

Gerjesztési energia számítása molekulafragmensen

Tóth Zsuzsanna

Vegyész MSc

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.	A fragmensen kívül eső molekulapályák befagyasztása	13
3.3.	Lokalizált bázis kiválasztása	14
3.4.	CIS módszer	18
4	Alkalmazás	21
4.1.	A gerjesztés lokalizáltságának vizsgálata	23
4.2.	A bázis kanonizálásának hatása	24
4.3.	A tört betöltésű pályák kezelése	26
4.4.	Az eredményeket befolyásoló további paraméterek	29
5	Összefoglalás	31
6	Függelék	33

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 halogenid 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.

Munkám 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.

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 vagy 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 módszer család, 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 energiatagok 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 molekulafragmensen.

Az IMOMO és IMOMM módszerek általánosítása az ONIOM módszer: a molekulát n részre bontják, amelyek hagymahéjszerűen ágyazódnak egymásba. Három héjat tekintve például molekulamechanikával figyelembe vehetjük a környezet szterikus és elektrosztatikus hatását, Hartree-Fock szinten leírhatjuk az aktív részt körülvevő molekularészletet, majd elektronkorrelációs számítást végezhetünk az aktív fragmensen. 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 energiatagok első argumentumában 1 jelöli a számításhoz 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_i az i monomer, E_{ij} az ij 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 perturbációszámításra[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.

Tudományos diákköri munkám során 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 Zoboki és Mayer 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 foglalom össze.

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 önmagán túlmutat, erre épül ugyanis a korrelációs módszerek jó része. Elektron-korrelációnak 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 alapállapot 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 alapállapot és egy egyszeresen gerjesztett determináns között nulla. Az első lépésben belátjuk, hogy a Brillouin-tétel következik abból, hogy az alapállapotot reprezentáló determináns minimálja a Hamilton operátor várható értékét.¹ A Brillouin-tételből egy következő lépésben egyszerűen

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

levezethetjük a Hartree-Fock-egyenleteket[25].

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

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

ahol $\hat{\mathcal{A}}$ 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:

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

Φ legyen a két determináns lineárkombinációja:

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

Nyilvánvaló, hogy Φ is determináns hullámfüggvény, ugyanis:

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

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 $E < H_{00}$, ami ellentmond annak, hogy H_{00} az egydetermináns függvényosztályon kapható legmélyebb energia.

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:

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

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

$$\langle \varphi_i | F | \varphi_{k^*} \rangle = 0 \quad (11)$$

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 hullám-függvényre:

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

A fenti egyenletben $P_{\nu\mu}$ -t egyrészecske(elsőrendű), $\Gamma_{\lambda\sigma\mu\nu}$ -t kétrészecske(másodrendű) sűrűségmátrixnak nevezzük. Latin kisbetű a molekulapálya (MO) indexet, görög kisbetű atompálya² (AO) indexet jelöl. 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:

$$\begin{aligned}P_{\nu\mu} &= \sum_i^{occ} C_{i\mu}^* C_{i\nu} \\ \Gamma_{\lambda\sigma\mu\nu} &= P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} - P_{\sigma\mu} P_{\lambda\nu}.\end{aligned}\tag{16}$$

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)-at (17)-be helyettesítve kapjuk a következő tömör kifejezést:

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

²A fejezet további részében feltételezem, hogy az atompályák ortogonálisak

3.2. A fragmensen kívül eső molekulapályák befagyasztása

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:

$$\begin{aligned} P_{\nu\mu}^{\text{active}} &= \sum_i^{\text{active}} C_{i\mu}^* C_{i\nu} \\ P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} &= P_{\nu\mu} - P_{\nu\mu}^{\text{active}}. \end{aligned} \quad (22)$$

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

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

A zárójeleket felbontva kapjuk:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left(2h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma] \right) P_{\nu\mu}^{\text{active}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{active}} P_{\nu\mu}^{\text{active}} [\mu\lambda||\nu\sigma]. \end{aligned} \quad (24)$$

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:

$$E^{\text{frozen}} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda}^{\text{frozen}} P_{\nu\mu}^{\text{frozen}} [\mu\lambda||\nu\sigma]. \quad (26)$$

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:

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

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

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

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

3.3. Lokalizált bázis kiválasztása

A (29) egyenletben az aktív Hamilton operátort molekulapályákkal írtam fel. Ehhez szükség van a molekulapályákkal számított egyelektron- és kételektron integrálokra. Eze-

ket a mennyiségeket integráltranszformációval kaphatjuk. Az egyelektron integrál transzformációja a (30) képlet alapján történik. A (30) szerinti integráltranszformációt a gyakorlatban két részletben végezzük: először az egyik index szerint, majd a második szerint transzformálunk. Ez alapján az egyelektron integráltranszformáció $n_{\text{AO}}^2 n_{\text{MO}_{frag}} + n_{\text{AO}} n_{\text{MO}_{frag}}^2$ lépésben történik, ahol n_{AO} az összes atompálya száma, $n_{\text{MO}_{frag}}$ a fragmensen lévő molekulapályák száma. A kételektron integrálok transzformációjának jóval nagyobb a számításigénye; az első változó transzformációja $n_{\text{AO}}^4 n_{\text{MO}_{frag}}$ lépésben oldható meg. A transzformációt a következő képlet írja le:

$$[\mu\nu|\lambda i] = \sum_{\sigma} C_{i\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \quad (31)$$

A számításigény csökkenthető, ha a $C_{i\sigma}$ koefficiensekből álló mátrix rövid, vagyis a molekulapályák felírhatók kevés atompálya lineárkombinációjaként.

