

**Perturbációszámítás alapú módszerek
molekulák elektronszerkezetének
leírására**

MTA doktori értekezés tézisei

**SZABADOS ÁGNES, PHD
BUDAPEST
2020**

Bevezetés

A számítógépes kémia napjainkban a kísérleteket kiegészítő, bevett kutatási eszköz. Kissé leegyszerűsítve azt mondhatjuk, hogy a korszerű kvantumkémia pontos és hasznos módszereket ad olyan molekulákra, amelyek elektronszerkezete alapvetően zárthéjú. Alapvetően nyílthéjú esetekben, az ez irányú komoly erőfeszítés és számos javaslat ellenére sem létezik egyeduralmú eljárás. Problémába ütközik ezért olyan, vegyész szemszögből kulcsfontosságú rendszerek modellezése, mint az egyensúlyi szerkezetből kimozdított molekulák vagy a zárthéjú képpel nem jellemezhető átmenetifém komplexek. A doktori értekezés az ilyen, kihívást jelentő rendszerek kezelésére alkalmas elméleti módszerekkel foglalkozik.

Napjaink hullámfüggvény alapú eljárásainak széles köre a kétlépéses megközelítésen nyugszik. Ebben a leírásban az elektronszerkezet lényegi aspektusait előbb, a maradék, de nem elhanyagolható járulékot egy második lépésben kezeljük. Az értekezésben összefoglalt munkák az utóbbi, második lépés megvalósítására vonatkoznak, az elméleti eszköztárat tekintve perturbációszámítás (PT) alapú metodikáknak tekinthetők.

A téma átfogó megjelölése húsz éves időskálán folytatott, szerteágazó stúdiumokat takar, melyek kiindulópontja legtöbbször egy-egy konkrét probléma felvetés. A bemutatott munkák közül számos sorolható a multireferencia (MR) alapú PT területéhez, aminek művelése az 1970-es évektől napjainkig folyamatos. Ennek oka elsősorban az, hogy ideálisnak mondható MR PT eljárás szerkesztése rendkívül nehéznek bizonyul. Szinte nincs olyan MR PT módszer, ahol ne lehetne javítani a méretkonzisztencia és extenzivitás, az intruder mentesség, a számítási igény vagy a referencia függvény helyben hagyó unitér transzformációkra való invariancia terén kötött kompromisszumon. Vizsgálataim sokszor egy kiszemelt tulajdonságra fókuszálnak és tagadhatatlan a korábbiaknál jobbnak tekinthető eljárások szerkesztésének igénye. A dolgozatban bemutatott több munka eredménye elsősorban mégis a módszerek korlátainak vizsgálata, a problémák metodológiai hátterének felderítése, az ennek nyomán történő továbblépés és teszt jellegű alkalmazás.

Az itt összegzett stúdiumok az ELTE, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémiai Laboratóriumában készültek, nagy részük csapatmunka eredménye. Néhány egyéni publikáció mellett a legtöbbnek részese egy-egy tudományos diákkörös, szaklaboros vagy doktorandusz hallgató illetve magyar és külföldi kooperációs partner. Az alábbi, tömör összefoglaló egyes számban fogalmazott tézispontjaiban a csapatmunkák esetében is a saját kontribúciót igyekszem megragadni.

Tézisek

Multikonfigurációs perturbációs számítás

Bevezettünk egy eljárás családot, amely a multikonfigurációs perturbációs számítás (MCPT) nevet kapta[1]. Az eljárás család tetszőleges szerkezetű hullámfüggvény PT korrekcióját teszi lehetővé. Az MCPT jellemzője, hogy a gerjesztett nulladrendű függvények kiindulópontját determinánsok adják. A referencia függvény és a gerjesztett determinánsok átfedése analitikusan, numerikus procedúra nélkül kerül kezelésre.

1. Analitikus és numerikus stúdiumok segítségével kimutattam az MCPT eredeti, ún. projektált változatának (pMCPT) méretkonzisztencia sértését.

