

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

KÁNNÁR DÁNIEL

**Szingulett elektrongerjesztett
állapotok elméleti vizsgálata a
Coupled-Cluster módszer
alkalmazásával**

Témavezető:

Prof. Dr. Szalay Péter, egyetemi tanár
ELTE TTK, Elméleti Kémiai Laboratórium



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2014 ——

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	3
3. Célkitűzés	7
4. Alkalmazott módszerek	8
4.1. Ab initio módszerek	8
4.2. Báziskészlet	8
4.3. A Coupled-Cluster módszer	9
4.3.1. Az EOM formalizmus	11
4.3.2. Az LR formalizmus	12
4.4. A gerjesztett állapotok jellemzése	14
4.5. Alkalmazott programcsomagok	14
5. Eredmények	15
5.1. A CC3-LR módszer teljesítőképessége	15
5.2. Báziskészlet hatása	16
5.3. A kétszeres gerjesztésű módszerek	19
5.3.1. Szingulett gerjesztési energiák	19
5.3.2. Oszcillátorerősség	21
5.4. Nukleobázisok gerjesztett állapotai	26
6. Összefoglalás	34
A. Függelék	36
Irodalomjegyzék	44

1. fejezet

Bevezetés

A gerjesztett állapotok észlelése már a hétköznapi életünk során megkezdődik, amikor reggelente elhúzzuk a sötétítő függönyt a szoba ablakán, ezzel fénnel elárasztva közvetlen környezetünket. A Napból érkező elektromágneses sugárzás intenzitásának maximuma a látható tartományba esik, hullámhossza nagyjából 550 nm. Nem véletlen tehát, hogy számunkra a látást biztosító érzékszerv, a szemünk is ebben a tartományban (400-800 nm) a legérzékenyebb, hiszen környezetünk érzékelésében alapvető jelentőséggel bír a különböző felületek által elnyelt, kibocsátott és visszavert (szórt) sugárzás feldolgozása. A látható fény abszorpciója és emissziója az egyes elektronállapotok közötti átmenetekkel valósul meg, ahol az abszorbeált vagy emittált foton energiája az állapotok energiakülönbségével egyezik meg. Azonban a szemünk által nyújtott információ határait kíváncsiságunk hamar túlszárnyalta, gondoljunk csak Galilei távcsövére, vagy Newton prizmakísérletére.

A különböző optikai eszközök alkalmazása egyenes útként vezetett az elektronállapotok közvetlen vizsgálatát lehetővé tevő spektroszkópiai módszerek kifejlesztéséhez. A XIX. században sorra követték egymást a felfedezések az észlelt abszorpciós és emissziós folyamatok leírása során. A század végére már a hidrogén atom színeképvonalait is sikerült azonosítani, a vonalak hullámhosszának összefüggésére képletet megadni. A felhalmozódott ismeretanyagra támaszkodva Max Planck munkásságával megkezdődött a kvantumelmélet kezdeti korszaka. A kvantumelmélet alkalmazásával kidolgozott elméleti kémiai módszerek fejlődésével és alkalmazási területeinek kiterjesztésével mára elengedhetetlen eszközzé vált a kísérletek számításokkal történő kiegészítése a molekuláris szintű folyamatok megfelelő értelmezése érdekében. A molekulák alap elektronállapotainak leírására kidolgozott módszereket továbbfejlesztve az elektrongerjesztett állapotok leírására is lehetőség nyílik, kiegészítve a különböző spektroszkópiai módszereket. A gerjesztett állapotok leírása lényegesen bonyolultabb, mint az alapállapotoké, ezért szükséges a kvantumkémiai módszerek megbízhatóságát ellenőrizni, hiszen ezek számos közelítéssel élnek, az átmenetek leírása egy-egy modell keretein belül történik.

Az egyik kínálkozó lehetőség a módszer által szolgáltatott eredmények összehasonlítása pontos spektroszkópiai adatokkal. Ekkor azonban figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a számított és a mért adatok közötti eltérés az alkalmazott modellben rejlő összes közelítés együttes hibájából ered. Másik kínálkozó lehetőség, hogy az adott közelítő módszer eredményeit egy magasabb elméleti szintet képviselő, ebből kifolyólag megbízhatóbb eredményeket szolgáltató módszerrel hasonlíttjuk össze. Ezáltal az adott modell keretein belül működő alacsonyabb szintű közelítő módszerek megbízhatóságát és azok korlátait tisztán láthatjuk. Ez rendkívüli jelentőséggel bír, hiszen egyre nagyobb és nagyobb kémiai rendszereken lejátszódó folyamatokat szeretnénk minél pontosabban leírni elérhető számítási erőforrás mellett.

2. fejezet

Irodalmi áttekintés

A molekulák alapállapotának leírására, geometriák és különböző tulajdonságok vizsgálata során manapság meglehetősen nagy számú kvantumkémiai módszer áll rendelkezésünkre, melyek rutinszerűen alkalmazhatók. A hullámfüggvény elméleten alapuló *ab initio*, azaz csak tisztán elméleti megfontolásokat felhasználó módszerek közül a legalapvetőbb az ún. Hartree-Fock módszer [1, 2], melynek pontossága, a számítási igény növekedése árán, tovább növelhető különböző elektronkorrelációs módszerek alkalmazásával (pl. MP2, CCSD(T)). A sűrűségfukcionál elméleten alapuló ún. DFT (Density Functional Theory) módszer [3] az elektronsűrűségeen keresztül képes figyelembe venni az elektronkorrelációt, ezáltal pontosabb adatokat szolgáltat a Hartree-Fock módszernél, azonban a számítási igénye nagyjából azonos. A DFT módszer említett előnyös tulajdonságainak köszönhető, hogy mára széles körben elterjedt és az egyik leggyakrabban alkalmazott módszerré vált a molekulák alapállapotainak leírása során.

Elektrongerjesztésről akkor beszélünk, amikor a molekulában egy betöltött elektronpályán található (többnyire vegyérték) elektron egy magasabb energiájú betöltetlen elektronpályára helyeződik át. A vegyértékhéjra történő gerjesztés során az elektronátmenet valamely betöltött kötő vagy nemkötő pályáról egy lazító pályára történik. Az egyes átmenetek jelölése a kötéstípus alapján történik, amelyről az átmenet megvalósult (pl. σ - és π -kötés). A nemkötő pályáról történő átmenetet n betűvel jelöljük. A gerjesztett állapothoz tartozó lazító pályát a pálya típusú alapján jelöljük, *-gal ellátva (pl. π^* pálya). A molekulák gerjesztett állapotai között is megjelennek az atomokra jellemző szerkezetű elektronpályák, melyeket Rydberg-állapotoknak nevezünk. A Rydberg-állapotok esetén tehát az elektrongerjesztés az atommagtól távol levő, nagy főkvantumszámú hidrogénatom-szerű pályára történik. A Rydberg típusú gerjesztett állapotok jelölése az R betűvel történik.

Az elektrongerjesztett állapotok leírására lehetőségünk van az alapállapotoknál alkalmazott módszerek kiterjesztésével. A sűrűségfukcionál elmélet keretein belül a gerjesztett állapotok leírására az ún. időfüggő DFT (Time Dependent DFT, TDDFT) módszer alkalmazható [4], mely magában hordozza a DFT módszer alapállapotoknál megismert előnyös tulajdonságait, kis számítási igénye miatt a számítástechnika fejlődésével egyre nagyobb és nagyobb molekulákra vált alkalmazhatóvá [5].

Alacsony erőforrás igénye mellett a TDDFT módszer által szolgáltatott adatok kellően pontosak, a gerjesztési energiák értékei alig 0,5 eV mértékben térnek el a kísérleti eredményektől a legtöbb esetben. Ugyanakkor a DFT, és így a TDDFT módszer is közelítő kicserélődési funkcionált alkalmaz, mely számos problémát okoz a gerjesztett állapotok vizsgálata során. Az egzakt kicserélődési funkcionál ismerete hiányában a TDDFT módszer nem képes például a Rydberg állapotok kezelésére [5, 6], a kétszeresen gerjesztett [7, 8],

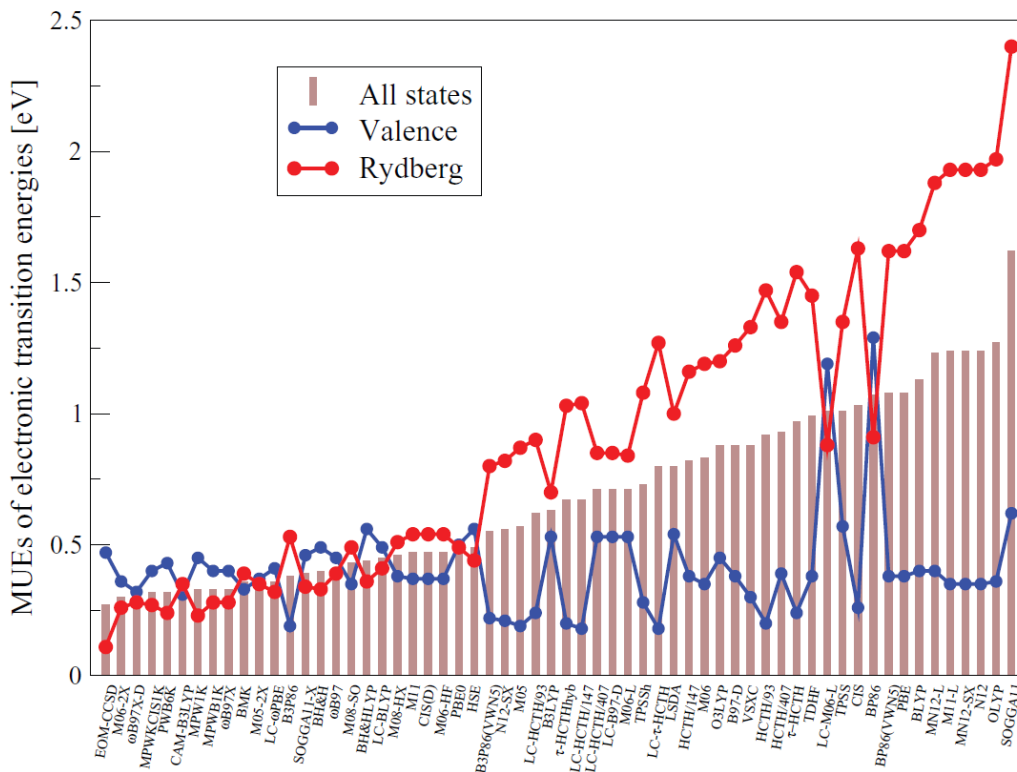
illetve töltésátmeneti állapotok [9, 10] megfelelő leírására, valamint jelentős hibát mutat a kiterjedt π -rendszerek vizsgálata során [11, 12]. Sok esetben a hibát a TDDFT számításokhoz megválasztott funkcionál eredményezi, hiszen az egyes funkcionálsaládok más és más kémiai problémákra lettek kifejlesztve. A számításokhoz választott funkcionál és maga a TDDFT módszer megbízhatóságát szükséges kísérleti vagy magasabb szintű *ab initio* módszerek eredményei alapján meghatározni.