Ezért a fragmensen való számításokhoz olyan bázist használtunk, amely szigorúan lokalizálódik a fragmensre, vagyis az MO-kat 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:

$$P_{occ} = \sum_i^{occ} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \quad (32)$$

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

$$P_X = \sum_{\mu, \nu \in X} |\chi_{\mu}\rangle (S_{XX}^{-1})_{\mu\nu} \langle\chi_{\nu}|, \quad (33)$$

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

$$\frac{\langle P_X \phi | P_X \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle \phi | P_{occ} P_X P_{occ} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = max. \quad (34)$$

A fentiekben kihasználtuk, hogy $P_{occ}\phi = \phi$ és P_X hermitikus és idempotens. A Ritz-féle variációs elv alapján a (34)-beli Rayleigh-hányadost maximáló pálya kielégíti a

$$P_{occ}P_XP_{occ}|\phi_i\rangle = \nu_i|\phi_i\rangle \quad (35)$$

sajátértékegyenletet. Mivel $P_{occ}\phi = \phi$, (35)-ből a következő kifejezést kapjuk ϕ_i -re:

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\nu_i}P_{occ}P_X|\phi_i\rangle \quad (36)$$

A (36)-ot beszorozva balról $\langle\phi_j|$ -vel, majd azonos átalakításokat végezve kapjuk, hogy a $P_X\phi_i$ vektorok ortogonálisak:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= \frac{1}{\nu_i}\langle\phi_j|P_{occ}P_X|\phi_i\rangle = \frac{1}{\nu_i}\langle\phi_j|P_X|\phi_i\rangle \\ &= \frac{1}{\nu_i}\langle\phi_j|P_X^2|\phi_i\rangle = \frac{1}{\nu_i}\langle P_X\phi_j|P_X\phi_i\rangle \end{aligned} \quad (37)$$

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

$$|\psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu_i}}P_X|\phi_i\rangle. \quad (38)$$

Behelyettesítve ψ_i definícióját (37) második tagjába, kapjuk, hogy a ϕ_i és ψ_i készletek egymással vett átfedési mátrixelemei:

$$\langle\phi_i|\psi_i\rangle = \sqrt{\nu_i}\delta_{ij}. \quad (39)$$

A fenti tulajdonságot mutató pályakészletet Löwdin nyomán párosítottak hívjuk³. Az elnevezés arra utal, hogy minden ψ_i vektorhoz pontosan egy ϕ_i vektort találunk, amellyel az átfedési integrál nem nulla. A (38)-at (36)-ba helyettesítve azt találjuk, hogy a ϕ_i pálya a ψ_i projekciója a betöltött altérbe:

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu_i}}P_{occ}|\psi_i\rangle. \quad (40)$$

A (40)-et $\langle\psi_j|$ -vel szorozva, egyszerű átalakítások után latható, hogy a ψ_i készlet is sajátértékprobléma megoldásaként kapható:

$$P_XP_{occ}P_X|\psi_i\rangle = \nu_i|\psi_i\rangle. \quad (41)$$

³A Löwdin-féle párosítási tétel szerint két altérben mindig található ilyen tulajdonságú ortonormált vektorkészlet.

Térjünk ki most arra a kérdésre hogyan állnak elő egy számítás során a szigorúan lokalizált fragmens MO-k! A fenti eljárás szerint a $P_X P_{occ} P_X$ mátrixot kell felépítenünk és diagonalizálnunk. Felhasználva P_X (33)-beli kifejezését és a betöltött altérre vetítő projektor atompályákkal felírt alakját:

$$P_{occ} = \sum_{\mu, \nu} |\chi_\mu\rangle P_{\mu\nu} \langle \chi_\nu|, \quad (42)$$

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

$$P_X P_{occ} P_X = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma}^{active} |\chi_\mu\rangle (S^{-1})_{\mu\nu} S_{\nu\alpha} P_{\alpha\beta} S_{\beta\lambda} (S^{-1})_{\lambda\sigma} \langle \chi_\sigma| \quad (43)$$

A sajátvektorokra a

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{active} d_{\mu}^i \chi_{\mu} \quad (44)$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} \sum_{\alpha, \beta} S_{\mu\alpha} P_{\alpha\beta} S_{\beta\lambda} d_{\lambda}^i &= \nu_i \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i \\ \sum_{\lambda} (SPS_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i &= \nu_i \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i. \end{aligned} \quad (45)$$

A (45) 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 indulunk ki (34)-ben! Azt találjuk, hogy képleteink P_{occ} -ot P_{virt} -re cserélve is érvényesek maradnak. Mégsem kell két sajátértékproblémát megoldanunk, ugyanis tudjuk, hogy

$$P_{occ} S + P_{virt} S = 1. \quad (46)$$

Fejezzük ki PS -t a fenti egyenletből és helyettesítsük be a (45) egyenletbe:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i - \sum_{\lambda} (SQS_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i &= \nu_i \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i \\ \sum_{\lambda} (SQS_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i &= (1 - \nu_i) \sum_{\lambda} (S_{XX})_{\mu\lambda} d_{\lambda}^i. \end{aligned} \quad (47)$$

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 az aktív fragmens és a befagyasztott molekularészlet határán centráltak, a továbbiakban „tört betöltésű” pályáknak nevezem őket. Egy konkrét számításban a mi döntésünkön múlik, hogy a tört betöltésű pályákat hogyan kezeljük. A későbbiekben látni fogjuk, hogy az eredmények érzékenyek a tört betöltésű pályák kezelésére.

