

## Válasz Dr. Nagy Ágnes, egyetemi tanár, az MTA doktora opponensi véleményében megfogalmazott kérdéseire

Köszönöm opponensemnek a dolgozat gondos áttekintését és a véleményében megfogalmazott értékes észrevételeket. A feltett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

### **Kérdés**

*A perturbációszámítás nemcsak alapállapotra használható. Az értekezésben található néhány példa gerjesztett állapotokra is. Nehezebb numerikus feladat a gerjesztett állapot vizsgálata mint az alapállapoté?*

### **Válasz**

Bár a PT formalizmusa alap- és gerjesztett állapotokra egyaránt alkalmazható, gerjesztett állapotok számítása több technikai nehézséggel járhat az alapállapottal összevetve. Születtek az utóbbi években kifejezetten a gerjesztett állapotok számításával foglalkozó, áttekintő munkák [1, 2]. Az első kizárólag PT-re fókuszál, a másodikban több metodika között, egy lehetőségként kerül tárgyalásra a PT alapú megközelítés.

Numerikus jellegű problémaként mutatkozhat a gerjesztett állapot nulladrendű energiájának kvázi-degenerációja valamely más állapottal. A szakirodalomban intruder effektusként aposztrofált jelenség fizikailag értelmetlen, nagy abszolút értékű PT korrekciókat eredményez, ami könnyen értelmezhető a nullához közeli energianevezővel. Az alapállapotot tekintve kivételes helyzetnek számít ha kvázi-degenerációban érintett. Gerjesztett állapotok esetén jóval gyakoribb, hogy energiában közel esik egy másik állapot a kiszemelt állapothoz, az intruder probléma így kiemelt szerepet kap. Level-shift technikát vagy kvázi-degenerált PT formalizmust szokás alkalmazni a műtermék jelenség elkerülésére. A level-shift ad hoc megoldásként is szolgálhat, de van, hogy a számítási protokoll részeként szerepel. Ez utóbbira példa a Björn Roos nevével fémjelzett, a kvantumkémiai gyakorlatban elterjedten alkalmazott CASPT2 eljárás [3]. A kvázi-degenerált PT formalizmus a hagyományos RS-PT kiterjesztésének tekinthető, messze nem ad hoc megoldás az intruder problémára.

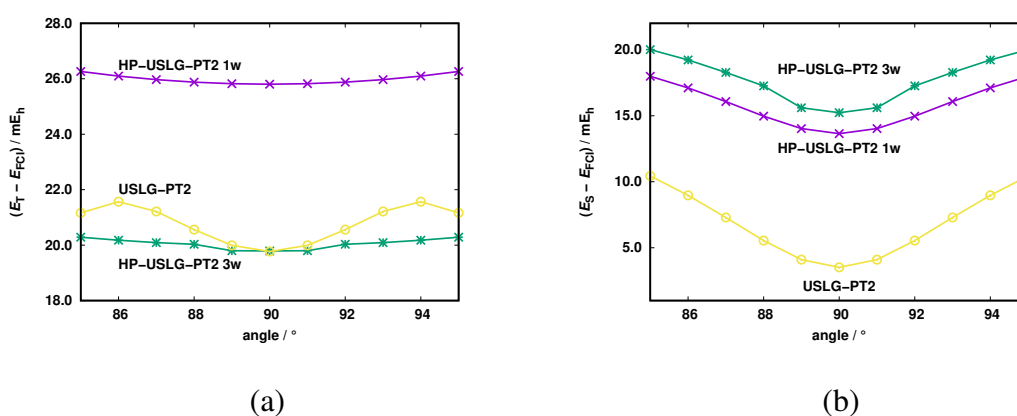
Az alapállapoténál nehezebb feladat lehet a kellően jó közelítést adó nulladrend konstrukciója gerjesztett állapothoz. A nulladrendű függvénynek döntő szerepe van abban, hogy mely állapothoz tart, ideális esetben konvergál a hullámfüggvény és az energia PT sora. Ha a kiszemelt egzakt állapot nincs kellően nagy súllyal jelen a nulladrendű függvényben, a PT korrekciók egy másik, nem kívánt állapot felé vihetik a megoldást.

Sokszor nem is a gerjesztett állapot érdekes önmagában, sokkal inkább két állapot energiájának különbsége. Ilyen esetben rendkívül fontos, hogy a közelítés a két állapotot tekintve kiegyensúlyozott legyen. Amennyiben a perturbáció hatására a két kiszemelt állapot nulladrendje nagymértékben keveredik, az egyes állapotokhoz külön-külön számított PT korrekciók eredménye jellemzően nem kellően kiegyensúlyozott. A megoldást megint csak a kiszemelt szintek kvázi-degenerált altérbe gyűjtése jelenti. Az irodalomban számos példát találhatunk egy korábban kidolgozott PT eljárás ún. multistate verzióját bemutató publikációra, ezek épp a kvázi-degenerált kiterjesztés megvalósításáról szólnak.