Megfogalmaztuk az MCPT módszercsalád több válfaját, melyek az átfedés kezelésében és nulladrendű Hamilton-operátor spektrális alakjához szükséges, energia jellegű mennyiségek konkrét meghatározásában térnek el[2].

2. Kidolgoztam az MCPT egy új, a korrekció másodrendjében méretkonzisztencia-őrző formulációját, amely az unprojected MCPT (uMCPT) nevet kapta[3]. Az új változat megfogalmazásához szükséges zárt képleteket levezettem.
3. Az MCPT formulációk pivot-függésének javítására bevezettem egy pivot-átlagolt változatot, amely mind a pMCPT, mind az uMCPT gondolatkörben alkalmazható[4].
4. Megfogalmaztam a Møller-Plesset (MP) partíciónak tekinthető korrekciós módszert az MCPT keretei között[5]. Megjegyzendő, hogy ez az MP partíció, az MCPT filozófiájától eltérően, a közelítés egyes pontjain kihasználja a geminál szorzat referencia függvény speciális tulajdonságait.
5. Egy ortogonalizációs stúdium folyamányaként bevezettem az MCPT többdimenziós modell-tér irányába mutató kiterjesztését[6].

Az MCPT módszercsalád tagjainak teljesítőkéességét numerikus alkalmazásokban, pontosabb elméleti módszerekkel és rokon PT eljárásokkal összevetve mutattuk meg[7, 8].

Molekuláris energiaszintek becslése alulról

A Löwdin által bevezetett bracketing függvény egy keresett energiaszint megfelelő felső becslése ismeretében alsó becslést ad. A függvény e tulajdonsága lehetőséget teremt az energia közelítés hibájának becslésére. Ennek jelentősége inkább elvi, mint gyakorlati, mivel a bracketing függvény egzakt kiértékelése túlonként költséges.

6. Megfogalmaztam egy variációs alapú közelítő eljárást, mely a bracketing függvényen alapul. Levezettem egy becslést a referencia és az egzakt alapállapotú hullámfüggvény átfedésére, mely a bracketing függvényt tartalmazza és az Eckart-egyenlőtlenség analógjának tekinthető[9].
7. Javaslatot tettem a Löwdin-féle bracketing függvény perturbációs alapú, közelítő számítására[10].

A kidolgozott PT eljárás segítségével tetszőleges szerkezetű referencia függvényhez számítható olyan energia közelítés, melynek pontossága összemérhető a Rayleigh-hányados pontosságával. A közelítés ugyan nem őrzi meg a szigorú alsó korlát tulajdonságot, a tapasztalatok szerint mégis alsó becslést jelent, amennyiben a referencia függvény kellően közel esik az egzakt megoldáshoz.

Spin komponens skálázás mint Feenberg-skálázás

A Hartree–Fock (HF) referencián alapuló MP elmélet javítására Grimme egy spin komponens skálázásnak (SCS) nevezett eljárást javasolt. Az SCS-MP2 heurisztikus módon, elméleti alátámasztás nélkül került bevezetésre.

8. Az irodalomban elsőként adtam elméleti megalapozást a Grimme által javasolt SCS-MP2 eljárásra[11]. Az SCS értelmezéséhez a korábban, Feenberg által bevezetett egyparaméteres skálázást kiterjesztettem két paraméter esetre. A Feenberg-kondícióval meghatározott, rendszerfüggő skálaparaméterek az esetek nagy részében jó egyezést mutatnak a Grimme által kapott, univerzális paraméterekkel.
9. Megfogalmaztam az SCS általánosításának lehetőségeit MR gondolatkörben, az MCPT keretein belül[12].

Numerikus vizsgálataink eredménye arra mutat, hogy az SCS sikere nem általános érvényű, MR kontextusban csak egyes esetekben eredményez javulást a

kiterjesztett Feenberg-kondícióval kapott, rendszerfüggő paraméterek alkalmazása. Rendszerfüggetlen skálaparaméterek meghatározására tett kísérleteink nem jártak sikerrel.