A gerjesztett állapotok vizsgálatának irodalmából jól ismert Walter Thiel csoportjának munkássága [13, 14, 15, 16, 17, 18], melyben különböző magas elméleti szintet képviselő *ab initio* és DFT módszerek megbízhatóságát és teljesítőképességét részletesen elemezték, ezzel felállítva az elméleti szinten elérhető legjobb becslést a különböző funkciós csoportokat tartalmazó 28 zárt héjú szerves molekula közel 150 gerjesztett állapotára. Vizsgálataik során a TDDFT módszer (három különböző funkcionál esetén: BP86, B3LYP, BHLYP), valamint a DFT alapú multireferencia konfigurációs kölcsönhatás (DFT/MRCI [19]) módszer teljesítőképességét ellenőrizték a magas szintű teljes aktív teret alkalmazó perturbációs módszer (CASPT2) és az ún. csatolt klaszter (Coupled Cluster, CC) szintű CC3 módszer eredményeivel összevetve. Eredményeikből megállapítható, hogy a vizsgált DFT módszerek közül a kevésbé elterjedt DFT/MRCI nyújtja a legjobb teljesítményt a referenciául választott módszerekhez képest, mind szingulett és triplett állapotok, mind pedig az elsőrendű tulajdonságok esetén, valamint ez a módszer kísérleti eredményeket is remekül reprodukálja [20], az eltérés mindössze 0,1-0,2 eV nagyságú. A funkcionálok közül a B3LYP funkcionál valamivel rosszabb teljesítményt mutat, mint a DFT/MRCI módszer, míg a másik két funkcionál közül a BHLYP jelentősebben alul, illetve a BP86 túlbecsüli a gerjesztési energia értékeket.

Az egyes funkcionálsaládok teljesítményéről átfogóbb képet ad Laurent összefoglalója munkája [21], mely alapján megállapítható, hogy a globális hibrid funkcionálok (pl. B3LYP, PBE0 és M06) szolgáltatják DFT szinten a legjobb eredményt, a hiba nagysága mindössze 0,25 eV körül alakul (2.1 ábra). Azonban ezen funkcionálok hibája is sokkal jelentősebbé válik töltésátmeneti és Rydberg állapotok leírásakor. Az ilyen típusú átmenetek megfelelő kezelésére az ún. hatótávolság szeparált hibridfunkcionálok (pl. CAM-B3LYP és ω B97X-D), valamint a Hartree-Fock kicserélődési tagot legalább 50 %-ban tartalmazó globális hibrid funkcionálok (pl. M06-2X) a legalkalmasabbak. A kétszeresen gerjesztett állapotok leírása során jelentkező hiba csökkenthető a kétszeres hibrid funkcionálok (pl. B2GPLYP) alkalmazásával.

Ezen állapotok megfelelő kezelése érdekében magasabb szintű *ab initio* módszerek alkalmazhatók. A multikonfigurációs CASSCF és CASPT2 módszerek [24, 25, 26] által leírt hullámfüggvény elegendően jó tulajdonsággal rendelkezik ahhoz, hogy az említett problémákat orvosolni tudja. Azonban ezen módszerek használata kellő gyakorlatot igényel, hiszen az paraméterek megfelelő megadása nélkül (például az aktív tér alkalmas megválasztása hiányában) a kapott eredmény jelentősen módosulhat, eltérhet a tényleges megoldástól.

A multireferencia módszerek mellett az utóbbi időben egyre inkább a figyelem középpontjába került a hierarchikus felépítésének köszönhetően a Coupled-Cluster módszer, amelyben a magasabb gerjesztésű tagok figyelembe vételével az egzakt megoldást közelítve egyre pontosabb eredmény érhető el. A módszer ugyanakkor a Hartree-Fock és DFT típusú számításoknál sokkal költségesebb, ami akadályt állít a széles körű alkalmazhatóság elé. A számítási igény csökkentése érdekében különböző közelítő CC módszereket dolgoztak ki, a magasabb gerjesztésű tagok elhagyásával, illetve azok perturbációs módon történő közelítésével. A gerjesztett állapotok leírására alapvetően két különböző formalizmus ter-



2.1. ábra. A Truhlar és munkatársai [22] által alkalmazott DFT funkcionálok és *ab initio* módszerek által szolgáltatott gerjesztési energia (eV) átlagos hibája 30 vegyérték és 39 Rydberg állapot esetén, kísérleti adatokra vonatkoztatva [23].

jedt el, a lineáris válasz (Linear Response, LR) és az ún. „Equation of Motion” (EOM) módszerek, melyek keretében kidolgozott közelítő módszerek is eltérnek egymástól.

Thiel és munkatársai, a már említett munka keretében [13, 14, 15, 16, 17, 18] az LR formalizmusban kidolgozott kétszeres és háromszoros gerjesztésű tagokat tartalmazó iteratív (CC2, CCSD, CC3) [14] és nem-iteratív (CCSDR(3)) [15] CC módszerek teljesítőképességét vizsgálták a multikonfigurációs CASPT2 módszer adataival összevetve. Eredményeik alapján megállapítható, hogy a háromszoros gerjesztést tartalmazó CC3 módszer jó egyezést mutat a CASPT2 módszerrel, így ez a két módszer választható referenciául az alacsonyabb elméleti szintű módszerek teljesítményének vizsgálatakor. A kétszeres gerjesztést tartalmazó módszerek közül a szingulett állapotok esetén meglepő módon a CC2 módszer jobbnak bizonyul a CCSD-nél, az előbbi átlagos abszolút eltérése a CC3 értékektől 0,04 eV, míg a CASPT2 értékektől 0,17 eV nagyságú. A CCSD átlagos abszolút hibája jelentősebb, 0,16 a CC3, míg 0,36 eV a CASPT2 eredményekhez viszonyítva, valamint a legtöbb állapot esetén a CC3 és CASPT2 értékeket túlbecsüli a módszer.

A triplett állapotok esetén ugyanakkor a CCSD átlagos abszolút eltérése mindössze 0,08 eV nagyságú, míg a CC2 módszeré jelentősebb, 0,18 eV mértékű eltérést mutat a CASPT2 eredményekhez képest. Az oszcillátorerősség értékek esetén pontos megállapítás nem tehető az alkalmazott kétszeres gerjesztésű CC módszerek (CC2 és CCSD) teljesítőképességére, hiszen az irodalmi CASPT2 értékek között is jelentős eltérés figyelhető meg, illetve a CC3 szintű oszcillátorerősség értékek nem kerültek meghatározásra. Azonban ezen kétszeres gerjesztést tartalmazó CC2 és CCSD módszerek között jó egyezés figyelhető meg [14]. A háromszoros gerjesztésű tagokat nem-iteratív módon közelítő CCSDR(3) és a CC3 módszerek által szolgáltatott eredmények között nagyon kis eltérések

figyelhetőek meg, mind az abszolút átlagos eltérés, mind a szórás értéke közel nulla [15]. A számítási időben azonban jelentős mértékű, közel ötvenszeres csökkenés tapasztalható a CCSDR(3) módszer esetén.

Az számítások során alkalmazott báziskészlet méretét növelve a CC2, a CCSDR(3) és a CC3 módszerek esetén megfigyelhető, hogy a szingulett gerjesztési energiák értéke közel 0,2 eV mértékben csökken [17]. A nagyobb bázis alkalmazásával megfigyelhető továbbá, hogy a CC2 és CCSDR(3) módszerek abszolút átlagos eltérése, szórása és maximális hibája egyaránt mérséklődik a CC3 értékekhez viszonyítva. Triplet állapotok esetén a CC2 módszer gerjesztési energia értékei szisztematikus 0,08 eV mértékben csökkennek, míg az elsőrendű tulajdonságok, az oszcillátorerősség és a dipólusmomentum esetén jelentősebb eltérés adódik az eltérő báziskészletek alkalmazásával, a számított értékeket nagymértékű szórás terheli. A CASPT2 szingulett és triplet gerjesztési energiákra kisebb hatással van a báziskészlet változtatása [16], az energia értékek mindössze 0,1 eV értékkel csökkennek. Az elsőrendű tulajdonságok esetén azonban ez esetben sem látható trend, az értékek szórása jelentős.

Témavezetőm és munkatársai az utóbbi időben az EOM formalizmusban kidolgozott háromszoros gerjesztésű tagokat nem-iteratív módon közelítő EOM-CCSD(T) és EOM-CCSD($\tilde{T}$) módszerek teljesítőképességét vizsgálták a Thiel által tanulmányozott molekulák gerjesztett állapotai esetén [27]. Referenciául a háromszoros gerjesztésű tagokat tartalmazó iteratív EOM-CCSDT-3 módszert [28] választották, valamint a kapott eredményeket a Linear Response formalizmusban kidolgozott analóg módszerekkel is összevetették. A kapott eredmények alapján elmondható, hogy az EOM-CCSD($\tilde{T}$) módszer 0,18 eV átlagos abszolút eltérést mutatva túlbecsüli az EOM-CCSDT-3 értékeket, míg az EOM-CCSD(T) módszer alig 0,06 eV abszolút átlagos eltérést szolgáltat. Az analóg LR-CC módszerekkel összehasonlítva az CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) módszerek között 0,08 eV, a CC3 és EOM-CCSDT-3 módszerek között 0,05 eV, míg a CCSDR(3) és EOM-CCSDT-3 módszerek között mindössze 0,03 eV átlagos abszolút eltérés figyelhető meg.

A nukleobázisok vizsgálata során [29, 30, 31, 32] az iteratív háromszoros gerjesztésű módszerekkel (CC3 és EOM-CCSDT-3) szemben megállapították, hogy a nem-iteratív EOM-CCSD(T) módszer kellően jó gerjesztési energia értékeket szolgáltat, valamint a CCSD módszer is mindössze csak 0,1 eV értékkel ad nagyobb gerjesztési energiát a CC3 eredményeknél. Hasonlóan jól működik a CC2 módszer a $\pi - \pi^*$ típusú átmenetek esetén, azonban a módszer által leírt $n - \pi^*$ és Rydberg átmenetek gerjesztési energiaértékeinél jelentős hiba figyelhető meg. Ezáltal a CC2 módszer kevésbé tűnik megbízhatónak a nukleobázisok gerjesztett állapotainak tárgyalására, mint ahogy azt Thiel és munkatársai korábban javasolták [14, 15].

3. fejezet

Célkitűzés

Az irodalomban található adatok alapján a CC2 módszer megbízhatóbb gerjesztési energiát szolgáltat a CCSD módszernél a Thiel és munkatársai által vizsgált molekulák szingulett gerjesztett állapotai esetén. Ugyanakkor a nukleobázisok $n - \pi^*$ típusú átmeneteinél probléma merül fel, a CC2 módszer jelentősen alulbecsli ezen állapotok gerjesztési energiaértékét, míg a CCSD és EOM-CCSD(T) módszerek megbízhatóbb adatokat szolgáltatnak.

1. Ezen ellentmondások tisztázása érdekében munkánk során célul tűztük ki a Thiel által tanulmányozott átmenetek kiterjesztését CC3 szinten a nukleobázisok szingulett gerjesztett állapotaira is, ezáltal újra megvizsgálva a kétszeres gerjesztést tartalmazó CC2 és CCSD módszerek teljesítőképességét.
2. Minthogy az irodalomban nem található magas elméleti szinten kiszámított adat a szingulett átmenetekhez tartozó oszcillátorerősség értékekre, melyekhez képest az alacsonyabb szintű módszerek megbízhatósága meghatározható, kutatásunk másik céljául tűztük ki a CC3 szintű oszcillátorerősség értékek meghatározását a Thiel által vizsgált valamennyi szingulett átmenetre.
3. Továbbá a kétszeres gerjesztést tartalmazó CC2 és CCSD módszerek oszcillátorerősség értékei megbízhatóságának pontos meghatározása, valamint az LR és EOM formalizmus által szolgáltatott értékek közötti eltérések figyelembe vétele is a kutatás fő célját képezte.

Mindezek alapján azt reméltük, hogy az új és drága számításokkal kiegészített vizsgálatok alapján pontosabb képet kaphatunk az említett módszerek teljesítőképességére vonatkozóan.