Legfrissebb, saját tapasztalataink gerjesztett állapotok PT közelítéssel történő számítására biradikális rendszerek szinglet-triplet felhasadására vonatkoznak. Ezen stúdiumaink előfutára

szerepel a dolgozatban. A 140. oldalon található 13. táblázatban a para-dehidrobenzol esetében szembevetőd, hogy rossz irányban korrigál PT, a két alsó állapot nulladrendben még helyes sorrendje a PT másodrendjében felcserélődik. Itt az alapállapot nulladrendű közelítése nem kellően pontos, ebből fakad, hogy kvalitatíve sem elfogadható a PT eredmény.

E téren azóta továbbléptünk, a nulladrendű hullámfüggvényt részleges spinprojekcióval (ún. félprojekcióval, half-projection, HP) korrigáltuk. Az így kapott kiindulópont alapozó PT formalizmus kidolgozása során mind az intruder probléma, mind a közelítés kiegyensúlyozottságának biztosítása terítékre került[4]. A részletek ismertetése nélkül idézek egy példát az utóbbi szempontra. Itt a dolgozat 6.3 fejezetében ismertetett, USLG-PT2 módszerrel hasonlítjuk össze a félprojekcióval korrigált referenciára építő PT eredményeit.



1. ábra. Az energia adott bázisban egzakt, FCI megoldástól mért eltérése az alapállapotot adó, triplet (a) és az első gerjesztett, szinglet megoldás (b) esetén, a négyzetes elrendezésű  $H_4$  rendszer példáján, 6-311G\*\* bázisban. A dolgozat 6.3 fejezetében ismertetett módszer jele USLG-PT2. A HP-USLG-PT2 betűszó a félprojekcióval korrigált referenciára építő PT-re utal. Az 1w és 3w jelölés az utóbbi módszer egy-egy változatát takarja, melyek a partícióban térnek el. A vízszintes tengelyen a húrnégyzet két szomszédos csúcsához tartozó középponti szöget mérjük, a kör sugara 1.0 bohr,  $90^\circ$  tartozik a négyzetes elrendezéshez.

A gerjesztési energiát tekintve annál inkább kiegyensúlyozottnak mondható a közelítés, minél inkább vízszintes a hibagörbe a geometria függvényében és minél közelebb esik egymáshoz a két állapotra kapott hiba értéke. Az 1. ábrán látható hibagörbék laposabbak a HP-USLG-PT2 betűszóval jelzett módszerek esetén, az eredeti, USLG-PT2-vel összevetve. Emellett a 3w jelű HP-USLG-PT2 módszer kiegyensúlyozottabb az 1w-nél a gerjesztési energiát illetően, mivel a hibák a triplet és a szinglet állapot esetében is a 16-21 mE<sub>h</sub> tartományban mozognak az ábrázolt geometria tartományban. Az 1w jelű HP-USLG-PT2 eljárás valamivel kisebb hibát ad a szinglet állapotra (1a. ábra), és valamivel nagyobbat a tripletre (1b. ábra), ami a kiegyensúlyozottság ellen hat.

## Kérdés

Az alsó korlát formulák között szerepel a Temple-formula, mely tartalmazza az első gerjesztési energiát. Lehetne-e ezt a képletet az első gerjesztési energia becslésére használni az alapállapot energiájának ismeretében?

## Válasz

Az általánosított Temple-korlát ((140) számú kifejezés a dolgozat 72. oldalán)

$$E_{\text{ált. Temple}} = \langle \hat{H} \rangle - \frac{\sigma^2}{\alpha - \langle \hat{H} \rangle}$$

annál szorosabb közelítést jelent az alapállapot energiájának, minél nagyobb az  $\alpha$  paraméter értéke a  $(\langle \hat{H} \rangle, E_1]$  intervallumban. A fentiekben  $E_1$  az első gerjesztett állapot energiája,  $\langle \cdot \rangle$  a normált referencia függvényvel vett várható értéket jelöli és  $\sigma^2 = \langle [\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle]^2 \rangle$  a szórásnégyzet. A Temple-korlát a paraméter  $\alpha = E_1$  értékéhez tartozik, a megengedett intervallumban tehát a lehető legszorosabb.

A gerjesztett állapot energiájának keresése felmerülhet olyan alapon, hogy az általánosított Temple-korlátnak, mint  $\alpha$  egyváltozós függvényének kitüntetett pontja a változó  $\alpha = E_1$  értéke, esetleg az alsó korlát tulajdonság sérül, amint  $\alpha$  kicsivel is meghaladja  $E_1$  értékét.

