varphi_N(N)], \quad (2)$$

Φ legyen a két determináns lineárkombinációja:

$$\Phi = c_0\Phi_0 + c_1\Phi_1. \quad (3)$$

Nyilvánvaló, hogy Φ is determináns hullámfüggvény, ugyanis:

$$\Phi = \hat{A}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots (c_0\varphi_i + c_1\varphi_{k^*})(i) \dots \varphi_N(N)]. \quad (4)$$

A Φ -beli c_0 és c_1 koefficienseket határozzuk meg úgy, hogy $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ minimális legyen! A variációs elv[26] szerint ekkor az energia a

$$H = \begin{vmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - E & \langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle \\ \langle \Phi_1 | H | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{00} - E & H_{01} \\ H_{10} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

egyenlet megoldásaként kapható. A másodfokú egyenlet kisebbik gyöke:

$$E' = H_{00} + \frac{1}{2}(H_{00} - H_{11}) \left(\sqrt{1 + \frac{4|H_{01}|^2}{(H_{00} - H_{11})^2}} - 1 \right) \quad (6)$$

Látható, hogy ha $H_{01} \neq 0$, vagyis a Brillouin-tétel nem teljesül, akkor $E' < E$, ami ellentmondás.

A levezetés következő részéhez használni fogom a másodkvantált formalizmust, aminek összefoglalója megtalálható a függelékben. A Brillouin-tétel szerint

$$\langle \text{HF} | H k^{*+} i^- | \text{HF} \rangle = 0 \quad (7)$$

A $*$ jelölés arra utal, hogy a k virtuális pálya. Helyettesítsük be (7)-be a Hamilton-operátor másodkvantált alakját:

$$\sum_{ab} h_{ab} \langle \text{HF} | a^+ b^- k^{*+} i^- | \text{HF} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{abcd} [ab|cd] \langle \text{HF} | a^+ b^+ d^- c^- k^{*+} i^- | \text{HF} \rangle = 0. \quad (8)$$

A várható értéket kiértékelve kapjuk:

$$\begin{aligned} \langle \text{HF} | H k^{*+} i^{-} | \text{HF} \rangle &= h_{ik^*} + \frac{1}{2} \left(\sum_b^{\text{occ}} [ib|k^*b] - \sum_a^{\text{occ}} [ai|k^*a] + \sum_a^{\text{occ}} [ai|ak^*] - \sum_b^{\text{occ}} [ib|bk^*] \right) \\ &= h_{ik^*} + \sum_a^{\text{occ}} ([ia|k^*a] - [ia|ak^*]) = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

A fentiekben az „occ” megszorítás a HF alapállapotú determinánsban betöltött pályákra utal. Definiáljuk a Fock-mátrixot a következőképpen:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= h_{ij} + \sum_a ([ia|ja] - [ia|aj]) \\ F &= \sum_{ij} F_{ij} i^+ j^- \end{aligned} \quad (10)$$

F_{ij} bevezetésével eredményünk abba az egyszerű alakba írható, hogy a Fock-mátrix blokk-diagonális:

$$\langle \varphi_k^* | F | \varphi_i \rangle = 0 \quad (11)$$

A (11) egyenlet csak úgy teljesülhet, ha

$$F \varphi_i = \sum_k^{\text{occ}} \epsilon_{ik} \varphi_k. \quad (12)$$

A (12) egyenletet általánosított Hartree-Fock-egyenletnek nevezik. A betöltött pályák unitér transzformációjával eljuthatunk a kanonikus Hartree-Fock egyenletekhez:

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (13)$$

A Hartree-Fock energia a Hamilton operátor várható értéke a Hartree-Fock hullámfüggvénnyel:

$$\begin{aligned} E &= \langle \text{HF} | H | \text{HF} \rangle = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \langle \text{HF} | \mu^+ \nu^- | \text{HF} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \langle \text{HF} | \mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^- | \text{HF} \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \Gamma_{\lambda\sigma\mu\nu} \end{aligned} \quad (14)$$

A fenti egyenletben $P_{\nu\mu}$ -t egyrészecske(elsőrendű) $\Gamma_{\lambda\sigma\mu\nu}$ -t kétrészecske(másodrendű) sűrűségmátrixnak nevezzük. Latin kisbetű az MO-indexet, görög kisbetű a Löwdin-ortogonalizált atompályák (AO-k) indexeit jelöli. A két bázis között a következő transzformáció teremt

kapcsolatot:

$$\begin{aligned}\mu^+ &= \sum_i C_{i\mu}^* i^+ \\ \mu^- &= \sum_i C_{i\mu} i^-.\end{aligned}\tag{15}$$

Ennek felhasználásával a HF sűrűségmátrixok egyszerűen kifejezhetők:

$$P_{\nu\mu} = \sum_i^{occ} C_{i\mu}^* C_{i\nu}\tag{16}$$

$$\Gamma_{\lambda\sigma\mu\nu} = P_{\lambda\mu}P_{\sigma\nu} - P_{\sigma\mu}P_{\lambda\nu}.$$

Behelyettesítve a másodrendű sűrűségmátrix képletét (14)-be, megkapjuk a HF energia integrálvezérelt alakját:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma](P_{\lambda\mu}P_{\sigma\nu} - P_{\sigma\mu}P_{\lambda\nu}).\tag{17}$$

Ha $\nu \rightarrow \sigma$ és $\sigma \rightarrow \lambda$ átindexelést alkalmazva az energia sűrűségmátrix-vezérelt alakja:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}P_{\sigma\lambda}[\mu\lambda||\nu\sigma].\tag{18}$$

A fenti egyenletben $[\mu\lambda||\nu\sigma]$ az antiszimmetrizált kételektron integrál:

$$[\mu\lambda||\nu\sigma] = [\mu\lambda|\nu\sigma] - [\mu\lambda|\sigma\nu].\tag{19}$$

A (18) képlet tovább egyszerűsíthető felhasználva a Fock-operátor AO-bázison felírt alakját[25]:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}[\mu\lambda||\nu\sigma].\tag{20}$$

A (20)-ot (17) második egyenletébe helyettesítve kapjuk a következő tömör kifejezést:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})P_{\nu\mu}.\tag{21}$$

3.2. Elektronkorreláció számítása fragmenszen

A teljes molekulára végzett HF számítás után az aktív fragmenshez rendelt elektronok és molekulapályák segítségével végzünk korrelációs számítást. Ennek során nem hagyhatjuk figyelmen kívül az aktív fragmens elektronjainak a molekula maradék részéhez tartozó

elektronokkal való kölcsönhatását. Az elektrosztatikus egyensúly fenntartását egy effektív Hamilton-operátor biztosítja, amely átlagos, azaz HF-szinten tartalmazza az aktív és nem aktív elektronok közötti kölcsönhatást[21].

A Hartree-Fock számítás során kapott elsőrendű sűrűségmátrix egyszerűen felbontható aktív és „befagyasztott” sűrűségmátrixok összegére, az összegzőindex megszorításával:

$$P_{\nu\mu}^{\text{active}} = \sum_i^{\text{active}} C_{i\mu}^* C_{i\nu} \quad (22)$$

$$P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} = P_{\nu\mu} - P_{\nu\mu}^{\text{active}}.$$

Az i index a (22)-ben kiválasztott molekularészletre lokalizált molekulapályákon fut. A sűrűségmátrixok segítségével (21) a következőképpen bontható föl:

$$E_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu} + h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda\sigma} \left(P_{\sigma\lambda}^{\text{active}} + P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} \right) [\mu\lambda||\nu\sigma] \right) (P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} + P_{\nu\mu}^{\text{active}}). \quad (23)$$

A zárójeleket felbontva kapjuk:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left(2h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma] \right) P_{\nu\mu}^{\text{active}} \quad (24)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{active}} P_{\nu\mu}^{\text{active}} [\mu\lambda||\nu\sigma].$$

A fenti kifejezés nagymértékben egyszerűsíthető, ha bevezetjük a $h_{\mu\nu}^{\text{eff}}$ effektív egyelektron Hamilton-operátort, ami HF-szinten tartalmazza a számunkra kevésbé érdekes molekularész elektronjainak kölcsönhatását:

$$h_{\mu\nu}^{\text{eff}} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma]. \quad (25)$$

A molekula befagyasztott elektronjainak energia-járuléka ennek segítségével:

$$E^{\text{frozen}} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma]. \quad (26)$$

Az aktív elektronokat, illetve a befagyasztott-aktív kölcsönhatást figyelembe vevő tag egyszerűsíthető, ha bevezetjük az aktív Fock-mátrixot a következők szerint:

$$F_{\mu\nu}^{\text{active}} = h_{\mu\nu}^{\text{eff}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{active}} [\mu\lambda||\nu\sigma]. \quad (27)$$

Ezzel a teljes HF-energia:

$$E = E^{\text{frozen}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (h_{\mu\nu}^{\text{eff}} + F_{\mu\nu}^{\text{active}}) P_{\nu\mu}^{\text{active}}. \quad (28)$$

A (28) képlet azért érdekes a számunkra, mert leolvasható belőle az aktív elektronokat leíró effektív Hamilton-operátor:

$$H^{\text{active}} = \sum_{ij} h_{ij}^{\text{eff}} i^+ j^- + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} [ij|kl] i^+ j^+ l^- k^-, \quad (29)$$

amely csak az aktív molekulapályákat (i) tartalmazza. h_{ij}^{eff} a molekulapályákon felépített effektív egyrészecske mátrix ij eleme:

$$h_{ij}^{\text{eff}} = \sum_{\mu\nu} C_{i\mu} h_{\mu\nu}^{\text{eff}} C_{\nu j}^* \quad (30)$$

A H^{active} várható értéke az aktív, betöltött pályákat tartalmazó determinánssal, kiegészítve F^{frozen} -nel a teljes HF-energiát adja. A H^{active} sajátértékproblémájának kezelése ugyanakkor jelentősen egyszerűbb, mint a teljes molekula Hamilton-operátoráé, az elektronok és molekulapályák számának csökkenése miatt. Ez lehetőséget tetemt arra, hogy az általunk kiszemelt, aktív molekularészletre olyan magas szintű számítást végezzünk, amit a teljes molekulára nem elérhető.