Az állapotspecifikus MR PT elméletre vonatkozó eredmények

A „perturb-then-diagonalize” típusú megközelítések körébe tartozik a Mukherjee és munkatársai által megfogalmazott állapotspecifikus MR PT (SS-MRPT), melynek spinadaptált változatát összehasonlító vizsgálatainkban magunk is alkalmaztuk[8]. Ennek során tapasztaltuk a módszer intruder effektusra emlékeztető tulajdonságát. A jelenség gyökere nem volt érthető, az irodalomban tett utalások a modell-tér kis koefficienseihez kötötték a műtermék effektust.

10. Alkalmaztam az érzékenység analízis technikáját az SS-MRPT spinadaptált változatára és kimutattam, hogy az intruder effektusra emlékeztető, a potenciális energia görbe egyes pontjaiban ugrásszerűen felnövekvő hiba oka nem feltétlenül a modell-tér kis koefficienseiben keresendő[13].

Az érzékenység analízis eredménye terelte a figyelmet az elmélet egy megkérdőjelezhető pontjára, amely a spinadaptált modell-térbeli függvényekből spinösszegzett gerjesztő operátorok segítségével előállított, komplementer-térbeli függvények redundanciájával kapcsolatos.

11. Kiegészítettem a spinadaptált SS-MRPT módszert a komplementer-térbeli függvények redundáns altérben végrehajtott kanonikus ortogonalizációs lépéssel[14].

Levezettük és implementáltuk a kanonikus ortogonalizációhoz szükséges képleteket és megmutattuk, hogy ezzel a technikával megszüntethető a módszer hibájának korábban tapasztalt, ugrásszerű felnövekedése. Elvégeztük a korrigált elmélet érzékenység analízisét is, ami megerősítette a pozitív tapasztalatot.

Szigorúan ortogonális geminál referencia állapotra vonatkozó eredmények

A geminálból (kételektron-függvényekből) építkező referencia függvény előnye a széles körben elterjedt komplett aktív tér (CAS) metodológiával szemben a csökkentett

költségigény, melynek alapja a konfigurációs kölcsönhatás (CI) tér determinánsaihoz rendelhető koefficiensek konstrukció szinten történő faktorizációja.

12. Ún. szigorúan ortogonális geminál szorzat referencia függvény esetére adaptáltam a linearizált coupled-cluster (LCC) elméletet[15].

A módszer numerikus vizsgálata során intruder-effektust tapasztaltunk többszörös kötés nyújtásakor. A jelenség hátterében a disszociáló kötésekhez rendelt geminálok triplet komponenseit sejtettük, melyek hiánya a disszociált határesetben helytelen fragmens spint eredményez. Ebből kiindulva nemzetközi kooperációban vizsgáltuk a szigorúan ortogonális geminál szorzat függvények fragmens spinjét[16].

13. Az LCC módszer hibájának kiküszöbölésére egy „single-but-multi” típusú eljárást javasoltam, mely az érintett geminálok triplet komponenseit a referencia szintjén figyelembe veszi[17]. A módszer numerikus alkalmazása intruder mentességet mutatott, ezzel igazolva a triplet geminálok kitüntetett szerepét többszörös kötés nyújtása során.

A triplet geminálokkal nyert tapasztalat olyan geminál szorzat referencia felé terelte a figyelmünket, amely nem feltételezi a geminálok szinglet csatolását.

14. Kiterjesztettem egy korábban javasolt, geminál-specifikus PT eljárást a spinkevert, szigorúan ortogonális geminál szorzat referencia esetére[18].

A nem megszorított HF (UHF) függvényből, mint kevert-spinű, szigorúan ortogonális geminál konstrukcióból kiinduló alkalmazások eredményei biradikális rendszerek szinglet-triplet felhasadását illetően kétarcúak. Biztató kép adódik, amennyiben az UHF spin-szennyezése a referencia szintjén megjavul. A geminál koefficiensek relaxációját követően fennmaradó spin-szennyezés ugyanakkor aláássa a perturbációs korrekció teljesítőképességét.