A meggondolás elején érdemes kizárni azt az esetet, amikor a referencia függvény az alapállapothoz tartozó egzakt megoldás, mivel ekkor a variancia eltűnik ( $\sigma^2 = 0$ ), az általánosított Temple-korlát megadja az egzakt alapállapot energiáját,  $\alpha$  értékétől függetlenül. Tegyük fel azt is, hogy az alapállapot nemdegenerált, tehát  $E_0 < E_1$ .

Amennyiben a referencia függvény nem egzakt, az  $E_{\text{ált. Temple}}(\alpha)$  függvénynek pólusa van  $\alpha = \langle \hat{H} \rangle$  értékénél és monoton nő a  $(\langle \hat{H} \rangle, \infty)$  tartományon, ahova  $E_1$  is esik, feltéve, hogy  $\langle \hat{H} \rangle < E_1$ .

Az, hogy az  $E_{\text{ált. Temple}}(\alpha)$  alsó korlát tulajdonsága  $\alpha$  mely értékénél sérül a  $(\langle \hat{H} \rangle, \infty)$  tartományon, nagyban múlik a referencia függvény természetén. A becslés maga a  $\langle (\hat{H} - E_0)(\hat{H} - \alpha) \rangle$  kifejezés nemnegatív értékén alapul. Felhasználva a referencia függvény kifejtését az egzakt, normált állapotokon

$$\Phi = \sum_K C_K \Psi_K \quad (1)$$

szerint, a vizsgálandó kifejezés

$$\begin{aligned} \langle (\hat{H} - E_0)(\hat{H} - \alpha) \rangle &= \underbrace{(E_0 - E_0)(E_0 - \alpha)}_0 |C_0|^2 \\ &+ \underbrace{(E_1 - E_0)(E_1 - \alpha)}_{0 <} |C_1|^2 + \sum_{K=2} \underbrace{(E_K - E_0)(E_K - \alpha)}_{0 <} |C_K|^2 \quad (2) \end{aligned}$$

alakra hozható. Amennyiben csak  $C_0$  és  $C_1$  értéke különbözik nullától a referencia függvény (1) szerinti kifejtésében, pontosan akkor válik a (2) kifejezés negatívvá, amikor  $\alpha$  értéke meghaladja  $E_1$ -et. Amennyiben a második és magasabb gerjesztett állapotok nemnulla koefficienssel szerepelnek az (1) szerinti kifejtésben, a  $|C_1|^2$ -gyel arányos, negatív tagot,

kompenzálhatja a  $K$ -ra futó szumma esetlegesen pozitív járuléka, a korlát tehát nem feltétlenül sérül. Általában az

$$\alpha = \sum_{K=1} \lambda_K E_K$$

konvex kombinációval adható meg az az érték, ahol a korlát sérül,  $\lambda_K = (E_K - E_0)|C_K|^2 / (\sum_{L=1} (E_L - E_0)|C_L|^2)$  együtthatókkal.

Azt látjuk tehát, hogy a Temple-korlát előre nem meghatározható feltételek mellett volna csak használható gerjesztett energia számítására, amennyiben pusztán az alapállapot energiát ismerjük. Érdeemes ugyanakkor megjegyezni, hogy a (2)-ben szereplő mennyiséggel rokon  $\langle (\hat{H} - \alpha)^2 \rangle$  kifejezés, az ún. általánosított variancia minimalizálása régen felmerült, mint gerjesztett állapot keresésére alkalmas eljárás[5], és napjainkban is látnak napvilágot ezzel kapcsolatos munkák[6, 7]. Az  $\alpha$  paraméterrel ezekben a megközelítésekben a gyök kontrollja valósítható meg.

## Kérdés

*A bemutatott perturbációs módszereket kis molekulákra végzett számításokkal illusztrálja a szerző. Ezen módszerek közül melyek használhatók nagyobb rendszerek vizsgálatára is ?*