Ezen a ponton röviden címszavakba szedhetők a dolgozatban vizsgált számítási eljárás lépései:

- Hartree-Fock sűrűségmátrix meghatározása a teljes molekulára.
- Lokalizált, ortogonális molekulapályák választása.
- Effektív Hamilton-mátrix felépítése.
- Elektronkorrelációs számítás a molekulafragmenszen.

3.3. Lokalizált bázis kiválasztása

A fragmenszen való számításokhoz olyan bázist használtunk, amely szigorúan lokalizálódik a fragmensre, vagyis a bázisfüggvényeket sorbafejtve az atompályákon, a sorfejtésben

csak a fragmens AO-knak van nem nulla koefficiensük. A fragmens molekulapályák meghatározásakor az volt a célunk, hogy a betöltött illetve virtuális fragmens MO-k a lehető legközelebb essenek a teljes molekulára meghatározott betöltött ill. virtuális pályákhoz. Ezt a követelményt Zoboki és Mayer 2010-ben szélsőértékkeresési feladatként fogalmazta meg[22, 27]. Tekintsük át röviden, hogyan állnak elő a szigorúan lokalizált fragmens MO-k.

Első lépésként bevezetjük a betöltött altérre vetítő projektort:

$$P_{occ} = \sum_i^{occ} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \quad (31)$$

ahol az i index az összes betöltött molekulapályára kiterjed. Definiáljuk a fragmensre vetítő projektort is a fragmens centrált χ_μ atompályák segítségével:

$$P_X = \sum_{\mu,\nu \in X}^{active} |\chi_\mu\rangle(S_{XX}^{-1})_{\mu\nu}\langle\chi_\nu|, \quad (32)$$

ahol S_{XX} az X fragmensben lévő atompályák átfedési mátrixa. Tetszőleges ϕ betöltött pályából elindulva, azt szeretnénk elérni, hogy ennek projekciója a fragmensre maximális legyen:

$$\frac{\langle P_X \phi | P_X \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle \phi | P_{occ} P_X P_{occ} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = max. \quad (33)$$

A fentiekben kihasználtuk, hogy $P_{occ}\phi = \phi$ és P_X hermitikus és idempotens. A Ritz-féle variációs elv alapján a (33)-beli Rayleigh-hányadost maximáló pálya kielégíti a

$$P_{occ} P_X P_{occ} |\phi_i\rangle = \nu_i |\phi_i\rangle \quad (34)$$

sajátértékegyenletet. Mivel $P_{occ}\phi = \phi$, (34)-ből a következő kifejezést kapjuk ϕ_i -re:

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\nu_i} P_{occ} P_X |\phi_i\rangle \quad (35)$$

A (35)-öt beszorozva balról $\langle\phi_j|$ -vel, majd azonos átalakításokat végezve kapjuk, hogy a $P_X \phi_i$ vektorok ortogonálisak:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= \frac{1}{\nu_i} \langle\phi_j| P_{occ} P_X |\phi_i\rangle = \frac{1}{\nu_i} \langle\phi_j| P_X |\phi_i\rangle \\ &= \frac{1}{\nu_i} \langle\phi_j| P_X^2 |\phi_i\rangle = \frac{1}{\nu_i} \langle P_X \phi_j | P_X \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

Vagyis a fragmensre szigorúan lokalizált és egyben a lehető leginkább a betöltött altérben fekvő ortonormált vektorkészlet:

$$|\psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu_i}} P_X |\phi_i\rangle. \quad (37)$$

Behelyettesítve ψ_i definícióját (36) második tagjába, kapjuk, hogy a ϕ_i és ψ_i készletek egymással vett átfedési mátrixelemei:

$$\langle \phi_i | \psi_i \rangle = \sqrt{\nu_i} \delta_{ij}. \quad (38)$$

A fenti tulajdonságot mutató pályakészletet Löwdin nyomán párosítottoknak hívjuk². Az elnevezés arra utal, hogy minden φ_i vektorhoz pontosan egy ϕ_i vektort találunk, amellyel az átfedési integrál nem nulla. A (37)-et (35)-be helyettesítve azt találjuk, hogy a ϕ_i pálya a ψ_i projekciója a betöltött altérbe:

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu_i}} P_{occ} |\psi_i\rangle. \quad (39)$$

A (39)-et $\langle \psi_j |$ -vel szorozva, egyszerű átalakítások után latható, hogy a ψ_i készlet is saját-értékprobléma megoldásaként kapható:

$$P_X P_{occ} P_X |\psi_i\rangle = \nu_i |\psi_i\rangle. \quad (40)$$

Térjünk ki most arra a kérdésre hogyan állnak elő egy számítás során a szigorúan lokalizált fragmens MO-k! A fenteljárás szerint a $P_X P_{occ} P_X$ mátrixot kell felépítenünk és diagonalizálnunk. Felhasználva P_X (32)-beli kifejezését és a betöltött altérre vetítő projektor atompályákkal felírt alakját:

$$P_{occ} = \sum_{\mu, \nu} |\chi_\mu\rangle P_{\mu\nu} \langle \chi_\nu|, \quad (41)$$

a $P_X P_{occ} P_X$ mátrix kifejezése:

$$P_X P_{occ} P_X = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} \sum_{\alpha, \beta}^{active} |\chi_\mu\rangle (S^{-1})_{\mu\nu} S_{\nu\alpha} P_{\alpha\beta} S_{\beta\lambda} (S^{-1})_{\lambda\sigma} \langle \chi_\sigma| \quad (42)$$

²A Löwdin-féle párosítási tétel szerint két altérben mindig található ilyen tulajdonságú ortonormált vektorkészlet.

A sajátvektorokra a

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{active}} d_{\mu}^i \chi_{\mu} \quad (43)$$

alakot felvéve a d_{μ}^i együtthatókat meghatározó egyenlet:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} \sum_{\alpha, \beta} S_{\mu\alpha} P_{\alpha\beta} S_{\beta\lambda} d_{\lambda}^i &= \nu_i \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i \\ \sum_{\lambda} (SPS_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i &= \nu_i \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i. \end{aligned} \quad (44)$$

A (44) egyenlet az SPS mátrix fragmens blokkjának általánosított sajátértékegyenlete, ahol S_{XX} a metrikus mátrix.

A \mathbf{d}^i vektorok meghatározása után egy osztályozási feladat következik: meg kell állapítanunk, hogy mely \mathbf{d}^i -ket tekintjük betöltött pályáknak. Ennek megállapításához gondoljuk végig, mi lett volna, a ha a betöltött tér helyett a virtuális térbe vett projekcióból indlunk ki (33)-ban! Azt találjuk, hogy képleteink P_{occ} -ot P_{virt} -re cserélve is érvényesek maradnak. Mégsem kell két sajátértékproblémát megoldanunk, ugyanis tudjuk, hogy

$$P_{occ}S + P_{virt}S = 1. \quad (45)$$

Fejezzük ki PS -t a fenti egyenletből és helyettesítsük be a (44) egyenletbe:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i - \sum_{\lambda} (SQS_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i &= \nu_i \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i \\ \sum_{\lambda} (SQS_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i &= (1 - \nu_i) \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i. \end{aligned} \quad (46)$$

Azt látjuk, hogy SQS_{XX} sajátvektorai megegyeznek SPS_{XX} sajátvektoraival, sajátértékei pedig $\nu_i \rightarrow (1 - \nu_i)$ helyettesítéssel kaphatók meg. Ennek alapján elegendő csak az SPS_{XX} sajátértékproblémáját megoldani. Azt is látjuk, hogy a sajátértékek alapján tudunk tájékozódni egy-egy sajátvektor betöltött vagy virtuális karakteréről. Ha ν_i értéke 1-hez közeli, betöltött MO -nak tekintjük, ha nullához közeli, akkor \mathbf{d}_i virtuális pálya. Az SPS_{XX} sajátértékei között köztes értékűeket is találunk. Ezek a pályák azokhoz a kötésekhez társíthatók, amelyek a fragmens „elvágott” vegyértékeihez tartoznak. Egy konkrét számításban a mi döntésünkön múlik, hogy ezeket a pályákat hogyan kezeljük. Eljárhatunk úgy, hogy két elektronnal betöltve a fragmenshez tartozónak gondoljuk ezeket a pályákat,

vagy megtehetjük azt is, hogy a befagyasztott molekularészhez tartozónak gondoljuk őket és P^{active} felépítésében nem vesznek részt.

Azt, hogy végül hány aktív elektront kezelünk a fragmensen, az SPS_{XX} tört sajátértékekhez tartozó sajátvektorainak kezelésén múlik. Alkalmazásainkban az elvágott kötéseket a molekula befagyasztott részéhez rendeltük. A küszöbértéket 0.05 körüli értéknek állítottuk be, vagyis a 0.05 és 0.95 közötti sajátértékhez tartozó pályákat kihagytuk P^{active} felépítéséből.

3.4. Gerjesztési energia számításához használt korrelációs módszerek

Gerjesztési energia számolására akár variációs elven alapuló módszerek is felhasználhatók, ha el lehet érni, hogy a kapott hullámfüggvény az alapállapot hullámfüggvényre merőleges legyen. Ez lehetséges például a spin multiplicitás vagy a szimmetria megsabásával. A variációs módszerek sokszor iterációs eljárásra vezetnek. Ezek közös jellemzője, hogy a számításigényük a keresett állapotok számával nő. Az egészen kicsi (néhány elektronos) rendszerektől eltekintve, ilyen módszerrel nem lehet megkapni az összes gerjesztési energiát. Ha azonban egy jól meghatározott energia tartományban keresünk elektronállapotokat, hasznos eszközt jelentenek a néhány állapotot iteratív úton kereső módszerek.