4. fejezet

Alkalmazott módszerek

4.1. Ab initio módszerek

A vizsgálatok során alkalmazott kvantumkémiai módszerek alapját az időfüggetlen, nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldása adja. Az egzakt megoldás analitikus formában a legtöbb esetben nem adható meg, ezért különböző közelítések bevezetése vált szükségessé. Az egyik legjelentősebb a Born-Oppenheimer közelítés [33], mely a rendszert leíró hullámfüggvényt szétbontja az elektronok és a magok koordinátáit tartalmazó hullámfüggvények szorzatára. Ez ad lehetőséget arra, hogy a kémikus szemlélethez oly közel álló potenciális energia felületről beszélhessünk.

Az elektronszerkezet leírására alkalmas legalapvetőbb *ab initio* módszer az ún. Hartree-Fock (HF) módszer [1, 2], mely a hullámfüggvényt a betöltött molekulapályákból álló Slater determinánssal közelíti. Az egyes pályák az iteratív SCF (Self-Consistent Field) módszer segítségével kerülnek meghatározásra. A módszer az elektronkorrelációt még nem veszi figyelembe, átlagolt potenciált alkalmaz az elektronok közötti kölcsönhatások leírására. Elektronkorreláció hiányában a HF módszer felmondja a szolgáltatást kötédisszociáció, gyenge és hosszú kötések, valamint gerjesztett állapotok leírása esetén. A módszer keretein túlléphetünk az elektronkorreláció figyelembe vételével, például a multikonfigurációs HF módszerrel (Multi Configuration SCF, MCSCF) [34].

Az elektronkorreláció figyelembevételére különböző poszt-Hartree-Fock módszerek születtek: a többtest perturbációs számítás, a Møller-Plesset perturbációs módszer [35], valamint a hullámfüggvényt gerjesztett Slater determinánsok lineárkombinációjaként felépítő korrelációs módszerek: a konfigurációs kölcsönhatás (Configuration Interaction, CI) [36] és az ún. csatolt klaszter (Coupled-Cluster, CC) módszer [37].

4.2. Báziskészlet

A molekulapályák leírására általában olyan bázisfüggvényeket használunk, melyeket atomokon centrált Gauss-függvények lineárkombinációjaként állítunk elő. Az így felhasznált függvények képezik a báziskészletet. A kiválasztott függvények kontrakciójával kétszeres, háromszoros, négyszeres zéta minőségű ún. hasított vegyérték báziskészletet (split valence basis) hozhatunk létre. Ily módon, a függvények számának növekedésével a báziskészlet egyre jobb leírását adja a molekulapályáknak.

Az ún. Karlsruhe báziskészletek [38, 39] esetén a DZV és TZV jelöléseket a kétszeres, illetve a háromszoros zéta típusú hasított vegyérték báziskészletek jelölésére alkalmazzák,

míg a TZVP (Triple Zeta Valence Polarization) bázis esetén a P betű pedig a polarizációs függvényekre utal.

A Dunning-féle korreláció-konzisztens báziskészletet [40] gyakran alkalmazzák különböző elektronkorrelációs (poszt-HF) módszerekkel együtt. A báziskészlet általános jelölésére a cc-pVNZ (correlation-consistent polarization Valence N -Zeta; $N = \text{D, T, Q, 5, 6, ...}$ {D = Double, T = Triple, Q = Quadruple, stb.}) rövidítés alkalmazható. A báziskészletek kiegészíthetők kisebb exponensű diffúz függvényekkel az intermolekuláris kölcsönhatások, ionizált és gerjesztett állapotok pontosabb leírása érdekében, melyek jelölésére az aug-cc-pVNZ (augmented cc-pVNZ) rövidítés került bevezetésre.

4.3. A Coupled-Cluster módszer

A Coupled-Cluster hullámfüggvény alakja a következő formában adható meg:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle \quad (4.1)$$

ahol $\hat{T}$ az ún. klaszter operátor és Φ_0 a referencia hullámfüggvény, mely általában a HF hullámfüggvény. A klaszter operátor az elektronkorrelációt a referencia hullámfüggvényből történő k -szoros gerjesztéssel veszi figyelembe. Az operátor alakja a gerjesztés alapján tagokra bontható és a következő formában írható:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n = \sum_k^n \sum_{\mu_k} t_{\mu_k} \hat{\tau}_{\mu_k} \quad (4.2)$$

ahol n az elektronok száma, azaz maximálisan n -szeres gerjesztés vehető figyelembe. A t_{μ_k} koeficiensek az ún. klaszter amplitúdók, míg a $\hat{\tau}_{\mu_k}$ a k -szoros gerjesztési operátort jelöli (a μ egy szuperindex a betöltött (*occupied*, *occ.*) és a virtuális (*virtual*, *virt.*) pályák együttes jelölésére). Az egyszeres és kétszeres gerjesztés esetén a következő írható:

$$\hat{T}_1 = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} t_i^a \hat{\tau}_i^a \quad (4.3)$$

$$\hat{T}_1|\Phi_0\rangle = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} t_i^a \hat{\tau}_i^a|\Phi_0\rangle = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} t_i^a |\Phi_i^a\rangle \quad (4.4)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{i>j}^{\text{occ.}} \sum_{a>b}^{\text{virt.}} t_{ij}^{ab} \hat{\tau}_{ij}^{ab} \quad (4.5)$$

$$\hat{T}_2|\Phi_0\rangle = \sum_{i>j}^{\text{occ.}} \sum_{a>b}^{\text{virt.}} t_{ij}^{ab} \hat{\tau}_{ij}^{ab}|\Phi_0\rangle = \sum_{i>j}^{\text{occ.}} \sum_{a>b}^{\text{virt.}} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (4.6)$$

ahol Φ_i^a a referencia determinánsból egyszeres, míg Φ_{ij}^{ab} a kétszeres gerjesztéssel előállított gerjesztett determinánsok.

A (4.1) egyenletet a Schrödinger-egyenletbe illesztve, majd balról megszorozva a $\langle\Phi_0| \exp(-\hat{T})$ kifejezéssel, megkapjuk a Coupled-Cluster energiát:

$$E_{CC}(t) = \langle\Phi_0| \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle \quad (4.7)$$

Az energia $\hat{T}$ -n keresztül függ tehát az amplitúdóktól, melyeket a következő egyenlettel határozzunk meg, iteratív módon:

$$\langle \mu_k | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (4.8)$$

A Coupled-Cluster módszer egyik fontos tulajdonsága az exponenciális paraméterezés, melynek köszönhetően a módszer, a CI módszerrel szemben, méretkonzisztens lesz. Ennek értelmében a teljes, nem-kölcsönható rendszer energiája meg fog egyezni az alrendszerek energiájának összegével, míg a CI módszerben megjelenő vegyes tagok miatt a teljes rendszer energiája magasabb lesz, azaz a rendszer méretének növekedésével egyre nagyobb különbséget ad.

Az $\exp(\hat{T})$ operátor tagjait a exponenciális sorfejtés után csoportosíthatjuk a gerjesztés szintje szerint az (4.2) egyenlet segítségével:

$$\exp(\hat{T}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots = \quad (4.9)$$

$$= 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \quad (4.10)$$

A sorfejtés összes tagját figyelembe véve az egzakt, azaz a Full-CI (Full-CC) hullámfüggvényt kapjuk. A magasabb rendű tagok számításigényének növekedése miatt a Full-CI számítás azonban csak nagyon kis rendszerek esetén kivitelezhető. Szükséges ezért a sorfejtés alacsonyabb rendű tagjainál megállni, elhagyva a magasabb rendű tagokat. Ily módon a levágás az egzakt megoldást közelítő hullámfüggvényt eredményez.

A levágás mértéke és az egyes tagok számítási módja szerint különböző módszerek terjedtek el. A Coupled-Cluster Doubles (CCD) módszer csak a kétszeres gerjesztéseket tartalmazza ($\hat{T} = \hat{T}_2$). A Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD) módszer viszont az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket is figyelembe veszi ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$), számítási igénye nagyjából a CCD módszerrel azonos, azonban jóval pontosabb eredményeket szolgáltat. További, magasabb gerjesztések figyelembevételével még pontosabb adatok érhetőek el, azonban a számítási igény rohamosan nő. Míg CCSD szinten a számítási igény a elektronok számának hatodik (N^6), addig a háromszoros gerjesztéseket figyelembe vevő CCSDT (Coupled-Cluster Singles, Doubles and Triples) módszer az elektronszám nyolcadik (N^8), a négyszeres gerjesztéseket figyelembe vevő CCSDTQ (CCSDT+Quadruples) módszer pedig már az elektronszám tizedik hatványával (N^{10}) skálázódik.

A számítási igényt döntően az adott módszerben figyelembe vett legmagasabb gerjesztés határozza meg. A számítási igény csökkentése érdekében bevezetésre kerültek különböző perturbációs módszerek, melyek iteratív vagy nem-iteratív módon ezt a tagot közelítik. A CCSD(T) módszerben a háromszoros, míg a CCSDT(Q) módszerben a négyszeres gerjesztésű tagokat közelítik perturbációsan, korrekciót adva a CCSD, illetve a CCSDT energiához. Iteratívan működő módszer a CC2 és a CC3, melyek a kétszeres és háromszoros gerjesztést tartalmazó, CCSD és CCSDT módszerek hullámfüggvényeit közelítik. Az így kialakult hierarchikus rendszerben az egyes módszerek pontossága és számítási igénye is fokozatosan nő, közelítve a Full-CI limithez:

$$\mathbf{HF} < \mathbf{CC2} < \mathbf{CCSD} < \mathbf{CCSD(T)} < \mathbf{CC3} < \mathbf{CCSDT} < \mathbf{CCSDT(Q)} < \dots < \mathbf{FCI}$$

Az alapállapotokhoz hasonlóan a gerjesztett elektronállapotok is leírhatóak a Coupled-Cluster módszer kiterjesztésével, amelyre két különböző formalizmust dolgoztak ki az

elmúlt évek során: az ún. „Equation of Motion” Coupled-Cluster (EOM-CC) módszert [41], valamint a lineáris válasz elméletet (Linear Response Theory, LRT). A két formalizmus azonos gerjesztési energia értékeket szolgáltat, azonban lényeges különbség figyelhető meg az átmeneteket jellemző tulajdonságokban (átmeneti dipólus, oszcillátorerősség), melyek értékei ezáltal eltérőek a két formalizmusban.

4.3.1. Az EOM formalizmus

A gerjesztett állapotok leírása során az EOM-CC módszerben a transzformált Hamiltonmátrix ($\bar{H}$) sajátértékproblémáját oldjuk meg, ahol $\bar{H} = \exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})$ [41, 42, 43]. A hasonlósági transzformáció következtében a mátrix nem lesz hermitikus, ezáltal a jobb és baloldali sajátvektorok nem egyenlőek. A Coupled-Cluster szinten az m -edik gerjesztett determinánst a jobboldali sajátvektor esetén az $\hat{\mathcal{R}}_m$ gerjesztési operátor, míg a baloldal esetén az $\hat{\mathcal{L}}_m$ gerjesztési operátor állítja elő. Minthogy ezek a vektorok sajátvektorai $\bar{H}$ -nak, a gerjesztési energiára a következő írható:

$$(\bar{H}\hat{\mathcal{R}}_m)_c|\Psi_{CC}\rangle = \omega_m\hat{\mathcal{R}}_m|\Psi_{CC}\rangle \quad (4.11)$$

$$\langle\Psi_{CC}|(\hat{\mathcal{L}}_m\bar{H})_c = \langle\Psi_{CC}|\hat{\mathcal{L}}_m\omega_m \quad (4.12)$$

ahol ω_m az m -edik gerjesztett állapothoz tartozó gerjesztési energia, mely azonos mindkét vektor esetén. A gerjesztési energia a következő egyenlettel határozható meg:

$$\omega_m = \langle\Psi_{CC}|\hat{\mathcal{L}}_m\bar{H}\hat{\mathcal{R}}_m|\Psi_{CC}\rangle \quad (4.13)$$

Az $\hat{\mathcal{R}}$ operátor mátrixreprezentációjának csak egyszeres gerjesztést tartalmazó elemei a következő módon határozhatóak meg:

$$\mathcal{R}_i^a = \langle\Psi_i^a|\hat{\mathcal{R}}|\Psi_{CC}\rangle \quad (4.14)$$

amelyekből felépül az ún. EOM-vektor. Az így kapott EOM-vektor komponenseinek elemzésével meghatározható, hogy az elektronátmenet mely betöltött és virtuális pályák között jött létre, ezáltal kvalitatív információval szolgál az átmenet jellegét illetően.