3.4. CIS módszer

A dolgozatban bemutatott alkalmazásokban gerjesztési energia számításához a CIS(configuration interaction singles)[29] módszert használtam.

CIS-közelítésben a hullámfüggvényt többdetermináns alakban keressük. Az egyes determinánsok a HF-hullámfüggvényből származtathatók úgy, hogy egy elektront magasabb energiájú spinpályára rakunk:

$$|\Psi_{\text{CIS}}\rangle = C_{\text{HF}}|\text{HF}\rangle + \sum_i^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} C_{ir} \varphi_r^+ \varphi_i^- |\text{HF}\rangle. \quad (48)$$

A C koefficienseket úgy kaphatjuk meg, hogy felépítjük a Hamilton-operátor mátrixát a HF-determináns és az egyszeresen gerjesztett determinánsok bázisán és megoldjuk a kapott mátrix sajátértékproblémáját. A mátrix sajátértékei elektronikus energiaként interpretálhatók, a sajátvektorok pedig az állapotot jellemző C koefficienseket tartalmazzák.

A Brillouin-tétel szerint a HF-determináns és az egyszeresen gerjesztett determinánsok közötti mátrixelemek nullák. Ebből az következik, hogy a CIS-alapállapot hullámfüggvény megegyezik a HF-hullámfüggvénnyel, így a CIS-módszer nem is nevezhető elektronkorrelációs számítási módszernek.

A (48) egyenletben két összegzés is szerepel: egy a virtuális, egy a betöltött pályákra. A két összegzés egybeejthető, ha a spinpályákat úgy transzformáljuk, hogy a koefficiens-

mátrix „diagonális” legyen. Egy téglalapmátrixot persze nem lehet diagonalizálni, helyette szinguláris érték felbontásnak(SVD) lehet alávetni. A szinguláris érték felbontás során a mátrixot balról és jobbról is beszorozzuk egy megfelelő dimenziójú unitér mátrixszal, úgy, hogy a szorzat diagonális legyen:

$$\Lambda = U^T C V, \quad \text{ahol} \quad \Lambda_{kl} = \lambda_k \delta_{kl} \quad (49)$$

U és V unitér mátrixok, ezért

$$C \equiv U U^T C V V^T = U \Lambda V^T \quad (50)$$

Helyettesítsük be a fenti egyenlet utolsó tagját a (48) egyenletbe:

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{CIS}}\rangle &= \sum_j^{\text{occ}} \sum_s^{\text{virt}} \Lambda_{js} \left(\sum_r^{\text{virt}} V_{rs} \varphi_r^+ \right) \left(\sum_i^{\text{occ}} U_{ij} \varphi_i^- \right) |\text{HF}\rangle \\ &= \sum_j^{\text{occ}} \sum_s^{\text{virt}} \Lambda_{js} \phi_s^+ \phi_j^- |\text{HF}\rangle = \sum_i^{\min \text{occ, virt}} \lambda_i \phi_{i,v}^+ \phi_{i,o}^- |\text{HF}\rangle \end{aligned} \quad (51)$$

A fenti egyenletekben bevezettem a transzformált virtuális és betöltött pályákat:

$$\begin{aligned} \phi_s^+ &= \sum_r^{\text{virt}} V_{rs} \varphi_r^+ \\ \phi_j^- &= \sum_i^{\text{occ}} U_{ij} \varphi_i^- \end{aligned} \quad (52)$$

A transzformált pályákkal a CIS-hullámfüggvény kifejtése rövid, a sorfejtéshez többnyire betöltött számú pályára van szükség[36]. Belátható[37], hogy ezek a pályák éppen meg-egyeznek a CIS-naturális pályákkal, vagyis az ezeken a pályákon felépített elsőrendű sűrűségmátrix diagonális.

Tipikus, hogy egy gerjesztés leírható kevés CIS naturális pályapár segítségével. Ezért a CIS naturális pályák alkalmasak arra, hogy kvalitatív képet kapjunk az elektronikus átmenet jellegéről.

4. fejezet

Alkalmazás

Az elméleti bevezető után áttérek az alkalmazásokra. Az eredmények ismertetése előtt hasznos címszavakba szedve áttekinteni az FLMO-eljárás lépéseit.

1. Hartree-Fock számítás a teljes molekulára

2. Szigorúan lokalizált pályák meghatározása

A lépés során megoldjuk az SPS_{XX} mátrix sajátértékproblémáját. A mátrix sajátvektorai a lokalizált pályák koefficienseit tartalmazzák, a sajátértékek pedig betöltési számokként interpretálhatók. A sajátértékek alapján ki lehet választani a tört betöltésű pályákat. Itt rögtön egy választás előtt állunk: el kell dönteni, hogy kezeljük a tört betöltésű pályákat, vagyis melyeket tekintjük a fragmenshez tartozónak és melyeket fragmensen kívülinek. A tört betöltésű pályák kezelésére az $o(n/k)$ és $v(n/k)$ jelöléseket fogom alkalmazni. Ez úgy értelmezhető, hogy n darab betöltött vagy virtuális tört betöltésű pálya sorsáról dönthetünk és ebből k darabot rendelünk a fragmenshez. Természetesen nem mindegy, hogy melyik k darab pályát választjuk ki: betöltött esetben a k legnagyobb törtbetöltésű pályát választjuk ki, míg virtuális esetben a k darab legkisebb betöltöttségű pályát.