Ha elektronikus gerjesztett állapotot a variációs elv alapján szeretnénk megkapni, ügyelnünk kell arra, hogy a választott függvény-osztály jól reprezentálja a gerjesztett állapotot. A legegyszerűbb *ab initio* eljárással, a megszorított Hartree-Fock (RHF) módszerrel nem kaphatók meg olyan nyílt héjú gerjesztett állapotok, amelyek leírásához kettő vagy több determináns kell. Ez akkor is igaz, ha a gerjesztett állapot spin- vagy térbeli szimmetriája az alapállapotétól eltérő. Ilyen helyzet kezelésére alkalmas lehet a HF módszer család restricted open shell (ROHF) [28] változata, erről azonban a továbbiakban nem lesz szó.

Gerjesztési energia számítására alapvetően két út kínálkozik. Az egyik megközelítésben

(hívhatjuk ezt delta-módszernek) az alap és a gerjesztett állapotot külön-külön számítjuk és a gerjesztési energiát kivonással kapjuk. Léteznek egy lépéses módszerek is, melyek egy számítási eljárással közvetlenül a gerjesztési energiát szolgáltatják.

Az egy lépéses módszerek közé tartoznak az EOM (equation of motion) technikák. Ebben a megközelítésben a gerjesztő operátor mozgásegyenletéből indulunk ki. Az EOM-módszerek a gerjesztő operátor parametrizációjában és a referencia függvény megválasztásában térnek el egymástól. Diplomamunkám során a CIS[29], RPA[28] és EOM-CC[2, 30, 31] módszereket használtam. A következőkben ezeket tekintem át röviden.

3.4.1. EOM

Egy operátor időbeli megváltozását a Heisenberg-féle mozgásegyenlet[32] írja le:

$$\frac{dA}{dt} = i[H, A], \quad (47)$$

amennyiben az A operátor explicit módon nem függ az időtől. Tekintsünk most egy gerjesztő operátort, amely az alapállapot Ψ_0 hullámfüggvényét a gerjesztett Ψ_n hullámfüggvénybe viszi át:

$$O_n|\Psi_0\rangle = |\Psi_n\rangle, \quad (48)$$

Az O_n operátor formálisan felírható $O_n = |\Psi_n\rangle\langle\Psi_0|$ alakban. A Hamilton-operátornak Ψ_0 és Ψ_n sajátvektorai, rendre E_0 és E_n sajátértékkel. Ez alapján egyszerűen kifejezhető a $[H, O_n]$ kommutátor:

$$\begin{aligned} [H, O_n] &= H|\Psi_n\rangle\langle\Psi_0| - |\Psi_n\rangle\langle\Psi_0|H \\ &= E_n|\Psi_n\rangle\langle\Psi_0| - E_0|\Psi_n\rangle\langle\Psi_0| = (E_n - E_0)O_n. \end{aligned} \quad (49)$$

A kapott

$$[H, O_n] = \omega_n O_n \quad (50)$$

összefüggést a gerjesztő operátor mozgásegyenletének hívjuk,

$$\omega_n = E_n - E_0 \quad (51)$$

a gerjesztési energia.

Az O_n operátort ugyan formálisan fölírtuk, de tényleges alakját nem ismerjük, ezért ismert operátorok lineárkombinációjaként keressük:

$$O_n = \sum_k C_{nk} A_k. \quad (52)$$

Helyettesítsük be O_n fenti alakját (50)-be:

$$\sum_k C_{nk} [H, A_k] = \omega_n \sum_k C_{nk} A_k, \quad (53)$$

és szorozzuk be (53)-at balról A_l^\dagger -lel:

$$\sum_k C_{nk} A_l^\dagger [H, A_k] = \omega_n \sum_k C_{nk} A_l^\dagger A_k. \quad (54)$$

Most vegyük mindkét oldal várható értékét a Ψ_0 referenciafüggvénnyel:

$$\sum_k C_{nk} \langle \Psi_0 | A_l^\dagger [H, A_k] | \Psi_0 \rangle = \omega_n \sum_k C_{nk} \langle \Psi_0 | A_l^\dagger A_k | \Psi_0 \rangle. \quad (55)$$

Hasonló egyenletet kapunk, ha (53)-at jobbról szorozzuk meg A_l^\dagger -lel:

$$\sum_k C_{nk} \langle \Psi_0 | [H, A_k] A_l^\dagger | \Psi_0 \rangle = \omega_n \sum_k C_{nk} \langle \Psi_0 | A_k A_l^\dagger | \Psi_0 \rangle. \quad (56)$$

A fenti két egyenletet kivonva egymásból eljutunk az általánosított TDA(Tamm-Dancoff Approximation)-egyenletekig:

$$\sum_k C_{nk} \langle \Psi_0 | [A_l^\dagger, [H, A_k]] | \Psi_0 \rangle = \omega_n \sum_k C_{nk} \langle \Psi_0 | [A_l^\dagger, A_k] | \Psi_0 \rangle. \quad (57)$$

Az általánosított TDA-egyenleteken alapul a kvantumkémiaiban CIS-nek(configuration interaction singles) éa RPA-nak(random phase approximation) rövidített módszer is. A kettő között a (52) sorfejtésben van különbség.

3.4.2. CIS

CIS-közelítésben Ψ_0 a HF-hullámfüggvény és A_k -k egyszeresen gerjesztő operátorok:

$$\begin{aligned} A_k &= p^+ i^- \\ A_k^\dagger &= i^+ p^-. \end{aligned} \quad (58)$$

Az i, j indexek betöltött, a p, q indexek virtuális pályákat jelölnek, k és l pedig hiperindexek. Látható, hogy ha az A_k^\dagger operátor hat a HF-hullámfüggvényre, akkor nullvektort kapunk, ugyanis virtuális pályáról nem lehet elektront eltüntetni. Vagyis CIS esetben az általánosított TDA-egyenletek a következőképp egyszerűsíthetők:

$$\sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | A_l^\dagger [H, A_k] | \text{HF} \rangle = \omega_n \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | A_l^\dagger A_k | \text{HF} \rangle. \quad (59)$$

Az egyenlet jobb oldalán szereplő várható értéket ki is számolhatjuk:

$$\langle \text{HF} | A_l^\dagger A_k | \text{HF} \rangle = \langle \text{HF} | j^+ q^- p^+ i^- | \text{HF} \rangle = \delta_{pq} \delta_{ij} = \delta_{lk}. \quad (60)$$

Egyszerűen kifejezhető a (59) bal oldalán álló egyik tag is:

$$\langle \text{HF} | A_l^\dagger A_k H | \text{HF} \rangle = E_0 \langle \text{HF} | j^+ q^- p^+ i^- | \text{HF} \rangle = E_0 \delta_{lk}. \quad (61)$$

A (60)-at és (61)-et (59)-be helyettesítve a CIS-egyenleteknek egy tömör megfogalmazásához jutunk:

$$\sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | A_l^\dagger H A_k | \text{HF} \rangle = E_n C_{nl}. \quad (62)$$

3.4.3. RPA

Az RPA-közelítésben a gerjesztő operátorra a

$$O_n = \sum_k X_{nk} A_k - \sum_k Y_{nk} A_k^\dagger \quad (63)$$

alakot vesszük föl. A Ψ_0 referencia hullámfüggvény továbbra is a HF-hullámfüggvény. Ahogy az előzőekben, most is kihasználhatjuk, hogy $A_k^\dagger | \text{HF} \rangle = 0$. Ez azt jelenti, hogy a gerjesztett állapot hullámfüggvénye az RPA-közelítésben ugyan olyan alakú, mint a CIS-közelítésben.

Az RPA-egyenletek a két előző fejezetben látottakhoz hasonlóan vezethetők le. Helyettesítjük be a gerjesztő operátor kifejezését a mozgásegyenletbe:

$$\sum_k X_{nk} [H, A_k] - \sum_k Y_{nk} [H, A_k^\dagger] = \omega_n \left(\sum_k X_{nk} A_k - \sum_k Y_{nk} A_k^\dagger \right). \quad (64)$$

Szorozzuk meg a (64) egyenletet egyszer balról, egyszer jobbról A_l^\dagger -tel, majd vonjuk ki egymásból a két egyenletet:

$$\sum_k X_{nk}[A_l^\dagger, [H, A_k]] - \sum_k Y_{nk}[A_l^\dagger, [H, A_k^\dagger]] = \omega_n \left(\sum_k X_{nk}[A_l^\dagger, A_k] - \sum_k Y_{nk}[A_l^\dagger, A_k^\dagger] \right). \quad (65)$$

Ismételjük meg ugyanezeket a műveleteket úgy, hogy A_l^\dagger helyett A_l -lel szorzunk:

$$\sum_k X_{nk}[A_l, [H, A_k]] - \sum_k Y_{nk}[A_l, [H, A_k^\dagger]] = \omega_n \left(\sum_k X_{nk}[A_l, A_k] - \sum_k Y_{nk}[A_l, A_k^\dagger] \right). \quad (66)$$

Mindkét oldal várható értékét véve a HF-hullámfüggvényel, a következő két egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} \sum_k \left(X_{nk} \langle \text{HF} | [A_l^\dagger, [H, A_k]] | \text{HF} \rangle - Y_{nk} \langle \text{HF} | [A_l^\dagger, [H, A_k^\dagger]] | \text{HF} \rangle \right) &= \omega_n \sum_k X_{nk} \langle \text{HF} | A_l^\dagger A_k | \text{HF} \rangle \\ \sum_k \left(X_{nk} \langle \text{HF} | [A_l, [H, A_k]] | \text{HF} \rangle - Y_{nk} \langle \text{HF} | [A_l, [H, A_k^\dagger]] | \text{HF} \rangle \right) &= \omega_n \sum_k Y_{nk} \langle \text{HF} | A_k^\dagger A_l | \text{HF} \rangle \end{aligned} \quad (67)$$

Hogy az eredmény áttekinthetőbb legyen vezessük be a következő mátrixokat:

$$\begin{aligned} A_{lk} &= \langle \text{HF} | [A_l^\dagger, [H, A_k]] | \text{HF} \rangle = \langle \text{HF} | A_l^\dagger H A_k | \text{HF} \rangle - \delta_{lk} E_0 \\ B_{lk} &= \langle \text{HF} | [A_l^\dagger, [H, A_k^\dagger]] | \text{HF} \rangle = -\langle \text{HF} | A_l^\dagger A_k^\dagger H | \text{HF} \rangle \\ S_{lk} &= \langle \text{HF} | A_l^\dagger A_k | \text{HF} \rangle \end{aligned} \quad (68)$$

A fenti mátrixokkal az általánosított RPA-egyenletek tömör alakja:

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & -A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & -S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (69)$$

Az RPA-egyenletek megoldásához adjuk össze a (67)-beli két egyenletet:

$$(A + B)(X - Y) = \omega S(X - Y). \quad (70)$$

Tehát ahhoz, hogy megkapjuk a gerjesztési energiát elég $(A + B)$ általánosított sajátértékproblémáját megoldani. Az $(A + B)$ sajátvektoraiként az $(X - Y)$ vektort kapjuk. Ha szükségünk van az X és Y vektorokra is, meg kell oldanunk $(A - B)$ sajátértékproblémáját is. Ugyanis, ha a (67)-beli egyenleteket nem összeadjuk, hanem kivonjuk, a következőt kapjuk:

$$(A - B)(X + Y) = \omega S(X + Y). \quad (71)$$

Érdemes megfigyelni, hogy a B mátrix kétszeres gerjesztéseket is tartalmaz. Ugyan az RPA gerjesztett hullámfüggvény formailag megegyezik a CIS-hullámfüggvénnyel, mégis az X koefficienseken keresztül implicite magasabb gerjesztéseket is figyelembe vesz.