A doktori értekezés alapjául szolgáló publikációk

1. Rolik, Z., Szabados, Á. & Surján, P. R.
On the perturbation of multiconfiguration wave functions.
J. Chem. Phys. 119. köt., 1922. old. (2003).
2. Surján, P. R., Rolik, Z., Szabados, Á. & Kőhalmi, D.
Partitioning in multiconfiguration perturbation theory.
Ann. Phys. (Leipzig) 13. köt., 223–231. old. (2004).
3. Szabados, Á., Rolik, Z., Tóth, G. & Surján, P. R.
Multiconfiguration perturbation theory: size-consistency at second order.
J. Chem. Phys. 122. köt., 114104. old. (2005).
4. Szabados, Á. & Surján, P. R. *Fermi-vacuum invariance in multiconfiguration perturbation theory, Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems: Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (szerk. Piecuch, P., Maruani, J., Delgado-Barrio, G. & Wilson, S.) 257–269. old. (Springer, Dordrecht, 2009).
5. Kobayashi, M., Szabados, Á., Nakai, H. & Surján, P. R.
Generalized Møller-Plesset Partitioning in Multiconfiguration Perturbation Theory.
J. Chem. Theory Comput. 6. köt., 2024–2033. old. (2010).
6. Tóth, Zs., Nagy, P. R., Jeszenszki, P. & Szabados, Á.
Novel orthogonalization and biorthogonalization algorithms.
Theor. Chem. Acc. 134. köt., 1–6. old. (2015).
7. Chaudhuri, R. K., Freed, K. F., Hose, G., Piecuch, P., Kowalski, K., Wloch, M., Chattopadhyay, S., Mukherjee, D., Rolik, Z., Szabados, Á., Tóth, G. & Surján, P. R.
Comparison of low-order multireference many-body perturbation theories.
J. Chem. Phys. 122. köt., 134105. old. (2005).
8. Hoffmann, M. R., Datta, D., Das, S., Mukherjee, D., Szabados, Á., Rolik, Z. & Surján, P. R. Comparative study of multireference perturbative theories for ground and excited states. *J. Chem. Phys.* 131. köt., 204104. old. (2009).
9. Szabados, Á. & Tóth, Zs. Löwdin's bracketing function revisited.
J. Math. Chem. 52. köt., 2210–2221. old. (2014).

10. Tóth, Zs. & Szabados, Á.
Energy error bars in direct configuration interaction iteration sequence.
J. Chem. Phys. 143. köt., 84112. old. (2015).
11. Szabados, Á. Theoretical interpretation of Grimme's spin-component-scaled second order Moller-Plesset theory. *J. Chem. Phys.* 125. köt., 214105. old. (2006).
12. Szabados, Á. & Nagy, P.
Spin component scaling in multiconfiguration perturbation theory.
J. Phys. Chem. A 115. köt., 523. old. (2011).
13. Szabados, Á.
Sensitivity analysis of state-specific multireference perturbation theory.
J. Chem. Phys. 134. köt., 174113. old. (2011).
14. Jeszenszki, P., Surján, P. R. & Szabados, Á. Spin-adaptation and redundancy in state-specific multireference perturbation theory.
J. Chem. Phys. 138. köt., 124110. old. (2013).
15. Zoboki, T., Szabados, Á. & Surján, P. R.
Linearized Coupled Cluster Corrections to Antisymmetrized Product of Strongly Orthogonal Geminals: Role of Dispersive Interactions.
J. Chem. Theory Comput. 9. köt., 2602–2608. old. (2013).
16. Jeszenszki, P., Rassolov, V., Surján, P. R. & Szabados, Á.
Local spin from strongly orthogonal geminal wavefunctions.
Mol. Phys. 113. köt., 249–251. old. (2015).
17. Surján, P. R., Jeszenszki, P. & Szabados, Á.
Role of triplet states in geminal-based perturbation theory.
Mol. Phys. 113. köt., 2960–2963. old. (2015).
18. Földvári, D., Tóth, Zs., Surján, P. R. & Szabados, Á.
Geminal perturbation theory based on the unrestricted Hartree-Fock wavefunction.
J. Chem. Phys. 150. köt., 34103. old. (2019).