3. Fagyasztott sűrűségmátrix építése

A következő lépésben felépítjük a fagyasztott sűrűségmátrixot. Itt ismét választhatunk: használhatjuk a szigorúan lokalizált pályákat, vagy ezek betöltött párjait. Az

előbbi esetben a sűrűségmátrix virtuális komponenseket is tartalmaz, ugyanis a szigorúan lokalizált pályák nem fekszenek tökéletesen a betöltött ill. virtuális altérben. Azt a választást, amikor a fagyasztott sűrűségmátrix építéséhez a szigorúan lokalizált pályákat használjuk a továbbiakban $f(\psi)$ -vel jelölöm. Ekkor

$$P_{\mu\nu}^{frozen} = P_{\mu\nu} - \sum_i^{occ,X} d_{i\mu}^\psi d_{i\nu}^\psi.$$

Ha a betöltött altérben fekvő pályákból építkezünk, akkor az $f(\phi)$ jelölést fogom használni. A fagyasztott sűrűségmátrix:

$$P_{\mu\nu}^{frozen} = P_{\mu\nu} - \sum_i^{occ,X} d_{i\mu}^\phi d_{i\nu}^\phi$$

4. Lokális SCF eljárás

Mivel a szigorúan lokalizált pályák nem fekszenek tökéletesen a betöltött-virtuális altérben, ezért felmerül az a lehetőség, hogy ezeket a pályákat kanonizáljuk, vagyis elvégezzünk a fragmensen egy lokális SCF eljárást. Ez a lépés opcionális, ha elvégezzük a lokális SCF-et, ezt „LSCF”-fel, ha kihagyjuk, akkor „noLSCF”-fel fogom jelölni. Ha nem végzünk lokális SCF eljárást, akkor a Brillouin-tétel nem teljesül. Ezért a CIS mátrix építéskor ki kell számítani az alapállapotú és az egyszeresen gerjesztett determinánsok közötti mátrixelemeket is.

5. Integráltranszformáció

Az integráltranszformációt a 3. pontban választott számú szigorúan lokalizált pályával végezzük.

6. Gerjesztési energia számolása

Utolsó lépésként következik a gerjesztési energia számolás. Számos módszer között válogathatunk, a dolgozatomban CIS módszerrel számolt eredményeket mutatok be.

A következő fejezetekben számpéldákkal illusztrálom az FLMO-módszer alkalmazhatóságát. Megvizsgálom a számos, fent felsorolt választási lehetőségekkel kapott számítási eredményeket és kísérletet teszek a „legjobb módszer” kiválasztására.

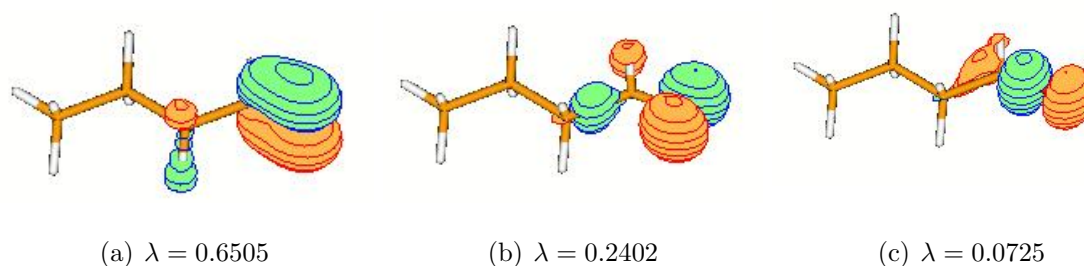
A számításokhoz a MUNGAUSS[33, 34] programcsomagot használtuk, a szükséges FORTRAN nyelvű programok nagy része elérhető volt a kutatócsoportban. Ezeket a programokat kiegészítettem, az új részeket teszteltem. A szigorúan lokalizált pályák felépítését és a lokális SCF-et végző szubrutinokat Zoboki Tamás írta.

A kiindulási geometriákat SCF-szintű optimálással kaptam. Egy kivétellel az összes számolást 6-311G** bázison végeztem. A számítások során a butanal és 4-fluor-butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztését vizsgáltam. A módszer fejlesztésének motivációját természetesen ennél érdekesebb alkalmazások adják, de a kutatás kezdeti fázisában egy ilyen kis molekula alkalmas arra, hogy a fő tendenciákat felismerjük.

4.1. A gerjesztés lokalizáltságának vizsgálata

A legalapvetőbb kérdés, ami fölmerül, hogy valóban lokalizált-e az a gerjesztés, amivel foglalkozunk.