3.4.4. EOM-CC

Az EOM-CC közelítésben a gerjesztő operátort

$$O_n = \sum_k X_{nk} A_k \quad (72)$$

alakban keressük, akárcsak a TDA-egyenletek levezetésekor. A mi esetünkben A_k csak egyszeres gerjesztéseket tartalmaz, de további tagokat is figyelembevehetünk ha pontosabban szeretnénk gerjesztési energiát számolni. A referencia hullámfüggvény viszont nem a HF alapállapot, hanem a coupled-cluster(CC) módszerrel számolt alapállapot[2, 29, 31]. A CC hullámfüggvényt $e^T|\text{HF}\rangle$ alakban írhatjuk, a T operátor

$$T = \sum_{\mu} t_{\mu} \tau_{\mu}, \quad (73)$$

ahol τ_{μ} gerjesztő operátor, t_{μ} pedig a hozzá tartozó együttható. Például CCSD számoláskor a T operátor egyszeres és kétszeres gerjesztéseket tartalmaz:

$$T_{CCSD} = \sum_{ip} t_{ip} p^+ i^- + \sum_{ijpq} t_{ijpq} p^+ q^+ j^- i^-. \quad (74)$$

Az i és j továbbra is betöltött, a p, q indexek virtuális pályákat jelölnek. A levezetés során ki fogjuk használni, hogy X_k kommutál e^T -vel. Az állítás könnyen belátható, ugyanis e^T Taylor-sorában a τ_{μ} gerjesztő operátorok hatványai szerepelnek, ezekkel pedig X_k kommutál az indexek megszorítása miatt.

Az EOM-CC egyenletek levezetéséhez a (50) mozgásegyenletet szorozzuk meg balról először e^{-T} -vel, majd X_l^{\dagger} -lel:

$$\sum_k C_{nk} X_l^{\dagger} e^{-T} [H, X_k] = \omega_n \sum_k C_{nk} X_l^{\dagger} X_k e^{-T}. \quad (75)$$

Vegyük mindkét oldalnak a HF-hullámfüggvény és $|\Psi_0\rangle = e^T|\text{HF}\rangle$ közötti mátrixelemét:

$$\sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^{\dagger} e^{-T} [H, X_k] | \Psi_0 \rangle = \omega_n \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^{\dagger} X_k e^{-T} | \Psi_0 \rangle. \quad (76)$$

A jobb oldal (60)-hoz és (61)-hez hasonlóan egyszerűsíthető:

$$\omega_n \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger X_k e^{-T} | \Psi_0 \rangle = \omega_n \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger X_k | \text{HF} \rangle = \omega_n C_{nl}. \quad (77)$$

Ekvivalens átalakításokat végezve a bal oldal is tömörebb alakra hozható:

$$\begin{aligned} & \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger e^{-T} [H, X_k] | \Psi_0 \rangle = \\ & = \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger e^{-T} H e^T X_k | \text{HF} \rangle - \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger X_k e^{-T} H e^T | \text{HF} \rangle = \\ & = \sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger \bar{H} X_k | \text{HF} \rangle - E_0 \delta_{lk}. \end{aligned} \quad (78)$$

A harmadik sorban \bar{H} a transzformált Hamilton-operátort jelöli. A (77) és (78) kifejezéseket egyenlővé téve megkapjuk az EOM-CC egyenleteket:

$$\sum_k C_{nk} \langle \text{HF} | X_l^\dagger \bar{H} X_k | \text{HF} \rangle = E_n C_l. \quad (79)$$

4. fejezet

Alkalmazás

A következő fejezetekben a fragmensre lokalizált gerjesztések energiájának számításával kapcsolatos alkalmazás orientált kérdésekkel foglalkozom. Vizsgálom a gerjesztések lokalizáltságát, a fragmensre lokalizált bázisvektorok kanonizálásának hatását és összehasonlítom a különböző korrelációs módszerekkel számolt eredményeket.

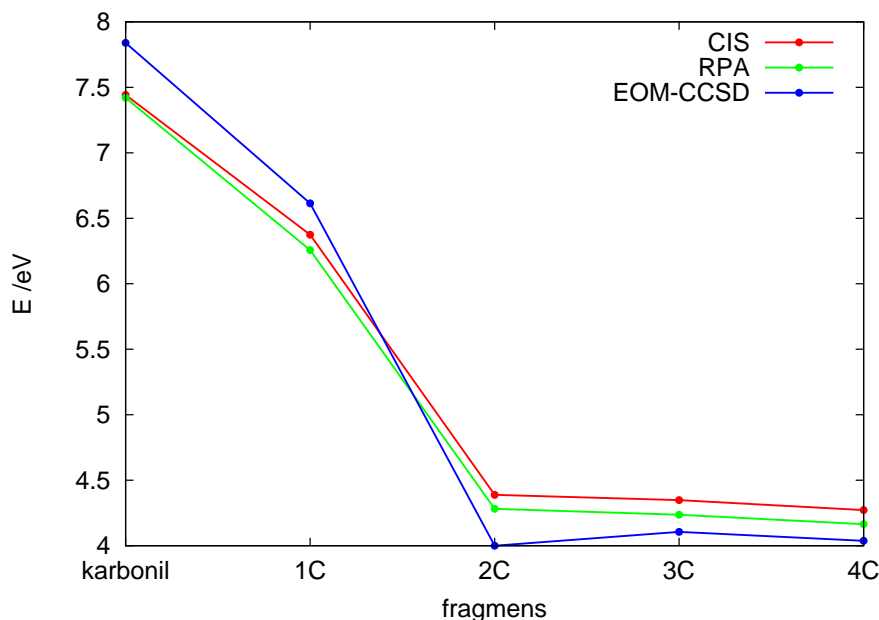
A számításokhoz (az EOM-CC számítás kivételével) a MUNGAUSS[33, 34] programcsomagot használtuk, a szükséges FORTRAN nyelvű programok nagy része elérhető volt a kutatócsoportban. Ezeket a programokat kiegészítettük, az új részeket teszteltük. A szigorúan lokalizált pályák felépítését és a lokális SCF-et végző szubrutinokat Zoboki Tamás írta. Az EOM-CC program[35] Kállay Mihálytól származik.

A bemutatott eredmények mindegyike a rendkívül kicsinek mondható STO-6G bázissal készült. Ebben a bázisban nem is remélhetünk jó egyezést a kísérleti értékekkel, ha a gerjesztési energiákat átszámítjuk hullámhosszra. Viszont ez a bázis megfelel arra, hogy az általunk írt programrészeket ellenőrizzük, teszt számításokat végezzünk és általános tendenciákat ismerjünk föl. Ezért a munka jelenlegi, kezdeti szakaszában nem törekedtünk nagyobb bázis használatára. További terveink között szerepel kísérleti szempontból is érdekes lokalizált gerjesztés számítása, amihez elengedhetetlen lesz a nagyobb felxibilitású bázisok és a polarizációs függvények használata.

A kiindulási geometriákat SCF-szintű optimálással kaptuk.

4.1. A gerjesztés lokalizáltságának vizsgálata

A legalapvetőbb kérdés, ami fölmerül, hogy vajon valóban az általunk választott fragmensre lokalizált-e az a gerjesztés, amivel foglalkozunk. Egy gerjesztés lokalizáltságát vizsgálhatjuk például úgy, hogy a fragmens méretének függvényében ábrázoljuk a gerjesztési energiát és megfigyeljük, hogy mekkora az a legkisebb fragmens, amelynek kiterjesztésével már nem változik jelentősen a gerjesztési energia. Példaképp vizsgáljuk meg butanal legkisebb energiájú, $n \rightarrow \pi^*$ gerjesztési energiáját a fragmens méretének függvényében! Ezt mutatja a 1. ábra, három számítási módszerrel, CIS-sel, RPA-val és EOM-CCSD-vel számolva.



1. ábra. A butanal $n \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiája, a fragmens méretének függvényében, különböző elméleti módszerekkel számítva. A bázis STO-6G. A karbonil felirat arra utal, hogy fragmensnek csak a CO-csoport lett kiválasztva, az 1C felirat a CHO, a 2C felirat CHOCH₂ fragmenst jelenti, a 4C „fragmens” pedig a teljes molekula.

Látható, hogy a legkisebb fragmens, amivel az $n \rightarrow \pi^*$ átmenet energiája jó közelítéssel megkapható, a CHOCH_2 fragmens, annak ellenére, hogy a kémiai szemléletnek jobban megfelelne, ha a gerjesztés a karbonilcsoportra lokalizálna. Aldehidek $n \rightarrow \pi^*$ gerjesztésének számításakor tehát az első két szénatomot magában foglaló fragmenst érdemes választani.