A Full-CC megoldást közelítő módszereknél, hasonlóan a $\hat{T}$ klaszter operátorhoz, az $\hat{\mathcal{R}}$ gerjesztési operátor tagjait is az adott gerjesztés után elhagyjuk. Ennek értelmében a CC alapállapotnál tárgyalt, különböző gerjesztési tagokat figyelembe vevő módszereket dolgoztak ki. A kétszeres gerjesztést tartalmazó EOM-CCSD módszerben [42], ahol az alapállapot leírása CCSD szinten történik, a gerjesztési operátor a következő alakban adható meg:

$$\hat{R}_m = r_0 + \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} r_i^a \hat{\tau}_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ij}^{\text{occ.}} \sum_{ab}^{\text{virt.}} r_{ij}^{ab} \hat{\tau}_{ij}^{ab} \quad (4.15)$$

A háromszoros gerjesztést figyelembe vevő EOM-CCSDT módszer [44] jelentős számítási igénye miatt az CC alapállapotnál látottakkal analóg módon különböző közelítő módszereket dolgoztak ki. Az iteratíván működő módszerek közé tartoznak az EOM-CCSDT-1 [45] és EOM-CCSDT-3 [28] módszerek, míg az EOM-CCSD(T) [45] és EOM-CCSD($\tilde{T}$) [28] módszerek nem-iteratív módon adnak korrekciót az EOM-CCSD energiához. A kétszeres gerjesztést tartalmazó EOM-CCSD módszer közelítése érdekében a perturbációs tagokat tartalmazó EOM-CCSD(2) [46], illetve EOM-MBPT(2) [47] módszereket dolgozták ki.

4.3.2. Az LR formalizmus

Az LR-CC módszerben a gerjesztett állapotok leírása egy külső időfüggő perturbáció figyelembevételével történik, melynek Fourier-sora a következő alakban adható meg:

$$V = \sum_y \exp(-i\omega_y t) \epsilon_y(\omega_y) Y \quad (4.16)$$

ahol Y egy hermitikus operátor, ω_y a frekvencia és $\epsilon_y(\omega_y)$ egy frekvenciától függő paraméter. Egy bizonyos X mennyiség időfüggő várható értékét a perturbációs rendek szerint sorba fejtvé jutunk el a $\langle\langle X, Y \rangle\rangle_{\omega_y}$ lineáris válaszfüggvényhez, amely felírható a Hamilton-mátrix perturbálatlan sajátállapotaival:

$$\langle\langle X, Y \rangle\rangle_{\omega_y} = P^{XY} \sum_k \frac{\langle\psi_0|X|\psi_k\rangle\langle\psi_k|X|\psi_0\rangle}{\omega_y - \omega_k} \quad (4.17)$$

ahol $P^{XY} f_{xy} = f_{xy} + f_{yx}$ és ω_y a külső frekvencia. Az ω_k gerjesztési energia az alapállapot és a ψ_k gerjesztett állapot energiájának különbségeként számítható.

Az LR-CC módszer keretein belül tehát a lineáris válaszfüggvény alapján kiszámítható a gerjesztési energia, valamint az átmenethez tartozó molekuláris tulajdonságok. Az EOM-CC módszernél látottak alapján az LR-CC módszerben is a Hamilton-mátrix sajátértékproblémája kerül megoldásra, különböző jobb és bal oldali sajátvektorokat eredményezve. Az LR-CC módszer által meghatározott gerjesztési energia értéke megegyezik a megfelelő EOM-CC módszer értékkel, azaz például az EOM-CCSD és CCSD-LR módszer azonos gerjesztési energiát szolgáltat. Azonban az elsőrendű tulajdonságok eredménye, valamint meghatározási módja eltérő. Az LR formalizmus keretein belül a tulajdonságok meghatározásához további lineáris egyenletek megoldása szükséges, ez esetben az LR-CC módszer számításigénye nagyobb lesz, mint az EOM-CC módszeré.

Az LR formalizmusban a Hamilton-operátor a következő alakban adható meg:

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{\Phi} + \hat{V} \quad (4.18)$$

ahol $\hat{F}$ a Fock-operátor, $\hat{V}$ a külső perturbációs tag, valamint $\hat{\Phi}$ a fluktuációs potenciál. Az egyszeres gerjesztésű amplitúdók (t_i^a) figyelembe vétele fontos a módszer középpontjában álló pályarelaxáció leírásában. A fluktuációs potenciál az egyszeres gerjesztésű tagok nulldrendű perturbációra adott válaszát tartalmazza. A közelítő LR-CC modellekben az amplitúdó egyenletek tagjai a legalacsonyabb megmaradó rendig vannak figyelembe véve. Ezáltal bevezetésre kerülnek az ún. T_1 -transzformált operátorok:

$$\tilde{O} = \exp(-\hat{T}_1) \hat{O} \exp(\hat{T}_1) \quad (4.19)$$

melyek segítségével a CCSD-LR módszer amplitúdó egyenletei a következő alakot öltik [48]:

$$\langle\mu_1|[\hat{F} + \tilde{V} + \tilde{\Phi} + [\tilde{V} + \tilde{\Phi}, \hat{T}_2]]\Phi_0\rangle = 0 \quad (4.20)$$

$$\langle\mu_2|[\hat{F} + \tilde{V}, \hat{T}_2] + \tilde{\Phi} + [\tilde{\Phi}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2}[[\tilde{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2]]\Phi_0\rangle = 0 \quad (4.21)$$

A közelítő CC2-LR módszer [49] esetén az egyszeres gerjesztést tartalmazó egyenlet (4.20) változatlan, míg a kétszeres gerjesztés esetén egyszerűsítést vezetnek be:

$$\langle\mu_2|[\hat{F} + \tilde{V}, \hat{T}_2] + \tilde{\Phi}]\Phi_0\rangle = 0 \quad (4.22)$$

így az amplitúdó egyenlet csak a legalacsonyabb rendű megmaradó tagokat tartalmazza, ezáltal a legnagyobb számítási igényű tagokat nem kell meghatározni. Hasonlóan a háromszoros gerjesztésű tagokat tartalmazó CCSDT-LR módszerhez [50] képest is közelítés vezethető be a háromszoros gerjesztésű amplitúdó egyenletben, míg az egyszeres és kétszeres egyenletek változatlanul maradnak. A CCSDT-LR módszer teljes háromszoros gerjesztésű amplitúdó egyenlete:

$$\begin{aligned} \langle \mu_3 | [\hat{F} + \tilde{V}, \hat{T}_3] + [\tilde{\Phi}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\tilde{V} + \tilde{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] + \\ + [\tilde{\Phi}, \hat{T}_3] + [[\tilde{V} + \tilde{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_3] | \Phi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.23)$$

amely amplitúdó egyenlet a CC3 módszerben [51] a következő alakra módosul:

$$\langle \mu_3 | [\hat{F} + \tilde{V}, \hat{T}_3] + [\tilde{\Phi}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\tilde{V} + \tilde{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (4.24)$$

A CC2-LR és CC3-LR módszerek iteratíván közelítik a CCSD-LR, illetve CCSDT-LR módszereket hasonlóan az EOM formalizmusból ismert EOM-CCSD(2) és EOM-MBPT(2), valamint az EOM-CCSDT-3 módszerekhez. A nem-iteratíván működő EOM-CCSD(T) módszer LR analógja a CCSDR(3)-LR módszer.

4.4. A gerjesztett állapotok jellemzése

A CC módszer elméletéből jól ismert tény, hogy az alacsonyabb gerjesztésű tagokat figyelembe vevő, közelítő módszerek megbízhatósága csökken, ahogy a kétszeres gerjesztések egyre jobban dominálják az elektrongerjesztéssel járó átmenetet. Az egyszeres gerjesztés mértékének mérőszámául tehát az ún. SC érték (Singles Contribution) választható, amely a hullámfüggvény analízise alapján az EOM vektornak az egyszeres gerjesztések terén vett normája.

Az EOM vektorok vizsgálata alapján meghatározható, hogy az elektrongerjesztés melyik pályáról indult és hova érkezett. Az adott átmenetek a pályák száma alapján beazonosíthatók különböző EOM-CC módszerekkel történő számítások során.

Az elektronátmenetben résztvevő pályapárokról információval szolgál az alapállapothoz és a gerjesztett állapothoz tartozó elektronsűrűség. A két állapothoz tartozó elektronsűrűség különbségét véve az így kapott sűrűségkülönbség-mátrix diagonalizációjával az átmenetet fizikailag jól szemléltető természetes pályákhoz jutunk. A természetes pályák alakját megvizsgálva meghatározhatóvá válik az elektronátmenetek típusa, $\pi - \pi^*$ átmenetek esetén kötő π pályáról lazító π pályára helyeződik át, míg $n - \pi^*$ átmeneteknél az elektron nemkötő pályáról helyeződik át. A betöltési szám segítséget nyújt abban, hogy az elektron melyik betöltött pályáról melyik virtuális pályára érkezett. A betöltött pályák sajátértéke negatív, míg a virtuális pályáké pozitív érték.

4.5. Alkalmazott programcsomagok

A vizsgálatok során a CC2, CCSD és a CC3 szintű gerjesztési energiák, valamint az EOM típusú oszcillátorerősség számítására a CFOUR programcsomagot [52] használtam. A LR típusú oszcillátorerősség számításához a Dalton2013 programcsomagot [53] használtam. A CCSDT szintű gerjesztési energiák, valamint a hozzá tartozó LR típusú oszcillátorerősség meghatározásához az MRCC programcsomagot [54] használtam. A sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályáinak vizsgálatához és ábrázolásához a MOLDEN programot használtam.

5. fejezet

Eredmények

5.1. A CC3-LR módszer teljesítőképessége

A vertikális gerjesztési energiák és oszcillátorerősségek vizsgálatához referenciául választott CC3 módszer eredményeit első lépésként összehasonlítottuk a pontosabb CCSDT módszer eredményeivel. A CCSDT számításigénye ugyanakkor jóval nagyobb, ezért az adatokat csak néhány kisebb molekula vegyértékállapotaira számítottuk ki: etilén, 1,3-butadién, ciklopropén, ciklopentadién, formaldehid és formamid. A vizsgált állapotok számozásánál figyelembe vettük az energiasorrendben megjelenő Rydberg-állapotokat is, azonban ezen állapotok leírása jelen munka keretein belül nem volt célunk. Kivételt képeznek ugyanakkor a formamid $3\ ^1A'$ és $8\ ^1A'$ állapotai, melyeknél jelentős keveredést figyeltünk meg a vegyérték és Rydberg-állapotok között, valamint a $3\ ^1A'$ és $4\ ^1A'$ állapotok jelentős oszcillátorerősséggel bírnak, ezért ezen állapotok feltüntetését fontosnak találtuk.