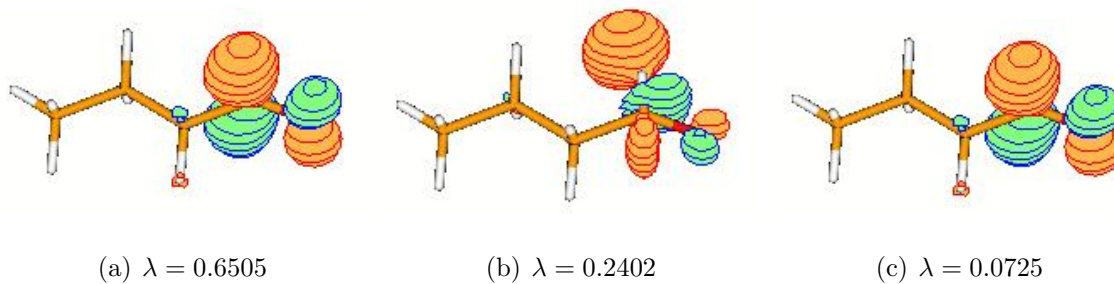
A legegyszerűbb mód ennek ellenőrzésére, ha megnézzük, hogy adott gerjesztést meghatározó néhány CIS-naturális pálya mely atomokra terjed ki. A következő néhány ábrán a butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztését leginkább meghatározó három CIS-naturális pályapár látható.



1. ábra. Betöltött CIS-naturális pályák

Mindegyik naturális pálya a butanal CHO-CH₂ fragmensén lokalizálódik. A gerjesztést a legnagyobb λ együtthatóhoz tartozó pályapár szimmetriatulajdonságai miatt nevezem $\pi \rightarrow \pi^*$ -nak.

Egy további lehetőség a lokalizáltság jellemzésére, ha mérőszámot vezetünk be. Például számszerűsíteni lehetne, hogy az elektronsűrűség megváltozása a gerjesztés során mennyire



2. ábra. Virtuális CIS-naturális pályák

lokalizált a fragmensre. Ehhez a CIS gerjesztett állapot sűrűségmátrixából indulunk ki, és kivonjuk belőle az alapállapotú sűrűségmátrixot.

$$\Delta P = P_{CIS} - P_{HF} \quad (1)$$

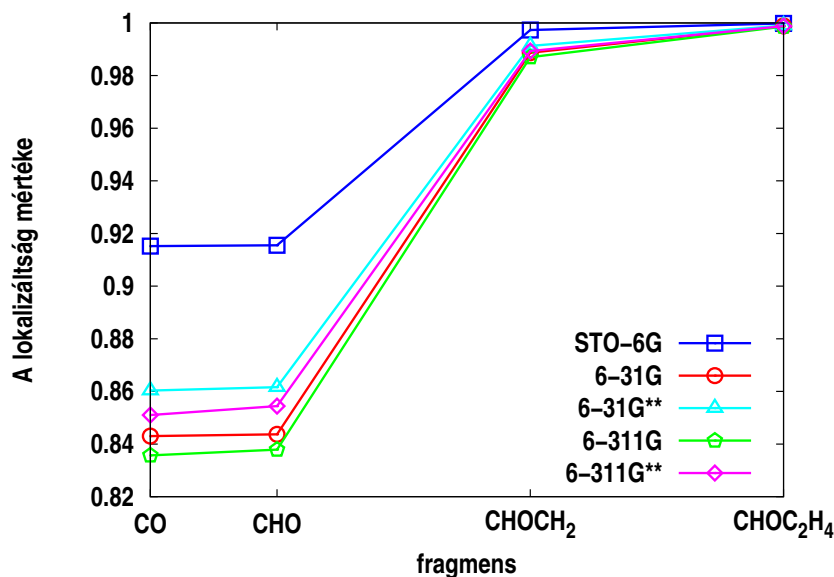
Ezután projektáljuk az aktív fragmensre a különbség sűrűségmátrixot. A projekció során a sűrűségmátrix normája csökken, olyan mértékben, amennyire a gerjesztés kiterjed a molekula befagyasztott részére. A norma számításakor a Froebenius-normát[38] választottuk. A lokalizáltság mértékére az

$$\eta = \sqrt{\frac{\text{Tr}(P_X \Delta P P_X (P_X \Delta P P_X)^\dagger)}{\text{Tr}(\Delta P \Delta P^\dagger)}} \quad (2)$$

mérőszámot kaptuk. A 3. ábra is megerősíti, hogy a butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztése a CHO-CH₂ fragmensre lokalizálódik. Érdekes megfigyelni, hogy a $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztés minimális bázison lokalizált a leginkább. A „double-zeta” jellegű bázis határozottan rontja a lokalizáltságot, a „triple-zeta” vagy polarizált bázis használata azonban lényegi változást már nem okoz a gerjesztés lokalizáltságban.

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 változik a HF-energia, ha a fragmens *SPS* sajátvektorokat lokálisan kanonizáljuk, vagyis a fragmenszen egy lokális SCF számítást végzünk. A számítási eljárást



3. ábra. A lokalizáltság mértéke butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztésére a fragmens méretének függvényében, különböző bázisokon számolva.

tekintve ez azt jelenti, hogy a fragmens *SPS* mátrix betöltött sajátvektoraival felépítjük az aktív Fock-mátrixot a fragmens atompályái bázisán. Ezt vetítjük a és befagyasztásra került tört betöltésű MO-kra merőleges térbe, majd diagonalizáljuk. A kapott betöltött MO-kkal újabb Fock-mátrixot építünk és a ciklust az önkonzisztencia eléréséig ismétljük.