Egy másik lehetőség a gerjesztés lokalizáltságának vizsgálatára, ha megnézzük, hogy a gerjesztés mely atomokat érinti. Ahhoz, hogy a lokalizáltságról ezen az alapon nyilatkozhassunk, a gerjesztő operátorban szereplő pályákat kell megvizsgálnunk. A CIS módszer esetén például:

$$O_n = C_{ip}^n \varphi_p^+ \varphi_i^- . \quad (1)$$

Az n -edik gerjesztés tehát azokat az atomokat érinti, melyre a nem nulla C_{ip}^n koefficiensek mellett szereplő φ_p és φ_i pályák kiterjednek. A vizsgálat annál egyszerűbb, minél kevesebb nullától különböző tagja van a (1) egyenletben O_n -nek. A gerjesztő operátor lehető legrövidebb kifejtését azon a pályakészleten kapjuk, amelyen a gerjesztett

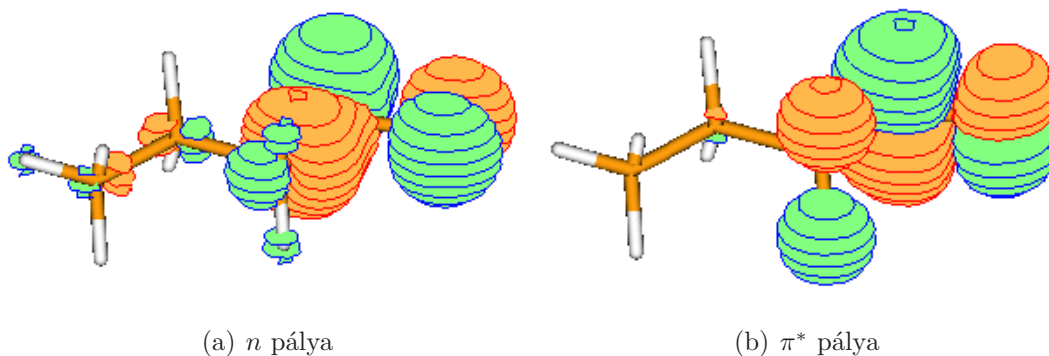
$$\Psi_n = O^n |\text{HF}\rangle \quad (2)$$

függvénnyel számolt elsőrendű sűrűségmátrix diagonális. A sűrűségmátrix elemei:

$$P_{ab} = \sum_{\sigma} \langle \Psi_n | a_{\sigma}^+ b_{\sigma}^- | \Psi_n \rangle . \quad (3)$$

Fontos megjegyezni, hogy a P mátrix diagonalizálása a betöltött illetve a virtuális pályák altéren belüli transzformációjával jár csupán, nem okoz betöltött-virtuális keveredést. Ez a pálya transzformáció tehát változatlanul hagyja az alapállapotú HF-determinánst és az azzal számított energiát. Belátható, hogy a CIS-természetes pályák megkeresése és a CIS koefficiens mátrix szimnguláris érték felbontása ugyanazt a pályakészletet eredményezi [36, 37]. A természetes pályák meghatározása után nem ritka, hogy egy-egy gerjesztés jellemezhető egyetlen vagy csupán néhány átmenettel.

Például a butanal $n \rightarrow \pi^*$ gerjesztése 92%-ban leírható egy determinánssal, melyet a HF-alapállapotból egyetlen pálya cseréjével kapunk. A 92%-ot a megfelelő CIS-koefficiens négyzetre emelésével kaptuk. A gerjesztésben érintett CIS-naturális pályákat mutatja a 2 ábra.



2. ábra. A butanal $n \rightarrow \pi^*$ gerjesztését leíró legfontosabb átmenetben szereelő két pálya. A számítás CIS-módszerrel készült STO-6G bázisban. Az (a) ábrán a nemkötő jellegű pálya szerepel, ahonnan az elektron távozik, a (b) ábrán a π^* tulajdonságú pálya, ahová az elektron kerül.

Látható, hogy az a CIS természetes pálya, amelyről a gerjesztés történik kismértékben szinte az összes atomra kiterjed, viszont legnagyobb részben CHOCH_2 fragmenszen lokalizált. Az a pálya viszont, amire a gerjesztés történik egyértelműen a CHOCH_2 fragmensre lokalizált.

Egy harmadik lehetőség a lokalizáltság jellemzésére, hogy mérőszámot vezetünk be. Például számszerűsíteni lehetne, hogy az elektronsűrűség megváltozása a gerjesztés során mennyire lokalizált a fragmensre. Ehhez a CIS gerjesztett állapot (3) sűrűségmátrixából indultunk ki, és kivontuk belőle az alapállapotú sűrűségmátrixot. Ezután projektáltuk az aktív fragmensre a különbség sűrűségmátrixot. A projekció során a sűrűségmátrix normája csökken, olyan mértékben, amennyire a gerjesztés kiterjed a molekula befagyaszott részére. A norma számításakor a Froebenius-normát[38] választottuk. Bevezetve a $\Delta P = P_{CIS} - P_{HF}$ jelölést, a lokalizáltság mértékére az

$$\eta = \sqrt{\frac{\text{Tr}(P_X \Delta P P_X (P_X \Delta P P_X)^\dagger)}{\text{Tr}(\Delta P \Delta P^\dagger)}} \quad (4)$$

mérőszámot javasoljuk. A 1 táblázat az η mérőszámokat tartalmazza a butanal gerjesztési energiáira, egyre növekvő fragmenszen számolva. Az első gerjesztés, a már korábban bemutatott $n \rightarrow \pi^*$ átmenet. A korábban elfogadhatónak gondolt CHOCH_2 fragmens méretnél $\eta = 0,998$. Ennek alapján az FLMO módszerrel CHOCH_2 fragmens választással az 1. és a 3. átmenetet érdemes számítani, míg $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$ a 2. és 4. átmenet számítása jöhet

még szóba. A többi gerjesztés nem tűnik jól lokalizáltnak a 1 táblázat alapján.

1. táblázat. *Butanal elektrongerjesztéseinek lokalizáltságát jellemző η mérőszám. A fragmens mérete a karbonil csoporttól a teljes molekuláig változik. Az x C jelölés leírása a 1 ábránál szerepel.*

Bázis: STO-6G

gerjesztési energia /eV	karbonil	1C	2C	3C	4C
4,2721	0,932	0,954	0,998	0,999	1
9,1786	0,947	0,953	0,988	0,997	1
11,6982	0,928	0,928	0,998	1	1
12,6407	0,841	0,867	0,981	0,994	1
14,6239	0,667	0,667	0,839	0,951	1
15,2602	0,670	0,670	0,807	0,977	1

A gerjesztések lokalizáltsága természetesen természetesen funkciós csoportonként más és más, minden új eset új vizsgálatot igényel. Példál egy α, β -telítetlen aldehidnél nehéz megmondani, hogy vajon a gerjesztésben inkább az oxocsoport, vagy inkább a kettős kötés vesz részt.

A 2 táblázat a hét szénatomos α, β -telítetlen aldehid, a hept-2-énal elektrongerjesztéseire kapott lokalizáltság mérőszámokat tartalmazza. Önkényesen kiválasztva egy határt, egyértelműen eldönthető, hogy mekkora fragmenst kell választani egy gerjesztési energia becsléséhez. Például $\eta = 0,98$ választás mellett mind a négy gerjesztés számításához elég négy szénatomos(CHOCHCH₂) fragmentst választani.

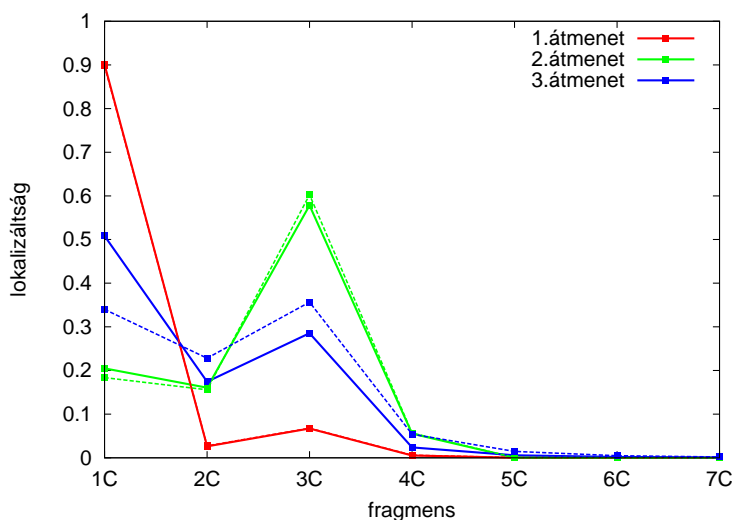
Hogy a lokalizáltságot jellemző mérőszámot szemléletesebbé tegyük, vonjuk ki az i C fragmensre kapott η -ból az $(i-1)$ C fragmensre kapott η -t. A különbség jellemzi az i -edik CH₂(illetve CHO vagy CH₃)-re vett lokalizáltságot. Az 1C esetében nem képezzünk különbséget. A 3 ábrán az η mérőszámok különbségeit ábrázoljuk a hept-1-énal két izomerjének első három gerjesztési energiája esetén.