Az 5.1 táblázat adataiból látható, hogy a CC3 módszer jó egyezést mutat a CCSDT módszerrel. Egyszeres gerjesztések esetén a két módszer közötti különbség a legtöbb esetben 0,02 eV alatt marad. A legnagyobb eltérést (0,04 eV) a formamid $7\ ^1A'$ állapotánál figyelhetjük meg. Nagyobb eltérés mutatkozik a kétszeres gerjesztés által dominált átmenetek esetén a ciklopentadién $2\ ^1A_1$ és az 1,3-butadién $2\ ^1A_g$ állapotainál, melynek értéke rendre 0,08 és 0,12 eV nagyságú. Itt jegyezném meg ugyanakkor, hogy az említett Coupled-Cluster módszerek egyike sem használható a kétszeresen gerjesztett állapotok megfelelő leírására. Az oszcillátorerősség értékeket megfigyelve a korábbival azonos megállapítás tehető. A CC3 módszer 0,01 a.u. eltérésen belüli eredményeket szolgáltat a legtöbb esetben. Kivételt képez a ciklopentadién $3\ ^1A_1$ állapota. Ebben az esetben 0,036 a.u. mértékű különbség figyelhető meg a két módszer között.

Összegzésként elmondható, hogy a CC3 módszer a vizsgált molekulák esetén kiváló egyezést mutat a magasabb elméleti szintet jelentő CCSDT módszerrel. A vertikális gerjesztési energia az etilén esetén CCSDTQ szinten 8,36 eV, míg a vonatkozó LR típusú oszcillátorerősség értéke 0,386 a.u., melyet a megfelelő CCSDT értékekkel összehasonlítva jól látható, hogy nincs nagy eltérés a kapott eredményekben, így elegendő az alacsonyabb szintű módszereket alkalmazni a vizsgálatok során. A Coupled-Cluster módszer tulajdonságából következően magasabb gerjesztések (Q,P, ...) figyelembe vételével fokozatos konvergencia figyelhető meg a Full-CI limithez, így elvárható, hogy a gerjesztési energia és az oszcillátorerősség értéke sem változik már jelentősen a jóval költségesebb módszerek alkalmazásával.

5.1. táblázat. A CC3/TZVP és CCSDT/TZVP szinten meghatározott szingulett vertikális gerjesztési energiák ΔE (eV), valamint az LR típusú oszcillátorerősségek f_{LR} (a.u.) és az SC értékek (%).

molekula	állapot	CC3			CCSDT	
		ΔE	f_{LR}	SC ^a	ΔE	f_{LR}
etilén	1 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	8,37	0,389	96,86	8,38	0,389
1,3-butadién	1 $^1B_u (\pi - \pi^*)$	6,58	0,726	93,74	6,59	0,725
	2 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	6,78	0,000	72,85	6,66	0,000
ciklopropén	1 $^1B_1 (\sigma - \pi^*)$	6,90	0,001	92,97	6,89	0,001
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,10	0,083	95,46	7,11	0,082
ciklopentadién	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	5,73	0,093	94,33	5,75	0,092
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	6,62	0,005	79,29	6,54	0,004
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	8,69	0,596	93,14	8,71	0,563
formaldehid	1 $^1A_2 (n - \pi^*)$	3,95	0,000	91,16	3,93	0,000
	1 $^1B_1 (\sigma - \pi^*)$	9,19	0,003	90,94	9,17	0,003
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	10,45	0,348	91,33	10,44	0,347
formamid	1 $^1A'' (n - \pi^*)$	5,66	0,001	90,75	5,63	0,001
	2 $^1A' (\pi - \pi^*)^b$	7,24	0,030	87,89	7,24	0,030
	3 $^1A' (n - R)^b$	8,27	0,386	87,95	8,27	0,388
	4 $^1A' (n - R)$	8,47	0,125	87,86	8,46	0,122
	7 $^1A' (\pi - \pi^*)^c$	10,94	0,110	86,64	10,90	0,104
	8 $^1A' (n - R)^c$	11,77	0,021	89,25	11,75	0,028

—^a A Dalton programcsomaggal meghatározva CC3/TZVP szinten.—

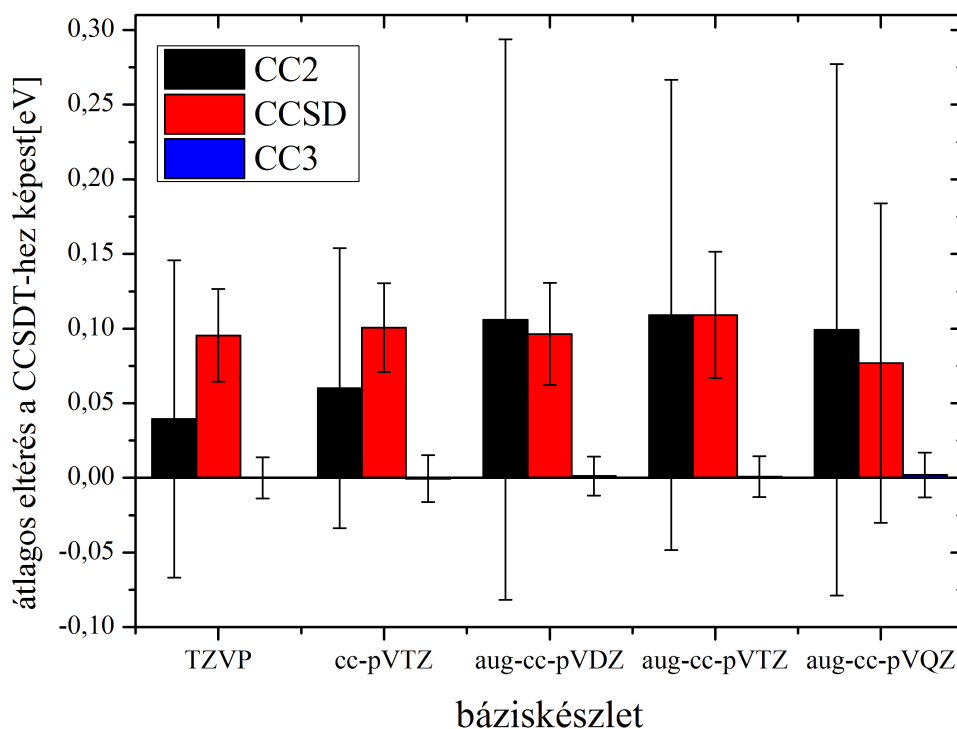
^{b,c} Erős keveredés a két állapot között.

5.2. Báziskészlet hatása

Munkánk során a TZVP báziskészletet alkalmaztuk, így az általunk számított eredmények összevethetőek Thiel és mtsai. által meghatározott különböző *ab initio* és DFT módszerek adataival. Ezáltal lehetőség nyílik a módszerek tiszta összehasonlítására, elkerülve az alkalmazott báziskészletek különbözőségéből adódó eltéréseket. A TZVP báziskészlet ugyanakkor, a diffúz függvények hiánya miatt, nem képes a Rydberg-állapotok megfelelő kezelésére, ami a vegyérték és Rydberg-állapotok fizikailag nem megfelelő keveredését okozhatja a gerjesztett állapotok vizsgálata során. A választott báziskészlet eredményekre gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében ellenőrző számításokat végeztünk CC2, CCSD, CC3 és CCSDT szinten néhány kisebb molekulára (etilén, 1,3-butadién, ciklopropén, formaldehid és formamid) a diffúz függvényeket is tartalmazó Dunning-féle korreláció-konzisztens báziskészletek alkalmazásával.

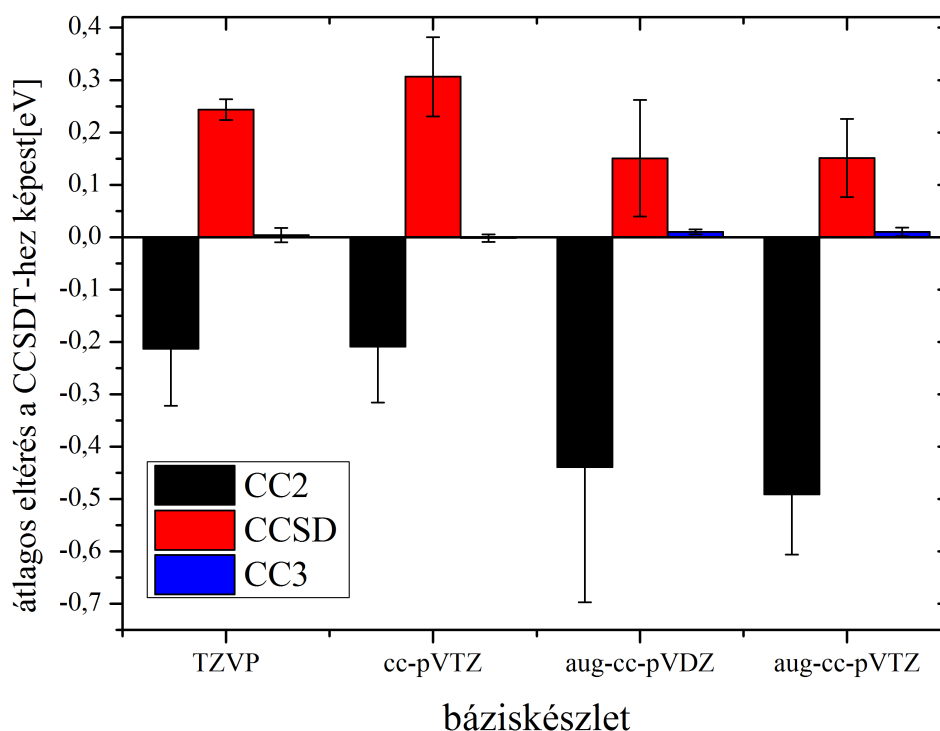
A számítások során diffúz függvényekkel ellátott, egyre növekvő zéta minőségű aug-cc-pVNZ ($N=D,Z,Q,5$) báziskészleteket, valamint a koncepcióból származó eltérések figyelembe vétele érdekében a TZVP bázishoz hasonló, diffúz függvényeket nem tartalmazó

cc-pVTZ báziskészletet alkalmaztuk.



5.1. ábra. A CC2, CCSD és CC3 módszerek által különböző bázisban csak a vegyértékállapotokra meghatározott vertikális gerjesztési energiák átlagos eltérése (eV) a CCSDT értékektől. (A CC3 eltérések olyan kis mértékűek, hogy ezek az ábra skálarendszerében a CC2 és CCSD eltérések mellett nem érzékelhetők.)