1. táblázat. A lokális SCF eljárás után kapott energia és a HF energia különbsége eV-ban a butanal CHO-CH₂ fragmensére végezve a számolást

	o(1/0)v(3/0)	o(1/0)v(3/1)	o(1/0)v(3/2)	o(1/0)v(3/3)
$f(\Phi)$	0.0067	0.0047	0.0020	0.0000
$f(\Psi)$	-0.0007	-0.0028	-0.0055	-0.0074
	o(1/1)v(3/0)	o(1/1)v(3/1)	o(1/1)v(3/2)	o(1/1)v(3/3)
$f(\Phi)$	0.2783	0.2734	0.2623	-0.0112
$f(\Psi)$	-0.0489	-0.0523	-0.0623	-0.3345

Az 1. táblázatban azt láthatjuk, hogy a lokális SCF eljárás mennyire módosítja a HF-

energiát. A számításokat 6-311G** bázison végeztem a butanal CHO-CH₂ fragmensét kiválasztva. Az elvágott C-C kötéshez négy darab törtbetöltésű pálya tartozik: egy betöltött és három virtuális. A táblázat két részre osztható. A felső rész olyan eredményeket tartalmaz, amikor a betöltött tört betöltésű pálya nem tartozik a fragmenshez és a bevett virtuálisok száma nullától háromig változik. Az alsó rész eredményeit úgy kaptuk, hogy a tört betöltésű betöltött pályát a fragmenshez tartozónak vettük. Mindkét rész két sorból áll, aszerint, hogy a fagyasztott sűrűségmátrixot milyen pályákból építjük föl.

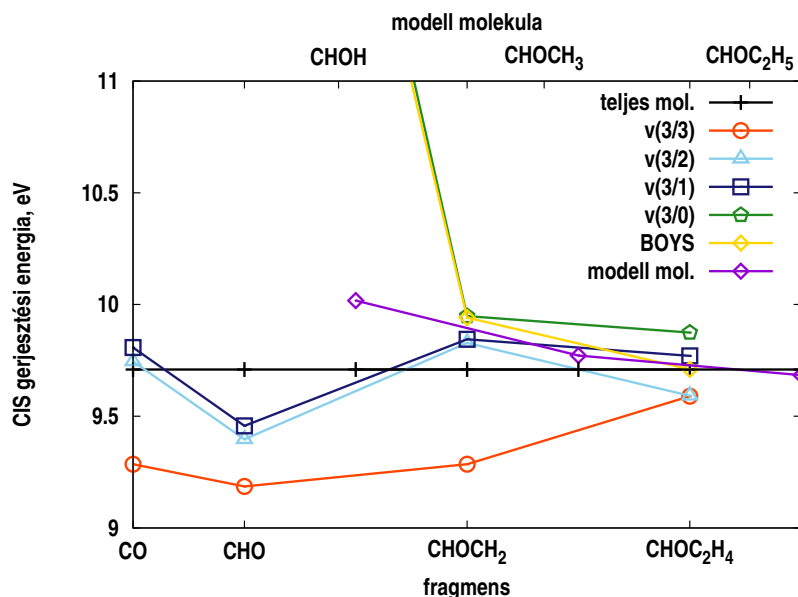
A táblázatban talán az a legfeltűnőbb, hogy tartalmaz negatív számokat, vagyis a lokális SCF eljárás az esetek egy részében mélyíti a HF-energiát, aminek pedig minimálisnak kell lennie. Az ellentmondás könnyen feloldható, ha meggondoljuk, hogy a Fock-mátrix felépítéséhez használt sűrűségmátrix szennyezett: virtuális komponenseket is tartalmaz.

Szembeötlő még, hogy a táblázat alsó része két nagyságrenddel nagyobb számokat tartalmaz, mint a felső. Ez azt jelenti, hogy nagy hibát okozunk akkor ha a tört betöltésű tört betöltésű pályát betöltöttnek vesszük. Ez összhangban van azzal a problémával, amit a tört betöltésű betöltött MO-k fragmenshez rendelésekor tapasztaltam. Ezt a következő fejezetben részletezem. A táblázatbeli értékek balról jobbra csökkennek, vagyis egyre több virtuális pálya bevétele egyre mélyíti a lokális SCF-fel kapott energiát.

4.3. A tört betöltésű pályák kezelése

Ebben a fejezetben azt szeretném megmutatni, hogy a számítási eredmények mennyire érzékenyek a tört betöltésű pályák kezelésére. Végeztem olyan számításokat, amikor a tört betöltésű betöltött pályát (az elvágott kötet) a fragmenshez tartozónak vettem ill azon kívül esőnek kezeltem. Az előbbi esetben annyira rossz eredményeket kaptam, hogy a $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztést nem is sikerült azonosítanom a naturális pályák alapján.