A 3 ábrán látható, hogy az első gerjesztés nagyrészt a CHO csoporton lokalizált, alig terjed ki a második és a harmadik szénatomra. így érthető, hogy a tömör és a szaggatott vonal egybeesik, hiszen ezt a gerjesztést a konfiguráció kevésbé befolyásolja. Alig külön-

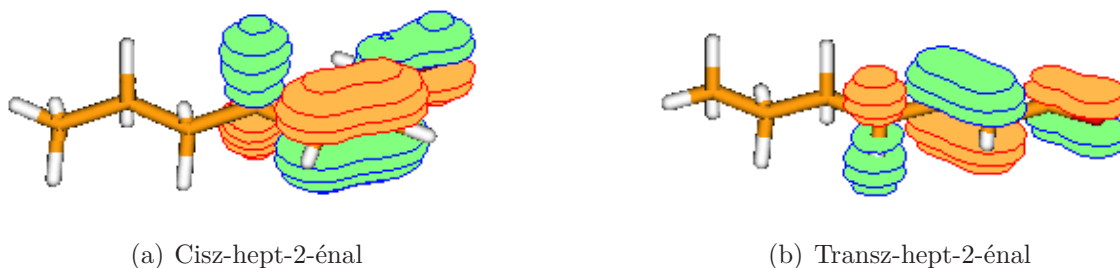
2. táblázat. Hét szénatomos telítetlen aldehid elektrongerjesztéseinek lokalizáltságát jellemző η mérőszám. A fragmens mérete a karbonil csoporttól a teljes molekuláig változik. Az xC jelölés leírása a 1 ábránál szerepel. Bázis: STO-6G

	Cisz-hept-2-énal						
gerjesztési energis eV	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C
3,7294	0,901	0,927	0,994	1	1	1	1
7,3093	0,205	0,366	0,944	0,999	1	1	1
7,9794	0,508	0,683	0,968	0,992	0,997	0,999	1
9,0628	0,752	0,810	0,957	0,981	0,995	0,999	1
	Transz-hept-2-énal						
gerjesztési energis eV	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C
4,0385	0,898	0,926	0,993	0,999	1	1	1
6,9486	0,184	0,340	0,942	0,999	1	1	1
7,0450	0,340	0,568	0,925	0,979	0,993	0,998	1
9.2517	0,897	0,923	0,988	0,997	0,999	1	1

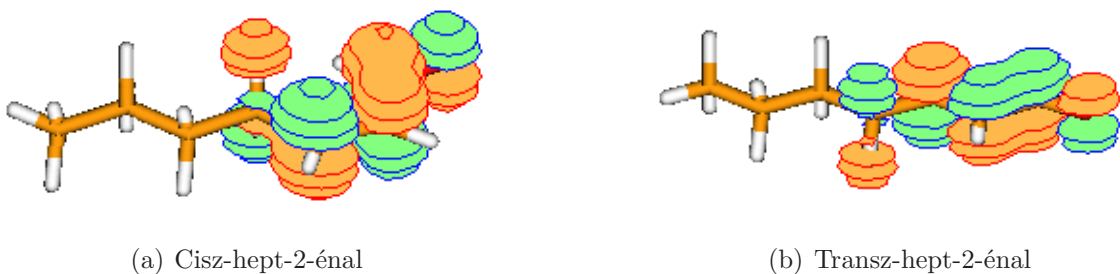
bözik a tömör és a szaggatott vonal a második gerjesztésnél is, ami leginkább a harmadik szénatomra lokalizált. Ezzel szemben a harmadik gerjesztés szinte egyformán érinti mindhárom szénatomot, ebben az esetben a konfiguráció hatása jelentősebb. A CIS természetes pályákat vizsgálva azt találjuk, hogy az első gerjesztés $n \rightarrow \pi^*$ típusú, a harmadik $\pi \rightarrow \pi^*$ típusú. A második gerjesztés jó közelítéssel leírható két determinánssal, az egyik $\pi \rightarrow \pi^*$, a másik $n \rightarrow \pi^*$ típusú. A harmadik, tiszta $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztés mindkét izomer esetén 94%-ban leírható egyetlen determinánssal. A $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztéshez tartozó CIS természetes pályákat a 4 és 5 ábra mutatja.



3. ábra. A hept-2-énal gerjesztéseinek lokalizáltsága az egyes CH_2 (illetve CHO vagy CH_3) csoportokon. Tömör vonallal a cisz izomerhez tartozó értékeket, szaggatottal a transz izomerhez tartozó értékeket kötöttem össze.



4. ábra. Az a meghatározó természetes pálya, ahonnan a gerjesztés történik a hept-2-énal $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenete esetén. A számítást 4 szénatomos fragmenszen végeztük, STO-6G bázisban



5. ábra. Az a természetes pálya, ahová a gerjesztés történik a hept-2-énal $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenete esetén. A számítást 4 szénatomos fragmenszen végeztük, STO-6G bázisban

4.2. A bázis kanonizálásának hatása

Ahogy korábban említettük, fragmens SPS mátrix sajátértékproblémájának megoldásaként kapott pályák nem fekszenek tökéletesen a betöltött altérben, így nem sajátfüggvényei a molekula Fock-mátrixának. Ebben a fejezetben azzal a kérdéssel foglalkozom, hogy hogyan változnak a gerjesztési energiák, ha a fragmens SPS sajátvektorokat lokálisan kanonizáljuk, vagyis a fragmensen egy lokális SCF számítást végzünk. A számítási eljárást tekintve ez azt jelenti, hogy a fragmens SPS mátrix betöltött sajátvektoraival felépítjük az aktív Fock-mátrixot a fragmens atompályái bázisán. Ezt vetítjük a lógó és befagyasztásra került MO-kra merőleges térbe, majd diagonalizáljuk. A kapott betöltött MO-kkal újabb Fock-mátrixot építünk és a ciklust az önkonzisztensséig ismételjük. Ha a fragmens SPS mátrix sajátértékei közel vannak egyhez, vagyis a sajátvektorok szinte teljesen a betöltött altérben fekszenek, akkor SPS fragmens Fock-mátrix jó közelítéssel megegyezik a (27) egyenlettel definiált aktív Fock-mátrixszal.

Felmerül a kérdés, hogy az aktív fragmens pályái és elektronjai figyelembe vételével végzett korrelációs számítások esetében a fragmens SPS mátrix sajátvektorait, vagy a lokálisan kanonizált vektorokat érdemes használni. A kérdést numerikus alapon vizsgáljuk ebben a fejezetben. Azt igyekszünk eldönteni, hogy valamelyik pályakészlet szolgáltat-e módszeresen jobb gerjesztési energiákat a másiknál. Megjegyezzük, hogy nem minden módszert tudunk mindkét pályakészleten használni. A rendelkezésünkre álló EOM-CC algoritmussal csak kanonikus pályák bázisán kapjuk meg a nemlineáris CC-egyenletek megoldásait néhány iterációs lépésben. Ha nem kanonikus sajátvektorokat használunk, sok esetben nem is konvergál a CC-iteráció. Ezért ebben a fejezetben CIS és RPA gerjesztési energiák vizsgálatára szorítkozunk.

Az a kérdés, hogy a pályák sajátvektorai-e a Fock mátrixnak a a CIS és RPA egyenletek esetén is elvi jelentőségű. A Brillouin-tétel ugyanis csak akkor teljesül, ha megoldottuk a HF problémát. Ha nem ez a helyzet, akkor a CIS Hamilton-mátrix HF-determinánshoz tartozó sorát és oszlopát is föl kell építeni és ezt a mátrixot kell diagonalizálni. Ennek nyomán az alapállapot energiája is módosul, ez az érték szolgáltatja a gerjesztett állapotokkal konzisztens alapállapot energiát.

A 3 és 4 táblázat a butanal első három gerjesztési energiáját tartalmazza a fragmens méretének függvényében, lokális SCF eljárással („SCF”) és anélkül („noSCF”) számolva.

3. táblázat. Gerjesztési energiák(ω) butanalra és hibáik a referencia gerjesztési energiához (EOM-CCSDTQ, EOM-CCSDT) képest, eV-ban, CIS módszerrel, a fragmens méretének függvényében. Az SCF jelű oszlopban a fragmens SPS sajátvektorait lokális SCF eljárással kanonizáltuk, a noSCF oszlopban nem. Bázis: STO-6G. Az xC jelölés magyarázata a 1 ábránál szerepel.

		1. átmenet		2. átmenet		3. átmenet	
fragmens		SCF	noSCF	SCF	noSCF	SCF	noSCF
karbonil	ω	7,4419	7,3750	11,2667	11,2106	12,9710	12,9239
	hiba	-0,4013	-0,4682	-0,3408	-0,3969	-1,2345	-1,2816
1C	ω	6,3742	6,3077	9,6349	9,5820	12,2402	12,1915
	hiba	-0,2624	-0,3289	-0,6288	-0,6817	-1,1446	-1,1933
2C	ω	4,3883	4,3965	9,6261	9,6285	11,7914	11,7953
	hiba	0,2086	0,2168	-0,5074	-0,5050	-0,1704	-0,1655
3C	ω	4,3477	4,3478	9,3589	9,3615	11,7221	11,7248
	hiba	0,2018	0,2019	-0,5269	-0,5243	-0,2358	-0,2331
4C	ω	4,2721	4,2721	9,1786	9,1786	11,6982	11,6982
	hiba	0,1968	0,1968	-0,5083	-0,5083	-0,4010	-0,4010

4. táblázat. Gerjesztési energiák(ω) butanalra és hibáik a referencia gerjesztési energiához (EOM-CCSDTQ, EOM-CCSDT) képest, eV-ban, RPA módszerrel, a fragmens méretének függvényében. Az SCF jelű oszlopban a fragmnes SPS sajátvektorait lokális SCF eljárással kanonizáltuk, a noSCF oszlopban nem. Bázis: STO-6G. Az xC jelölés magyarázata a 1 ábránál szerepel.

		1. átmenet		2. átmenet		3. átmenet	
fragmens		SCF	noSCF	SCF	noSCF	SCF	noSCF
karbonil	ω	7,4199	7,3536	10,0369	10,9827	12,0017	11,9596
	hiba	-0,4233	-0,4896	-1,5706	-0,6248	-2,2038	-2,2459
1C	ω	6,2569	6,1844	9,4061	9,3526	11,3666	11,3228
	hiba	-0,3797	-0,4522	-0,7274	-0,9111	-2,0182	-2,0620
2C	ω	4,2819	4,2901	9,3525	9,3546	11,0216	11,0247
	hiba	0,1022	0,1104	-0,7810	-0,7789	-0,9402	-0,9371
3C	ω	4,2366	4,2399	9,0806	9,0832	10,9655	10,9680
	hiba	0,0907	0,0940	-0,8052	-0,8026	-0,9924	-0,9899
4C	ω	4,1646	4,1646	8,9010	8,9010	10,9460	10,9460
	hiba	0,0893	0,0893	-0,7859	-0,7859	-0,7976	-0,7976

Ha fragmensként kiválasztjuk a teljes molekulát, akkor a fragmens *SPS* mátrix megegyezik a *P* mátrixszal, ennek sajátvektorai kanonikusak. A lokális SCF eljárás egy tesztje, hogy ebben az esetben a lokális SCF-fel és az anélkül kapott energiaértékeknek meg kell egyezniük, ezt láthatjuk a 3 és 4 táblázat utolsó sorában.