## Válasz

Nagyobb rendszerek vizsgálata a dolgozatban bemutatott módszerek segítségével inkább technikai, mint elvi akadályba ütközik. Módszereink implementációjakor rendszerint több, egymástól független kód készült a hibák kiszűrését elősegítendő, ezek a programok azonban a számításidőt és/vagy a memóriaigényt illetően nem hatékonyak. Leginkább hatékony implementációinkban is elvégezzük az atompálya bázison számított kételektron integrálok transzformációját a molekulapályák bázisába, ami  $\mathcal{O}(n^5)$  számításigényű lépés. Jellemzően nem is ezen a ponton, hanem az elsőrendű hullámfüggvény koefficienseire vonatkozó egyenlet megoldásakor ütközünk akadályba a rendszer méretének növelésével. Ennek a lépésnek a számításigényét igyekeztem az egyes módszereknél rendre említeni a dolgozatban. Az MCPT változatok esetében a referencia (84) egyenlet szerinti sorfejtésének hossza,  $n_{\text{ref}}$  valamely hatványa szerepel szorzófaktoroként a hagyományos Møller-Plesset másodrendű formula számítására is érvényes  $\mathcal{O}(n_{\text{occ}}^2 n_{\text{virt}}^2)$  időigény mellett, abban az esetben, amennyiben a nulladrendű operátor diagonális az alkalmazott bázison. Ennél rosszabb a helyzet, amennyiben a nulladrendű operátor nemdiagonális pl. MCPT-MP és MCPT-opt, hiszen ilyenkor az  $\mathcal{O}(n_{\text{occ}}^4 n_{\text{virt}}^4)$  költségigényt szorozza  $n_{\text{ref}}$  valamely hatványa. Hasonló megállapítások tehetők a SS-MRPT ill. a geminál alapú perturbációs eljárásokra (c.f. a dolgozat 111. és 134. oldala).

Nagyságrendileg kb. 100 bázisfüggvényt tartalmazó rendszer, kb. 10 aktív elektronnal jelöli ki a kezelhető méret felső határát, saját implementációinkkal. Az utóbbi években számos technika került kidolgozásra, melyek segítségével ez a határ jelentősen kitolható. Ilyen pl. a density fitting közelítés, a korreláció lokális karakterét kiaknázó eljárások vagy a párhuzamos programozás Ezek az eszközök az általunk kidolgozott elméletekben is használhatók, de saját implementációinkban nem szerepelnek. Bár a hiányosság technikai jellegűnek mondható, egy létező kvantumkémiai módszer hatékony implementációjával járó nehézségek nem lebecsülendők, külön kutatási/fejlesztési feladatot jelentenek, amibe az eddigiek során sosem vágtunk bele komolyan.

## Kérdés

*A numerikus illusztrációk energiát ill. energiakülönbségeket mutatnak be. Mennyire alkalmasak a dolgozatban bemutatott eljárások más mennyiségek meghatározására?*

## Válasz

Energiakülönbségek mellett a fragmens sprinre vonatkozóan vannak saját tapasztalataink. Ennek számítására analízis jelleggel volt szükség, kettős kötés disszociációjának geminál alapú leírása során. A számításhoz a PT-vel korrigált hullámfüggvény egy- és kétrészecske sűrűségmátrixát vezettük le és programoztuk. Ezek ismeretében bármely egy- ill. kétrészecske operátor várható értéke számítható. A mi vizsgálatunk arra vonatkozott, javul-e a referencia kvalitatív hibája a PT korrekció nyomán a kettős kötés disszociációs határesetében. A fragmens sprinre kapott értékek alapján a kérdésre a válasz határozott nem[8]. Ez a tapasztalat is motivációt jelentett a szinglet-triplet keverék geminálokkal szerkesztett, erősen ortogonális konstrukcióra építkező módszerek kidolgozásához, amiről a dolgozat 6.2.1. és 6.3. fejezetében esik röviden szó.

Budapest, 2021. november 2.



Szabados Ágnes

## Hivatkozások

1. Lindh, R. & Galván, I. F.  
*Multi-Configurational Reference Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function*  
*Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States* 299–353. old.  
(John Wiley & Sons, Ltd, 2020).
2. Lischka, H., Nachtigallová, D., Aquino, A. J. A., Szalay, P. G., Plasser, F.,  
Machado, F. B. C. & Barbatti, M. *Chemical Reviews* 118. köt., 7293–7361. old. (2018).
3. Aquilante, F. és tsai. *Journal of Computational Chemistry* 37. köt., 506–541. old. (2016).
4. Mihálka, Zs. É., Surján, P. R. & Szabados, Á.  
*Journal of Chemical Theory and Computation* 17. köt., 4122–4143. old. (2021).
5. Choi, J. H., Lebeda, C. F. & Messmer, R. P.  
*Chemical Physics Letters* 5. köt., 503–506. old. (1970).
6. Zhao, L. & Neuscammann, E.  
*Journal of Chemical Theory and Computation* 12. köt., 3436–3440. old. (2016).
7. Shea, J. A. R. & Neuscammann, E.  
*Journal of Chemical Theory and Computation* 13. köt., 6078–6088. old. (2017).
8. Margócsy, Á., Kowalski, P., Pernal, K. & Szabados, Á.  
*Theoretical Chemistry Accounts* 137. köt., 159. old. (2018).