A számítások eredményeit a Függelék A.1 táblázata szemlélteti. A táblázatban a vegyértékállapotok mellett a formaldehid és formamid esetén szerepelnek Rydberg-állapotok is, hiszen ezen állapotoknál a TZVP bázisban jelentős keveredés figyelhető meg. Az 5.2 ábra a vegyértékállapotok esetén tapasztalható átlagos eltérések szemlélteti a CC2, CCSD és CC3 módszerek esetén a CCSDT eredményekhez képest különböző báziskészlet alkalmazása esetén. Az ábráról jól látható, hogy a CCSD módszer a különböző báziskészletek alkalmazása mellett közel azonos átlagos eltérést és szórást eredményez, míg a CC2 módszer által szolgáltatott eredmények hibája közel a duplájára nő, valamint szórása is jelentősen növekszik. A CC2 módszer megnövekedett hibája annak tulajdonítható, hogy a diffúz függvényeket tartalmazó báziskészletekkel a Rydberg-állapotokat is megfelelően leírjuk, melyekre ez a módszer nem alkalmazható kellő pontossággal, ahogy ez az 5.2 ábrán is látható. Mindamelllett, hogy a Rydberg-állapotok megfelelő kezelése esetén jelentős hiba terheli a CC2 módszer eredményeit, ezen állapotok gerjesztési energia értékeiben mintegy 1,5–2,0 eV mértékű csökkenés is megfigyelhető (A.1 táblázat). Ezáltal a vegyérték és Rydberg-állapotok gerjesztési energiában közelebb kerülnek egymáshoz, ami CC2 szinten az $n - \pi^*$ és $\pi - \pi^*$ állapotokra vonatkozó eredményeket is befolyásolja és az értékek hibájának növekedéséhez vezet. Elmondható tehát, hogy a TZVP báziskészlet alkalmazásával a CC2 módszer által vegyértékállapot esetén a Rydberg-állapotok megjelenését – melyekre a módszer nem alkalmazható kellő pontossággal, valamint a vegyértékállapotok-



5.2. ábra. A CC2, CCSD és CC3 módszerek által különböző bázisban csak a Rydberg-állapotokra meghatározott vertikális gerjesztési energiák átlagos eltérése (eV) a CCSDT értékektől. (A CC3 eltérések olyan kis mértékűek, hogy ezek az ábra skálarendszerében a CC2 és CCSD eltérések mellett nem érzékelhetők.)

ra vonatkozó eredményeket is rontani képes – kiküszöbölhetjük, ezek magasabb gerjesztési energia értékek felé tolódnak. A CCSD módszer ugyanakkor kevésbé báziskészlet függő, különböző bázisok alkalmazásával is azonos mértékű hibát szolgáltat. Továbbá a CCSD módszer képes a Rydberg-állapotok megfelelő kezelésére, melyek pontos tanulmányozása azonban jelen munka során nem volt célunk.

5.3. A kétszeres gerjesztésű módszerek

5.3.1. Szingulett gerjesztési energiák

Munkám során a gerjesztett állapotok vizsgálatához kiválasztott 28 szerves molekula a fotokémiaileg legérdekesebb kromofórokat kívánja széles körben reprezentálni (5.3 ábra). A molekulák közt megtalálhatóak telítetlen alifás és aromás szénhidrogének, aromás heterociklusok, karbonil vagy amid csoportot tartalmazó vegyületek, valamint nukleobázisok. Ezen molekulák gerjesztett állapotainak vizsgálatához a Thiel és mtsai. által publikált alapállapothoz tartozó geometriákat használtuk fel, melyeket MP2/6-31G* szinten optimaláltak. A számítások során az UV-látható spektroszkópia szempontjából érdekes, alacsonyan fekvő gerjesztett állapotokat vizsgáltuk (2–10 eV közötti tartomány), melynek következtében közel 150 szingulett vertikális átmenet leírása történt meg. A tanulmányozott molekulák és kromofór csoportok változatossága és az állapotok nagy száma lehetőség ad statisztikai analízis felállítására, mellyel jól reprezentálható a másodrendű tagokat figyelembe vevő módszerek, a CC2 és a CCSD módszer teljesítménye.

Az SC érték alapján az általunk vizsgált közel 150 átmenetet a statisztikai analízis során két szettre bonthatjuk. Az SC érték CC3 szintű hullámfüggvény analízise során került meghatározásra a Dalton programcsomag segítségével. Az első szettbe azok az állapotok kerültek, melyeknél a SC értéke meghaladta a 90%-ot, míg a második szett a 80% feletti SC értékkel rendelkező állapotokat tartalmazza. Az első szett így 43, a második 126 állapotot tartalmaz, valamint 19 állapot vizsgálatától, melyek SC értéke 80% alatt maradt, eltekintettünk az analízis során. Az így kihagyott 19 elektronátmenet vagy tisztán kétszeres gerjesztés által dominált (például az 1,3-butadién 2^1A_1 állapota), vagy magasabb energiájú gerjesztett állapotra történik, mely pontos leírására az alkalmazott közelítő módszerek egyike sem használható.

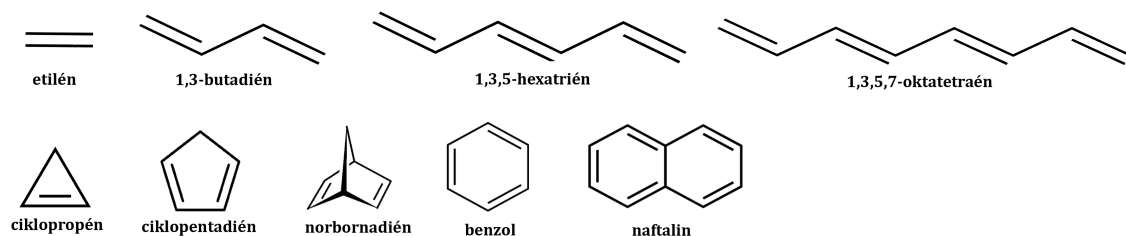
Az 5.2 táblázat a statisztikai analízis eredményét mutatja az első szett esetén. Az analízist a $\pi - \pi^*$ és az $n - \pi^*$ típusú átmeneteket külön is elvégeztük, melyekre vonatkozó eredmények a táblázat megfelelő oszlopában láthatóak. (A $\pi - \pi^*$ és $n - \pi^*$ átmenetek mellett három $\sigma - \pi^*$ típusú átmenetet is tartalmaz az első szett, melyet külön nem tárgyalok.) A teljes szettre a CC2 módszer kisebb átlagos eltérést mutat, melynek értéke mindössze 0,04 eV a CCSD 0,16 eV nagyságú eltéréssel szemben. Az első szett nagyrészt $\pi - \pi^*$ átmenetet tartalmaz, ezért az eltérések értéke is nagyjából azonosnak adódik: 0,03 eV a CC2 és 0,18 eV a CCSD esetén. A CC2 módszer kisebb mértékű hibaértékei ellenére a CCSD szisztematikusabbnak mondható, hiszen mind az abszolút átlagos eltérés, mind a standard eltérés értéke kisebb CCSD szinten mindkét típusú átmenet esetén. A legnagyobb mértékű eltérést a furán 3^1A_1 állapota adja CCSD szinten 0,30 eV értékkel, míg CC2 szinten a legnagyobb különbséget a pirrol 3^1A_1 állapota szolgáltatja. Ez CCSD esetén nem sokkal tér el az átlagtól, amely megerősíti a módszer szisztematikus természetét. Az első szettben található öt $n - \pi^*$ átmenet a formaldehid, acetone, formamid, acetamid és propánamid legalacsonyabb energiájú átmenetei. Ezen állapotok esetén ellenkező trend mutatkozik, mint amit $\pi - \pi^*$ átmenetek esetén megállapítottunk. A CCSD módszer nagyon kis eltérést mutat (0,02 eV), míg a CC2 módszer esetén a korábbinál jóval nagyobb, 0,10 eV különbség figyelhető meg (5.4 ábra).

A második szett (80%-os SC érték felett) statisztikai eredményét az 5.3 táblázat szemlélteti. A szett 126 állapotot tartalmaz, tehát lefedi a vizsgálni kívánt kromofórok gerjesztett állapotainak legnagyobb részét, eltekintve a kétszeresen, illetve a magasán fekvő gerjesztett állapotoktól, melyek megfelelő leírására az alkalmazott módszerek nem alkalmasak. A 5.2 táblázat értékeit megvizsgálva azonos megállapítás tehető, mint az első

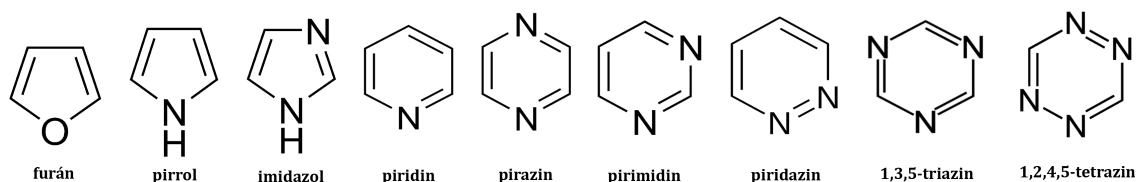
szett esetén. A CC2 módszer kisebb átlagos eltéréssel, jól reprodukálja a CC3 értékeket, míg CCSD módszer esetén nagyobb különbség figyelhető meg a gerjesztési energiában. A második szettben, a csökkenő SC értékek miatt kis mértékben nő az átlagos eltérések és a szórás mértéke mindkét módszer esetén. A CC2 módszer esetén az átlagos eltérés az összes állapotra továbbra is csak 0,04 eV mértékű, azonban a $\pi - \pi^*$ állapotok hibája az első szetthez képest nőtt, míg az $n - \pi^*$ állapotoké szinte nullára csökkent.

Megfigyelhető ugyanakkor, hogy amíg az első szett esetén az $n - \pi^*$ állapotok eltérése többnyire pozitív értékű, szórása kisebb, addig a második szettben a pozitív és negatív előjelű eltérések kiátlagolódnak, azonban az adatpontok szórása emiatt jelentősen megnőtt. A legnagyobb eltérést mutató állapot CC2 szinten a formamid 7 $^1A'$ állapota 0,56 eV nagyságú eltéréssel, azonban a probléma fő okaként a báziskészletből eredő fizikailag nem megfelelő vegyérték–Rydberg keveredés nevezhető meg, hiszen az alkalmazott TZVP bázis a diffúz függvények hiányában nem képes a Rydberg-állapotokat megfelelően leírni, ami a különböző állapotok keveredését okozza. CCSD szinten az átlagos eltérés az első szetthez

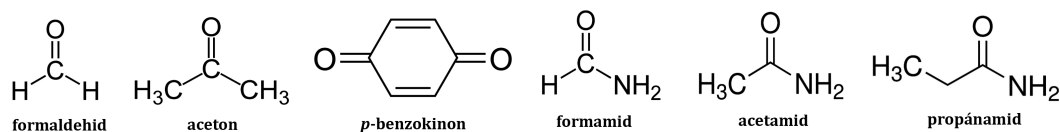
Telítetlen alifás és aromás szénhidrogének



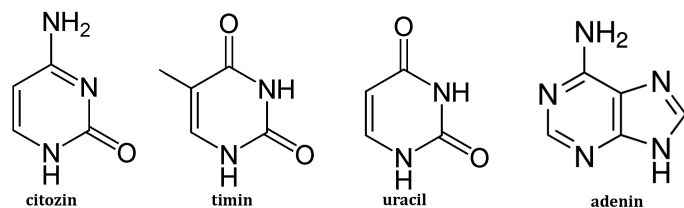
Heteroaromás szénvegyületek



Karbonilvegyületek és amidok



Nukleobázisok



5.3. ábra. A gerjesztett állapotok vizsgálata során tanulmányozott molekulák: alifás és aromás szénhidrogének, heteroaromás vegyületek, karbonilvegyületek, amidok és nukleobázisok.

5.2. táblázat. A CC2 és CCSD szintű gerjesztési energiák eltérése az összes (össz), csak a $\pi - \pi^*$, valamint csak az $n - \pi^*$ állapotok esetén a CC3/TZVP értékekhez képest az első szettre (SC érték 90% felett).