A 4. ábrán olyan számolások eredményei láthatók, melyek során a tört betöltésű kötet kihagytam a fragmensről és a bevett tört betöltésű virtuális pályák számát változtattam. Minden fragmens esetén három olyan tört betöltésű virtuális pálya van, amely felől dönteni kell. A számolások során a fagyasztott sűrűségmátrixot betöltött térbe eső pályákból építettem és használtam lokális SCF eljárást. A számítási eredményeket a teljes molekulára



4. ábra. A butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiája a fragmens méretének függvényében. Bázis: 6-311G**, LSCF, $f(\phi)$. Az alsó x-tengelyen az FLMO-ban kiválasztott fragmens szerepel, a felső x-tengelyen pedig a modell molekula.

számolt CIS gerjesztési energiával és modell molekulákra kapott gerjesztési energiákkal vettem össze. A modell molekulákat úgy származtathatjuk, hogy elvágunk egy kötést és azt egy hidrogén atommal helyettesítjük. Ennek megfelelően az ábrának két x-tengelye is van. Az alsón az FLMO-számítás során használt fragmens, a felsőn a modell molekula van feltüntetve. A fekete vonal jelzi a teljes molekulára számított CIS-energiát, a lila görbe pedig a modell molekulákra számított értékeket köti össze. Az összehasonlítás kedvéért olyan számításokat is végeztem, amelyben a szigorúan lokalizált pályák helyett a jól ismert Boys-lokalizált?? pályákat használtam.

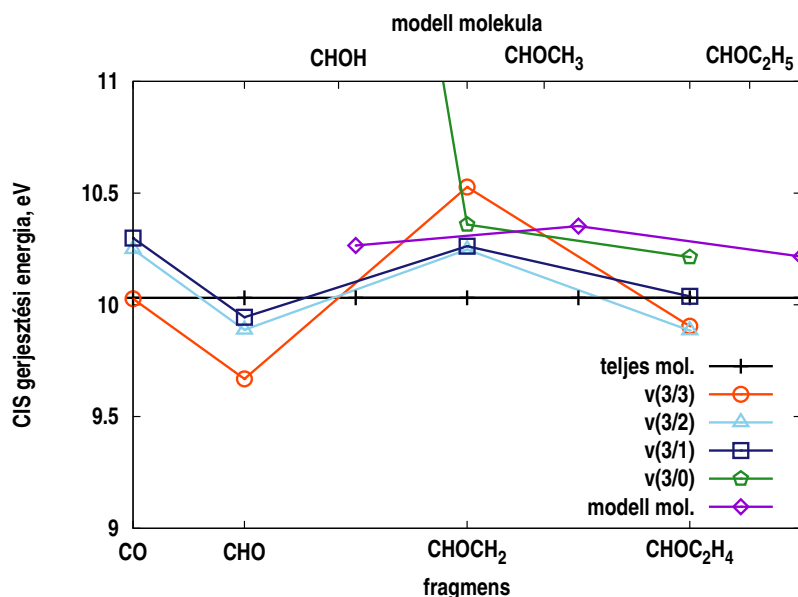
A Boys-számolásnál és abban az esetben, amikor az összes tört betöltésű virtuális befagyasztottam borzasztóan rossz eredményeket kaptam kis fragmens választása mellett. Viszont az értékek a fragmens növelésével konvergálnak a teljes molekulára számított CIS-gerjesztési energiához. Ebből arra lehet következtetni, hogy kis fragmensek esetén olyan virtuális pályá(ka)t hagytam ki, amelyek részt vesznek a $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztésben.

Szintén nem túl jó választás, ha az összes tört betöltésű virtuális pályát bevesszük a

fragmentsre, ekkor túl nagy hibát követünk el azzal, hogy tört betöltéseket nullázunk le.

A legjobbnak a középút tűnik, amikor egy vagy két virtuális pályát veszünk be. Ebben az esetben összemérhető eredményeket kapunk a modell molekulás számításokkal, de meglepő, hogy nem sikerül egyértelműen jobb eredményeket produkálni.

Kémiaailag nem indokolt, hogy a butanal esetén a tört betöltésű kötést kihagyjuk a fragmentsről, ugyanis az oxocsoport elektronszívó, míg a szénlánc elektronküldő. Ezért számításokat végeztem 4-fluor-butanalra is, abban a reményben, hogy így a modellmolekulára számítottaknál jobb eredményeket kapok. Az eredmények az 5. ábrán láthatók. A jelölések ugyanazok, mint a 4. ábra esetén. A görbék lefutása is hasonló. Az egyetlen



5. ábra. A 4-fluor-butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiája a fragments méretének függvényében. A számítás jellemzői: bázis: 6-311G**, LSCF, $f(\phi)$

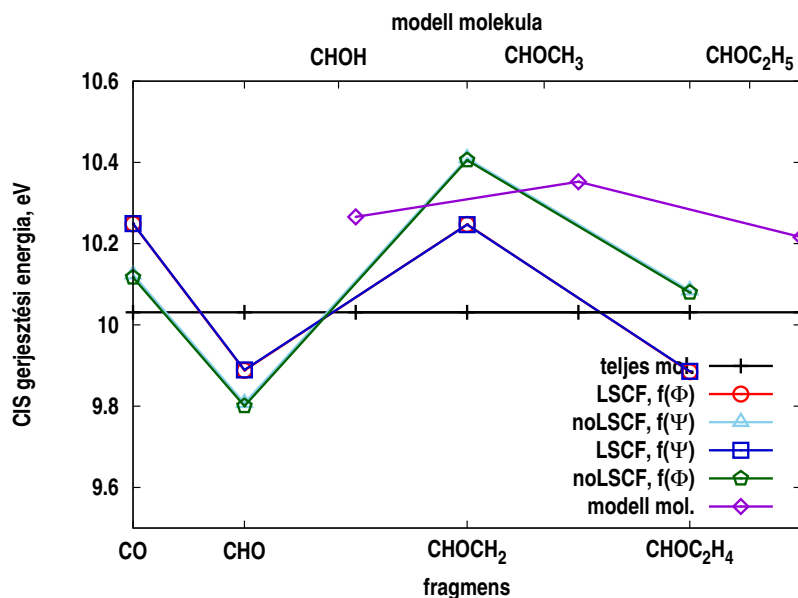
lényeges különbség, hogy a világoskék és sötétkék görbék a modellmolekulás számításához tartozó lila görbe alatt futnak, határozottan közelebb esnek a teljes molekulára számolt CIS-energiához.