A 3 és 4 táblázatban szereplő a pontosabb EOM-CCSDT(ha rendelkezésre áll, akkor EOM-CCSDTQ) adatokkal érdemes összevetni. A számokat összehasonlítva azt találjuk, hogy kis fragmens esetén (karbonil, 1C) a noSCF oszlop számai pontosabbak, míg nagyobb fragmens esetén az SCF eredmények jobbak. A különbség azonban az SCF és noSCF oszlop között tipikusan elhanyagolható az EOM-CC eredmények alapján számított hibához képest.

A dolgozatban bemutatott számítások során minden esetben lokálisan kanonizáltuk az *SPS* sajátvektorokat, ha erre ellenkező utalást nem teszünk. Látható azonban, hogy ez a

lépés kevésbé befolyásolja az eredményeket.

4.3. A számítási módszerek összehasonlítása

Ebben a fejezetben az általunk használt számítási módszereket hasonlítom össze. Első példaként a hept-2-énal molekulára kapott eredményeket mutatom be. α, β -telítetlen aldehidek esetén a CO-kötés és a telítetlen kötés konjugációja miatt nincs értelme három szénatomosnál kisebb fragmenst választani. A lokalizáltságról szóló fejezetben megállapítottuk, hogy a négy szénatomot tartalmazó fragmens ideális az első néhány gerjesztési energia számításához. A 5 és 6 táblázatban a 3C fragmenssel indulnak az eredmények.

5. táblázat. A *cisz-hept-2-énal* gerjesztési energiái eV-ban, CIS- RPA- és EOM-CCSD módszerekkel számolva a fragmens méretének függvényében. Bázis: STO-6G. Az *x*C jelölés magyarázata a 1 ábránál szerepel.

	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	CIS	RPA	EOM-CCSD	CIS	RPA	EOM-CCSD
3C	3.912	3.806	3.548	8.576	8.305	8.005
4C	3.878	3.774	3.503	8.564	8.290	8.079
5C	3.851	3.747	3.480	8.546	8.272	8.049
6C	3.851	3.746	3.479	8.546	8.271	8.047

A három módszer közül az EOM-CCSD a legszámításigényesebb és azt gondoljuk, hogy ez szolgáltatja a legjobb eredményeket is. A táblázatok alapján a CIS-sel számított energiaértékek esnek legtávolabb az EOM-CCSD értékektől és a kettő között helyezkednek el az RPA-val kapott értékek. Érdekes, hogy bár a CIS és RPA módszerek számításigénye egyformán skálázódik a fragmens méretével, mégis az RPA értékek jobbnak bizonyultak a CIS-sel számítottaknál. Meg kell jegyezni azonban, hogy ez nem általános érvényű állítás. A butanal esetén például a 2. és 3. átmenet esetén a CIS eredmények pontosabbak az RPA eredményeknél. Megbízható konklúziót ebben a tekintetben nem szabad minimális bázis használatával várni.

6. táblázat. A *transz-hept-2-énal* gerjesztési energiái eV-ban, CIS- RPA- és EOM-CCSD módszerekkel számolva a *fragmens méretének függvényében*. Bázis: STO-6G. Az *xC* jelölés magyarázata a 1 ábránál szerepel.

	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	CIS	RPA	EOM-CCSD	CIS	RPA	EOM-CCSD
3C	3.991	3.884	3.628	8.866	8.586	8.248
4C	3.978	3.725	3.595	8.649	8.379	8.093
5C	3.943	3.837	3.5666	8.571	8.310	8.033
6C	3.932	3.825	3.556	8.463	8.219	7.990

Második például a butanalra végzett különböző szintű EOM-CC számítások szolgálnak. Az eredményeket a 7 táblázat tartalmazza. Nyilvánvalóan az EOM-CCSDTQ-val

7. táblázat. A *butanal* gerjesztési energiái eV-ban, különböző szintű EOM-CC módszerekkel számolva a *fragmens méretének függvényében*. Bázis: STO-6G. Az *xC* jelölés magyarázata a 1 ábránál szerepel.

	1.			2.			3.		
	CCSD	CCSDT	CCSDTQ	CCSD	CCSDT	CCSDTQ	CCSD	CCSDT	CCSDTQ
CO	7.840	7.847	7.843	11.611	11.604	11.608	14.634	14.204	14.206
1C	6.614	6.642	6.637	10.280	10.262	10.264	13.936	13.388	13.385
2C	4,149	4.187	4.180	10.129	10.131	10.134	12.322	11.977	11.962
3C	4.106	4.146	-	9.887	9.886	-	12.313	11.958	-
4C	4.037	4.075	-	9.701	9.687	-	12.099	11.744	-

kapott értékek állnak a legközelebb a valósághoz (ez esetünkben a full-CI megoldás), de a módszer annyira időigényes, hogy három szénatomos fragmens esetén egy nap futási idő sem volt elég. Az egy és két szénatomos fragmenseknél viszont megfigyelhető, hogy az EOM-CCSDTQ-val és EOM-CCSDT-vel kapott eredmények különbsége majdnem egy

nagyságrenddel kisebb, mint az EOM-CCSDT-vel és EOM-CCSD-vel kapott energiaértékek különbsége. Az is látható, hogy a javulás nem monoton, például a második gerjesztési energia esetén a CCSD-vel kapott értékek a legnagyobbak és a CCSDT-vel kapottak a legkisebbek.

5. fejezet

Összefoglalás

Diplomamunkámban az FLMO módszer alkalmazhatóságát vizsgáltam gerjesztési energia számítására. Az FLMO módszert olyan esetekben érdemes használni, amikor a vizsgált jelenség a molekula kis részletét érinti csak. Az eljárás alap gondolata, hogy az egész molekulára egy viszonylag alacsony szintű, Hartree-Fock-számítást végzünk. Ezek után a számunkra érdekes kis molekula részletre végzünk magas szintű korrelációs számítást, a molekula maradék részét HF-szinten befagyasztva. A kvantumkémiai módszerek erőforrásigénye a molekula méretének növelésével hatványfüggvény szerint nő. Az FLMO-módszerrel azt a nehézséget tudjuk részben megkerülni. Az aktív rész kis mérete ugyanis olyan pontos számítást is lehetővé tesz, amit a teljes molekulára nem tudnánk kivitelezni.

A dolgozat első felében röviden összefoglaltam a lokális korrelációs számítás irodalmát, majd levezettem az FLMO számításhoz szükséges egyenleteket és részletesen tárgyaltam a lokális elektrongerjesztés számításához használt korrelációs módszereket.

A dolgozat második felében először azt vizsgáltam, hogy alkalmazható-e az FLMO módszer gerjesztési energia számítására. Tesztrendszerként aldehid és α, β -telítetlen aldehid molekulákat vizsgáltunk. Mindkét példán a π -rendszert érintő elektrongerjesztések azok, amelyek hatása az aldehid csoportra, illetve illetve a környező atomokra lokalizált. Számításaink szerint a $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet energiája jól becsülhető a butanal esetében két-, hept-2-énal esetén négy szénatomot és a hozzájuk kapcsolódó H és O atomokat tekintve aktív fragmensnek. Szisztematikusan vizsgáltam a bázis kanonizálásának hatását

a gerjesztési energia értékekre. Tapasztalataink szerint a lokális SCF számítás csak kis mértékben befolyásolja a gerjesztési energia értékeket. Teszt molekulapályáink példáján a három általunk használt elektronkorrelációs módszerrel (CIS, RPA, EOM-CC) kapott gerjesztési energiákat is összehasonlítottam.

Számításaink során minimális (STO-6G) bázist használtunk, ezért nem várható, hogy a számított gerjesztési energia értékek jól egyeznének a kísérleti értékekkel, még akkor sem, ha az oldószer, illetve a hőmérséklet hatását elhanyagoljuk. Terveink között szerepel, hogy nagyobb bázison végezzünk számításokat. Ehhez minden bizonnyal programfejlesztési feladatot is végre kell hajtánunk. Az UV-látható spektrum eméleti számításához az eddig vizsgált gerjesztési energiák mellett az egyes gerjesztések intenzitására lenne szükség. Rendkívül érdekes alkalmazást jelent a szubsztituensek hatására empirikusan megállapított Woodward-Fieser szabályok[1] elméleti számítása, ez a továbblépés másik iránya. A közvetlen alkalmazásokon túl számos izgalmas elméleti kérdés is föl vethető. Meggondolandó például, hogy két kromofór csoport esetén hogyan kezelhetjük ezek csatolását?

6. fejezet

Summary

The applicability of the Frozen Localized Molecular Orbital (FLMO) method to calculate electronic excitation energies was investigated. The FLMO method makes it possible to carry out an electron correlation calculation only in a fragment of the molecule, while the less important part is treated at Hartree-Fock level.

In the first part of the thesis the literature of local correlation methods are briefly summarized. Then the FLMO equations are derived and finally the electron correlation methods applied in the thesis are thoroughly discussed.

In the second part the fundamental question is investigated, whether electronic excitation energies can be calculated accurately using the FLMO method. We have seen that in the case of aldehydes and α,β -unsaturated aldehydes excitation energies, involving the carbonyl group and the unsaturated bond, can be evaluated with sufficient accuracy choosing few atomic fragments. The effect of canonizing the basis set on excitation energy values is examined systematically. According to our experience solving the local SCF equations, before electron correlation calculation on the fragment, results in a deviation only on the order of 0.01 eV in the excitation energies. Finally, excitation energies, calculated with different electron correlation methods, are compared.

In our computations we apply minimal (STO-6G) basis. For this reason the excitation energy values can not be compared with the experimental results.

In order to obtain results comparable with experimental UV-visible spectra, extension of the basis set is an inevitable step. Several interesting questions are raised beyond direct applications. For example how to handle the coupling two chromophores in a molecule. Evaluation of the Woodward-Fieser rules[1] could also be an interesting application of the FLMO-method.