	CC2			CCSD		
	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$
adatpont	43	35	5	43	35	5
átlag	0,04	0,03	0,10	0,16	0,18	0,02
MAD	0,08	0,08	0,03	0,07	0,05	0,01
RMS	0,11	0,11	0,11	0,18	0,19	0,02
szórás	0,10	0,11	0,03	0,08	0,06	0,01
maximum	0,27	0,27	0,15	0,30	0,30	0,04

—— MAD (Mean Absolute Deviation) – átlagos abszolút eltérés ——

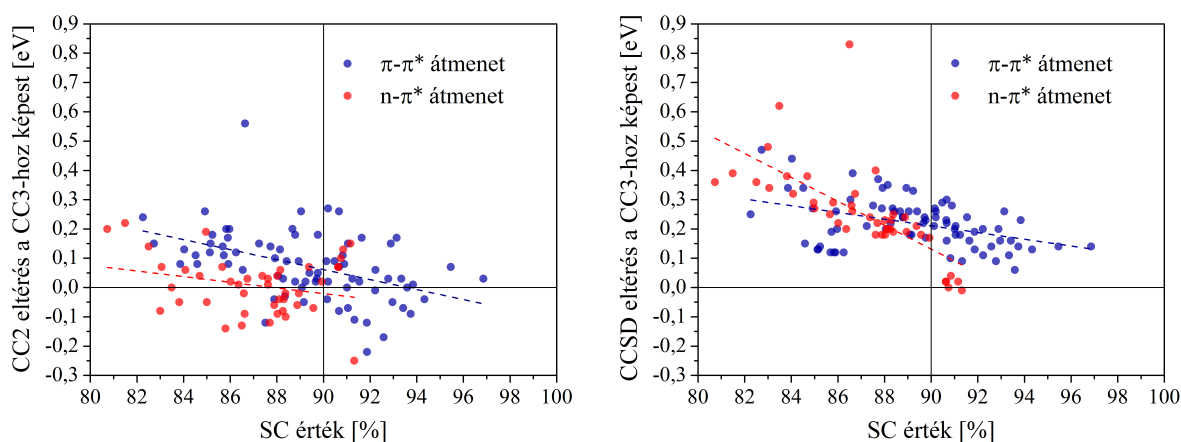
RMS (Root Mean Square) – négyzetes közép

képest 0,07 eV-tal nőtt, előjele azonban minden esetben pozitív. A módszer a $\pi - \pi^*$ és az $n - \pi^*$ átmeneteket azonos mértékben túlbecsüli a CC3-hoz képest, tehát továbbra is szisztematikusnak mondható (5.5 ábra). Megfigyelhető azonban az $n - \pi^*$ átmenetek esetén, hogy az első szetthez képest jelentősen megnőtt az átlagos eltérés. A maximális eltérés mindkét típusú átmenet esetén jelentősen megnőtt, a kiugró értékek az uracil állapotaihoz tartoznak, melyet az 5.4 részben részletesebben is megvizsgálunk.

5.3.2. Oszcillátorerősség

A gerjesztési energiákhoz hasonlóan a CC2 és CCSD módszerrel meghatározott oszcillátorerősség értékek statisztikai analízise is elvégezhető mindkét szett esetén, referenciául ismét a CC3 eredményeket felhasználva.

Az analízis során a szimmetriatiltott állapotokat (az oszcillátorerősség értéke egzaktul nulla), nem vettem figyelembe. Ennek következtében az első szett 43 állapotából 35, míg a második szett 126 állapotából 80 állapotot vettem figyelembe az analízis elvégzésekor. (A nukleobázisok esetén a megnövekedett számításigény következtében hat állapothoz



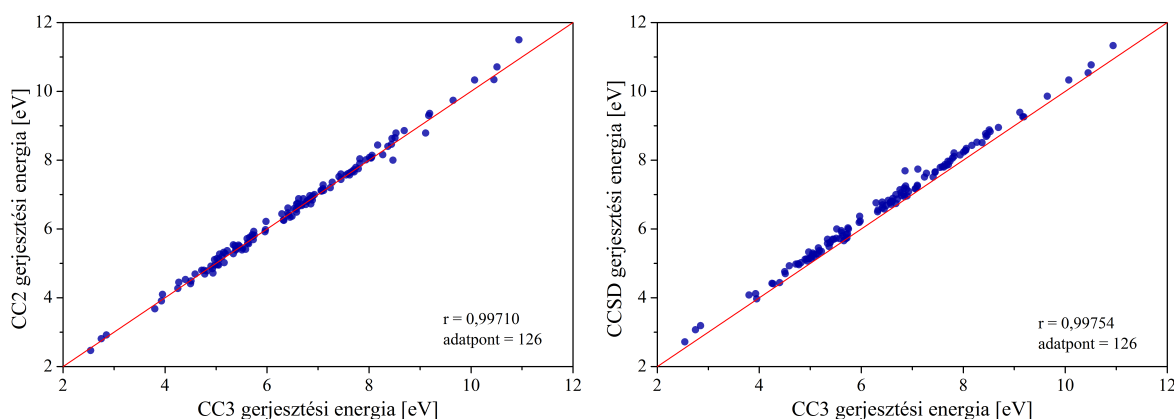
5.4. ábra. A CC2 (bal oldal) és CCSD (jobb oldal) szintű gerjesztési energiák eltérése a CC3 módszerhez képest az SC érték függvényében.

5.3. táblázat. A CC2 és CCSD szintű gerjesztési energiák eltérése az összes (össz), csak a $\pi - \pi^*$, valamint csak az $n - \pi^*$ állapotok esetén a CC3/TZVP értékekhez képest a második szettre (SC érték 80% felett).

	CC2			CCSD		
	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$
adatpont	126	77	43	126	77	43
átlag	0,04	0,07	0,01	0,23	0,22	0,25
MAD	0,09	0,09	0,08	0,08	0,06	0,11
RMS	0,13	0,14	0,09	0,25	0,23	0,30
szórás	0,12	0,12	0,09	0,11	0,08	0,15
maximum	0,56	0,56	0,22	0,83	0,47	0,83

—— MAD (Mean Absolute Deviation) – átlagos abszolút eltérés ——

RMS (Root Mean Square) – négyzetes közép

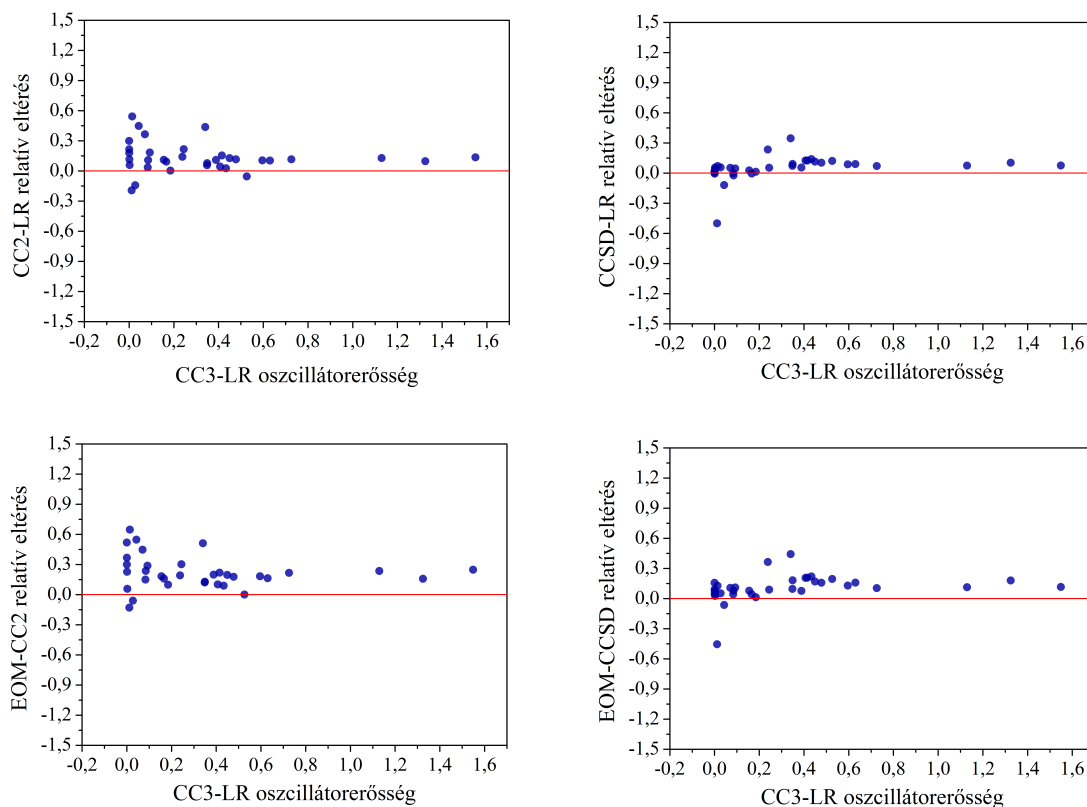


5.5. ábra. A CC2 (bal oldal) és CCSD (jobb oldal) szintű gerjesztési energiák a CC3 értékek függvényében, 80% feletti SC értékkel rendelkező állapotok esetén.

tartozó oszcillátorerősség nem kerülhetett meghatározásra.)

A számítások eredményei, mind az LR, mind az EOM típusú értékek, a Függelék A.2-es táblázatban láthatóak. (CC3 szinten csak az LR típusú oszcillátorerősség elérhető a programcsomagokban.) A CC2 és CCSD módszerek teljesítőképességének reprezentálására a relatív oszcillátorerősség eltéréseket ábrázoltuk a CC3 értékek függvényében az első (5.6 ábra), valamint a második szettre (5.7 ábra). Ezáltal átfogóbb képet kaptunk az oszcillátorerősség értékekről, melyek több nagyságrendet ölelnek fel. Az 5.6 és 5.7 ábrákon nem szerepel az 1,3,4,5-tetrazin 1^1B_{1u} állapotának CC2 szinten meghatározott oszcillátorerősség értéke, mivel ez az állapot 0,015 a.u. nagyságú, azaz közel tízszeres hibát mutat a CC3 eredményhez képest, így rontaná az ábrázolást. A nagy mértékű eltérés valószínűleg a közel degenerált állapotokból eredhet, hiszen a közeli 2^1B_{1u} átmenet jelentős oszcillátorerősséggel bír.

A Függelék A.2 táblázatának oszcillátorerősség értékeiből, valamint az 5.4–5.5 táblázatok adataiból egyértelműen megállapítható, hogy a CCSD szinten kapott eredmények minden esetben jóval pontosabbak a CC2 eredményeknél. Hasonló megállapítás tehető a két formalizmus által szolgáltatott értékekről is. Az EOM típusú értékek hibája mindig nagyobb a megfelelő LR típusú értékekéhez képest, amely a nem méretkonzisztens formalizmusból adódik.



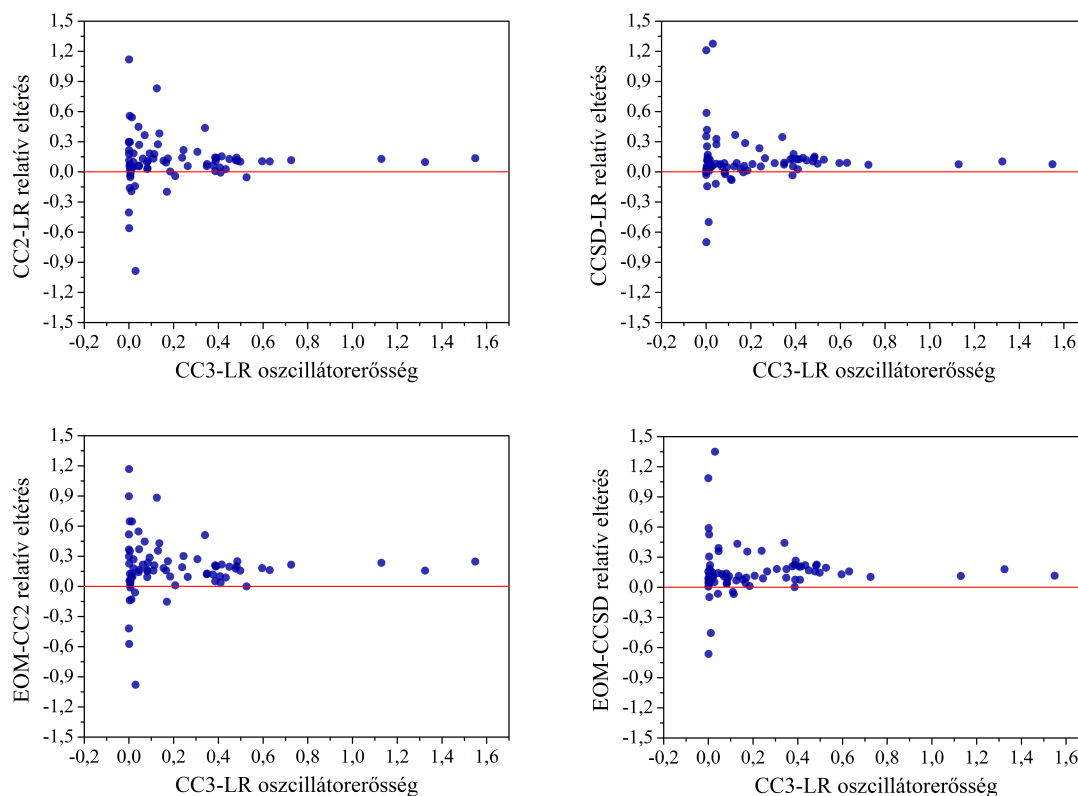
5.6. ábra. Az oszcillátorerősség értékek relatív eltérése a CC3/TZVP szintű eredmények függvényében. A bal oldali ábrák a CC2, a jobb oldaliak a CCSD, míg a felső ábrák a LR típusú, az alsó ábrák pedig az EOM típusú eredményeket mutatják az első szett esetén (SC érték 90% felett).