A tört betöltésű pályák kezelésére vonatkozó eredmények alapján le lehet vonni azt a következtetést, hogy az FLMO-módszer eredményessége lokalizált gerjesztés energiájának számítására nagyban múlik ezen pályák kezelésének módján. Egyelőre nem találtunk olyan

elvet, ami alapján meg lehet mondani, hány virtuális pályát érdemes az aktív részhez sorolni. Ezt minden molekula esetén külön meg kell határozni, ezért az FLMO módszer még nem használható „fekete doboz”-ként.

4.4. Az eredményeket befolyásoló további paraméterek

Ebben a fejezetben összevetem kétféleképpen felépített fagyasztott sűrűségmátrixszal kapott eredményeket, valamint a lokális SCF-fel és anélkül kapottakat. Olyan számítási eredményeket mutatok be, amelyek során a három tört betöltésű virtuális pályából kettőt vettem a fragmenshez tartozónak, mert a korábbiak alapján ez tűnik a legelőnyösebbnek. A 4-fluor-butanalra kapott eredményeket a 3. ábra tartalmazza. Ezen az ábrán is feltüntettem a teljes molekulára számított gerjesztési energiát és a modell molekulára számítottakat. A legfeltűnőbb az ábrán az, hogy mennyire áttekinthető. Ez annak köszönhető,



6. ábra. A 4-fluor-butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiája a fragmens méretének függvényében. A számítás jellemzői: bázis: 6-311G**, $v(3/2)$

hogy két-két görbe szinte egybeesik. A gerjesztési energiák szempontjából alig számít,

hogyan a fagyasztott sűrűségmátrixot a szigorúan lokalizált pályákból, vagy ezek betöltött párjaiból építjük. Az, hogy elvégezzük-e a lokális SCF eljárást vagy sem, lényeges eltérést okoz, de nehéz megítélni, hogy melyik módszer a jobb. A CHO és CHO-CH₂ fragmensek esetén lokális SCF-fel kapunk jobb eredményeket, míg a CO és CHO-CH₂-CH₂ fragmens esetén lokális SCF nélkül.

5. fejezet

Összefoglalás

Dolgozatomban az FLMO módszer alkalmazhatóságát vizsgáltam gerjesztési energia számítására. Az FLMO módszert olyan esetekben érdemes használni, amikor a vizsgált jelenség a molekula kis részletre lokalizált. Az eljárás alapgondolata, hogy az egész molekulára Hartree-Fock szintű 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 ezt 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 rövid irodalmi áttekintés után levezettem az FLMO számításához szükséges egyenleteket és tárgyaltam a lokális elektrongerjesztés számításához használt CIS módszert.

A dolgozat második felében az FLMO-módszer alkalmazását mutattam be a butanal és a 4-fluor-butanal $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztésére. Vizsgáltam, a tört betöltésű pályák kezelésének hatását az eredményekre. Nem kaptam értékelhető eredményeket, ha a tört betöltésű betöltött pályát a fragmenshez rendeltem. Úgy találtam, hogy – különösen kis fragmens esetén – szükség lehet néhány virtuális tört betöltésű pálya fragmensbe vételére. Összehasonlítottam a lokális SCF-eljárással és az anélkül kapott eredményeket. A bemutatott példák alapján nehéz leszűrni, hogy melyiket érdemes használni. A gerjesztési energiá-

kat érdeemben nem befolyásolja, hogy a fagyasztott sűrűségmátrixot a szigorúan lokalizált pályákból vagy betöltött párjaikból építjük.

Terveink között szerepel, hogy jobb elektronkorrelációs módszerekkel(pl EOM-CCSD) számítsunk gerjesztési energiát, valamint, hogy érdekesebb rendszerekre is végezzünk számításokat. Szeretnénk UV-látható spektrumot is számolni, ehhez az eddig vizsgált gerjesztési energiák mellett az egyes gerjesztések intenzitására is szükség lenne. Rendkívül érdekes alkalmazást jelent a szubsztituensek hatására empirikusan megállapított Woodward-Fieser szabályok[1] elméleti számítása.

6. 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 antikommutátor 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 részecskeszámtól. A Hamilton-operátor másodkvantált alakja:

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

A kvantumkémiaiban gyakran előfordul, hogy a 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 hasonló szabályok vonatkoznak, mint a vákuum állapotra. Lényeges különbség, hogy a Fermi vákuumból el lehet tüntetni elektront, ha a megfelelő spinpálya betöltött. Példaképp számoljuk ki az (5) kételektron operátor várható értékét a HF-hullámfüggvénnyel!

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

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. Köhalmi, 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.