7. fejezet

Függelék

Másodkvantált formalizmus

Dolgozatomban sok helyen használom a másodkvantálás formalizmusát[25]. Ebben a megközelítésben nem használunk Slater-determinánsokat, ehelyett elektron keltő és eltüntető operátorokkal foglalkozunk. A Pauli-elv által megszabott antiszimmetriát ezen a nyelven az elektron keltő- és eltüntető operátorokra vonatkozó antikommutációs szabály biztosítja. A másodkvantált formalizmus irodalma igen kiterjedt, az alábbi fejezetben csak egy rövid összefoglalóját fogom adni a megközelítésnek.

A vákuum állapot szemléletesen olyan állapotnak felel meg, ami nem tartalmaz elektront. Kevésbé szemléletes, mégis úgy tekintjük, hogy a vákuum állapot normált és minden más állapotra ortogonális. Jelölése $|vac\rangle$, ennek adjungáltja $\langle vac|$. Ha a φ_i^+ keltő operátor hat a vákuum állapotra, olyan hullámfüggvényt kapunk, ami tartalmaz egy elektront a φ_i spinpályán. Az i index ebben a jelölésben a pálya indexe. A keltő operátor analógiájára bevezethető a φ_i^- eltüntető operátor, ami eltüntet egy elektront a φ_i spinpályáról. A keltő operátor adjungáltja a megfelelő eltüntető operátor: $(\varphi_i^+)^{\dagger} = \varphi_i^-$. A későbbiekben, ahol nem okoz félreértést az egyszerűbb i^+ és i^- jelöléseket használom. A fentiek alapján a

keltő és eltüntető operátorok hatása a vákuum állapotra:

$$\begin{aligned}
i^+ |vac\rangle &\leftrightarrow |\varphi_i(\mathbf{x})\rangle \\
i^- |vac\rangle &= 0 \\
\langle vac|i^- &\leftrightarrow \langle \varphi_i(\mathbf{x})| \\
\langle vac|i^+ &= 0.
\end{aligned} \tag{1}$$

A fentiekben φ_i \mathbf{x} argumentuma az elektron tér és spinkoordinátáit tartalmazó vektor. Egy Slater-determináns másodkvantált alakja:

$$\begin{aligned}
|\hat{\mathcal{A}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)]\rangle &\longleftrightarrow \varphi_N^+ \dots \varphi_2^+ \varphi_1^+ |vac\rangle \\
\langle \hat{\mathcal{A}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)]| &\longleftrightarrow \langle vac|\varphi_N^- \dots \varphi_2^- \varphi_1^-.
\end{aligned} \tag{2}$$

A Pauli-elvet a keltő és eltüntető operátorok azonosságai biztosítják:

$$\begin{aligned}
[i^+, k^+]_+ &= 0 \\
[i^-, k^-]_+ &= 0 \\
[i^-, k^+]_+ &= \delta_{ik},
\end{aligned} \tag{3}$$

ahol $[\cdot, \cdot]_+$ az antikommutátort jelöli. Egyelektron operátor másodkvantált alakja:

$$A \rightarrow \sum_{i,k} A_{ki} k^+ i^-, \tag{4}$$

ahol A_{ki} az A mátrix ki mátrixeleme. Kételektron operátor másodkvantált alakja:

$$B \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} [kl|ij] k^+ l^+ j^- i^- \tag{5}$$

$[kl|ij]$ a kételektron integrált jelöli [12|12] konvencióban:

$$[kl|ij] = \int \varphi_k(1)\varphi_i(1) \frac{1}{B(1,2)} \varphi_l(2)\varphi_j(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \tag{6}$$

Figyeljük meg, hogy a másodkvantált operátorok függetlenek a részecskeszámától. A Hamilton-operátor másodkvantált alakja:

$$H = h_{\mu\nu} \mu^+ \nu^- + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^- \tag{7}$$

A kvantumkémiában gyakran előfordul, a hogy Hartree-Fock determináns hullámfüggvénnyel kell várható értéket számolni. Ezért érdemes bevezetni a Fermi vákuum fogalmát:

$$\begin{aligned} |\text{HF}\rangle &= N^+ \dots 2^+ 1^+ |vac\rangle \\ \langle \text{HF}| &= \langle vac| 1^- 2^- \dots N^- \end{aligned} \quad (8)$$

A keltő és eltüntető operátorok hatása a Fermi vákuumra:

$$\begin{aligned} i^- i^+ |\text{HF}\rangle &= (1 - n_i) |\text{HF}\rangle \\ i^+ i^- |\text{HF}\rangle &= n_i |\text{HF}\rangle \\ \langle \text{HF}| i^- i^+ &= n_i \langle \text{HF}| \\ \langle \text{HF}| i^+ i^- &= (1 - n_i) \langle \text{HF}|. \end{aligned} \quad (9)$$

A fenti egyenletekben n_i az i . spinpálya betöltési száma. Látható, hogy a Fermi vákuumra haonló szabályok vonatkoznak, mint a vákuum állapotra. Lényeges különbség, hogy a Fermi vákumból el lehet tüntetni elektront, ha a megfelelő spinpálya betöltött. Példaképp számoljuk ki a (5) kételektron operátor várható értékét a HF-hullámfüggvénnyel!

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} [kl|ij] \langle \text{HF}| k^+ l^+ j^- i^- | \text{HF} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} [kl|ij] \langle \text{HF}| k^+ (\delta_{lj} - j^- l^+) i^- | \text{HF} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{occ} [kl|ij] (\delta_{ki} \delta_{lj} - \delta_{kj} \delta_{li}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{occ} ([ij|ij] - [ji|ij]). \end{aligned} \quad (10)$$

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítettek diplomamunkám elkészítésében. Köszönöm témavezetőmnek, Szabados Ágnesnek azt a rengeteg időt, amit első éves korom óta rám szánt. Köszönöm Surján Péternek, hogy az évek során mindig fordulhattam hozzá a kérdéseimmel, és elfoglaltságai ellenére mindig szakított néhány percet a válaszadásra. Szeretném megköszönni Zoboki Tamásnak a hasznos diskusziókat, amelyek hozzásegítettek az FLMO-módszer mélyebb megértéséhez. Köszönöm a kutatócsoport további tagjainak a baráti, motiváló légkört, melyet teremtettek. Köszönöm szüleimnek a biztos, támogató háttérrel, amely lehetővé tette, hogy tanulmányaim során azzal foglalkozzam, ami igazán érdekel.

Irodalomjegyzék

- [1] Ruff F. *Szerves vegyületek szerkezetvizsgálata spektroszkópiai módszerekkel, Ultraibolya spektroszkópia*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.
- [2] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, Chichester, 2000.
- [3] M. S. Gordon, D. G. Fedorov, S. R. Pruitt, and L. V. Slipchenko. *Chem. Rev.*, 112:632–672, 2012.
- [4] F. Maseras and K. Morokuma. *J. Comput. Chem.*, 16:1170–1179, 1995.
- [5] S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma. *J. Comput. Chem.*, 105:1959–1967, 1996.
- [6] M. Svensson, S. Humbel, and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, 105:3654–3661, 1996.
- [7] M. Svensson, S. Humbel, R. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma. *J. Phys. Chem.*, 100:19357–19363, 1996.
- [8] R. Froese and K. Morokuma. *Chem. Phys. Letters*, 263:393–400, 1996.
- [9] W. Li and S. Li. *J. Chem. Phys.*, 121:6649–6657, 2004.
- [10] S. Li, W. Li, and T. Fang. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:216–227, 2005.
- [11] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi. *Chem. Phys. Letters*, 313:701–706, 1999.
- [12] T. Nakano, T. Kaminuma, T. Sato, K. Fukuzawa, Y. Akiyama, M. Uebayasi, and K. Kitaura. *Chem. Phys. Letters*, 351:475–480, 2002.

- [13] P. Pulay. *Chem. Phys. Letters*, 100:151–154, 1983.
- [14] S. Saebø and P. Pulay. *Chem. Phys. Letters*, 113:13–18, 1985.
- [15] S. Saebø and P. Pulay. *J. Chem. Phys.*, 86:914–922, 1987.
- [16] S. Saebø and P. Pulay. *J. Chem. Phys.*, 88:1884–1890, 1988.
- [17] C. Hampel and H.-J. Werner. *J. Chem. Phys.*, 104:6286–6297, 1996.
- [18] M. Schütz and H.-J. Werner. *J. Chem. Phys.*, 114:661–681, 2001.
- [19] T. Korona and H.-J. Werner. *J. Chem. Phys.*, 118:3006–3019, 2003.
- [20] S. Li, J. Shen, W. Li, and Y. jiang. *J. Chem. Phys.*, 125:074109, 2006.
- [21] P. R. Surján, D. Kóhalmi, Z. Rolik, and Á. Szabados. *Chem. Phys. Letters*, 450:400–403, 2008.
- [22] Zoboki T. és Mayer I. *J. Comput. Chem.*, 32:689–695, 2011.
- [23] Mayer I. *Acta. Phys. Hung.*, 30:373–379, 1971.
- [24] Mayer I. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [25] Surján P. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [26] Török F. és Kapuy E. *Atomok és molekulák kvantumelmélete*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
- [27] Zoboki T. Korrelációs energia számítása molekulafragmensekben, 2010.
- [28] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1996.
- [29] A. Szabó and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., Mineola, New York, 2003.
- [30] J. F. Stanton and R. J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, 98:7029–7039, 1993.

- [31] I. Shavitt and R. J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [32] F. Schwabl. *Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [33] R. A. Poirier and M. Peterson. *Program MUNGAUSS, Dept. Chemistry, Memorial Univ. St. Johns, Canada*, 1989.
- [34] P. R. Surján. *Program BP-MUNGAUSS, Dept. Theoretical Chemistry, Eötvös University, Budapest*, 2002.
- [35] M. Kállay. MRCC, string alapú kvantumkémiai programcsomag.
- [36] I. Mayer. *Chem. Phys. Letters*, 437:284–286, 2007.
- [37] P. R. Surján. *Chem. Phys. Letters*, 439:393–394, 2007.
- [38] Rózsa P. *Lineáris algebra és alkalmazásai*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.