Az első szett a $\pi - \pi^*$ típusú átmenetek oszcillátorerősségét jellemzi, három $n - \pi^*$ mellett egy $\sigma - \pi^*$ átmenetet tartalmaz, melyek oszcillátorerősség értéke kicsi és jó egyezést mutat a CC3 szintű eredményekkel. Az első szett esetén a CC2 módszer, többnyire pozitív

5.4. táblázat. A CC2 és CCSD szintű LR, valamint EOM típusú oszcillátorerősség értékek f relatív eltérése az LR típusú CC3/TZVP értékekhez képest az első szettre (SC érték 90% felett).

	CC2		CCSD	
	f_{LR}	f_{EOM}	f_{LR}	f_{EOM}
adatpont	35	35	35	35
átlag	0,301	0,389	0,052	0,108
MAD	0,358	0,371	0,066	0,079
RMS	1,030	1,075	0,132	0,172
szórás	0,986	1,003	0,121	0,134
maximum	5,984	6,155	0,501	0,456

—— MAD (Mean Absolute Deviation) – átlagos abszolút eltérés ——
 RMS (Root Mean Square) – négyzetes közép



5.7. ábra. Az oszcillátorerősség értékek relatív eltérése a CC3/TZVP szintű eredmények függvényében. A bal oldali ábrák a CC2, a jobb oldaliak a CCSD, míg a felső ábrák a LR típusú, az alsó ábrák pedig az EOM típusú eredményeket mutatják a második szett esetén (SC érték 80% felett).

előjelű, átlagos hibája négy-hatszorosa a CCSD módszerének. A nagy átlagos eltérések mellett az adatpontok szórása is jóval nagyobb, közel tízszeres a CC2 szinten (5.6 ábra). A maximális hiba CC2 szinten az 1,3,4,5-tetrazin 1^1B_{1u} állapotához tartozik, mely a degeneráció következménye. CCSD szinten a legnagyobb relatív eltérés a piridazin 1^1B_2 állapotánál figyelhető meg. A módszer 0,006 a.u. értékkel alulbecsli az átmenet oszcillátorerősségét. A jelenség a háromszoros gerjesztésű tagok nagyobb jelentőségének tulajdonítható, hiszen a CC2 módszer is alulbecsli ezen állapot oszcillátorerősségét 0,003 a.u. értékkel.

A második szett esetén a CC2 módszerrel kapott értékek átlagos hibája és szórása mérséklődik, azonban negatív előjelű eltérések is megjelennek, azaz bizonyos állapotok esetén az oszcillátorerősség értékét alulbecsüli a módszer. CCSD szinten az átlagos hiba, valamint a szórás értéke közel kétszeresére nőtt, mivel a módszer kis oszcillátorerősség értékek esetén jelentős relatív eltérést szolgáltat a CC3 eredményekhez képest. A módszer jelentős hibát mutat a formamid $2^1A'$ ($\pi - \pi^*$) állapota esetén, azonban ez az állapot erős vegyérték-Rydberg keveredést mutat a nagy oszcillátor erősséggel rendelkező $3^1A'$ ($n - R$) állapottal, tehát a probléma oka az alkalmazott TZVP báziskészletnek tulajdonítható. Nagy relatív eltérés figyelhető még meg a furán 2^1A_1 állapotánál, amely a kis oszcillátorerősség értékekből származtatható, az abszolút hiba 0,001 a.u. értéken belüli. Mindkét szett esetén látható, hogy az EOM típusú oszcillátorerősség értékek hibája magasabb az LR típusúaknál, mely a két különböző formalizmusból adódik. A különbség

5.5. táblázat. A CC2 és CCSD szintű LR, valamint EOM típusú oszcillátorerősség értékek f relatív eltérése az LR típusú CC3/TZVP értékekhez képest az első szettre (SC érték 80% felett).

	CC2		CCSD	
	f_{LR}	f_{EOM}	f_{LR}	f_{EOM}
adatpont	80	80	80	80
átlag	0,214	0,292	0,101	0,165
MAD	0,309	0,330	0,132	0,159
RMS	0,831	0,863	0,260	0,311
szórás	0,803	0,815	0,231	0,257
maximum	5,984	6,155	1,275	1,539

—— MAD (Mean Absolute Deviation) – átlagos abszolút eltérés ——
RMS (Root Mean Square) – négyzetes közép

azonban nem számottevő, illetve megfigyelhető, hogy a CCSD szinten a két formalizmus közötti eltérés kisebb mértékűvé vált. A Full-CI limitben a két formalizmus már azonos oszcillátorerősség értékeket szolgáltat.

Feltehető tehát, hogy a két formalizmus közötti különbség már a háromszoros gerjesztésű módszerek esetén elenyészővé válik. Ugyanakkor az EOM-CC módszer számítás-igénye kisebb, hiszen a LR formalizmusban további egyenletek megoldása szükséges, így az EOM típusú oszcillátorerősség értékek meghatározásával a számítási idő egy része megtakarítható.

5.4. Nukleobázisok gerjesztett állapotai

A második szettbe tartozó gerjesztett állapotok vizsgálata során megfigyelhető, hogy a nukleobázisok, különösen az uracil és a citozin állapotai, meglepően nagy eltérést mutatnak a gerjesztési energiában a CC3 eredményekhez képest CCSD szinten. Mindamellet az utóbbi időben különösen nagy figyelmet élvez a DNS alkotóelemeinek, a nukleinsavak és nukleobázisok gerjesztett állapotainak vizsgálatára [55, 56], valamint a potenciálfelületek és a kónikus átmetszések tanulmányozása [57]. Ebből kifolyólag meghatározó jelentőséggel bír a Coupled-Cluster szintű módszerek teljesítőképességének alapos vizsgálata [29, 30, 31, 32], valamint ezen molekulák gerjesztett állapotainak részletes tanulmányozása, különös tekintettel a problémás esetekre.

A CC módszerek teljesítményének vizsgálata érdekében összehasonlítottuk a kétszeres gerjesztés tartalmazó CC2 és CCSD, valamint a háromszoros gerjesztést közelítő CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) módszerek által szolgáltatott eredményeket a CC3 szintű értékekkel. A különböző módszerek által leírt átmeneteket asszignációja az EOM vektor kompenenseinek, illetve a sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályáinak (CC2 és CCSD szinten) tanulmányozásával történt.

A számítások eredményeit az 5.6 táblázat foglalja össze. A táblázatban szereplő CC2, CCSD, CC3, CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) szintű gerjesztési energiák mellett az asszignációt segítő LR típusú oszcillátorerősség, valamint SC értékek is megtalálhatóak. A természetes pályák vizsgálatával a nukleobázisok $\pi - \pi^*$ típusú átmenetei egyértelműen azonosíthatóak, ezek az állapotok az alkalmazott módszerek által a megfelelő energiasorrendben következnek. Ugyanakkor, az $n - \pi^*$ állapotokat tanulmányozva az alacsonyabb szintű módszerek esetén az energiasorrend nem érvényes, az uracil és a citozin esetében Rydberg állapotok is megjelennek, valamint CCSD szinten nagy eltérések találhatók a CC3 energiákhoz képest. A megjelenő Rydberg-állapotokat a TZVP bázis diffúz függvények hiányában nem képes megfelelően leírni, azonban elvárható, hogy az egyes módszerek eredményét a báziskészlet hiányossága miatt azonos nagyságú hiba terheli, így lehetőség van a különböző módszerek összehasonlítására.

A nukleobázisok SC értéke, a második szett állapotainak nagy részéhez hasonlóan, 80–90 % között alakul. Az 5.7 táblázatban látható statisztikai elemzés is hasonló eredményt mutat, mint ahogy azt a nagyobb szett esetében megfigyelhettük. (Az analízis során a megjelenő Rydberg-állapotokat is figyelembe vettük, melyek a táblázat „össz” oszlopának állapotai közé tartoznak.) A CCSD módszerrel kapott értékek hibája romlik a második szetthez képest, az átlagos eltérés közel 0,1 eV értékkel nőtt. Az $n - \pi^*$ állapotokat megvizsgálva látható, hogy a CC2 szinten tapasztalt eltérés előjelet vált, ami összhangban van a korábbi megállapítással [32], mely szerint a CC2 módszer alulbecsüli az $n - \pi^*$ átmenetek gerjesztési energia értéket, miközben a $\pi - \pi^*$ állapotokét túlbecsüli.

CCSD szinten különösen nagy eltérés figyelhető meg a CC3 eredményekhez képest. Az $n - \pi^*$ átmenetek esetén ez a hiba a citozin $2^1A''$ (0,48 eV), valamint az uracil $4^1A''$ és $5^1A''$ (0,82 és 0,62 eV) állapotait, a $\pi - \pi^*$ átmenetek esetén az uracil $3^1A'$ (0,47 eV) és a timin $3^1A'$ (0,44 eV) állapotait érinti. A többi állapot esetén a hiba alacsonyabb, 0,34 eV alatti.

Az 5.9 ábra a CC2 és CCSD módszerek hibáját szemlélteti az SC érték függvényében. Az ábráról jól látható, hogy a $\pi - \pi^*$ és $n - \pi^*$ átmeneteknél tapasztalt legnagyobb hibák az SC érték csökkenésével jelennek meg, ami a kétszeres gerjesztésű Coupled-Cluster módszerek jól ismert tulajdonsága. Ahogy az SC érték 85 % körüli érték alá csökken, a CCSD módszer hibája hirtelen megugrik. Azonban, ha ezt az öt, kiugró hibát mutató

5.6. táblázat. A CC2, CCSD, CC3, CCSDR(3) (CCR(3)) és EOM-CCSD(T) (CC(T)) szinten meghatározott szingulett gerjesztési energiák ΔE (eV), valamint a megfelelő LR típusú oszcillátorerősségek f_{LR} (a.u.) és az SC értékek (%) a TZVP bázis alkalmazásával.

molekula	állapot	CC2		CCSD		CC3		SC	CCR(3)		CC(T)
		ΔE	f_{LR}	ΔE	f_{LR}	ΔE	f_{LR}		ΔE	ΔE	
citozin	2 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	4,80	0,049	4,98	0,058	4,72	0,046	86	4,80	4,75	
	1 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	5,02	0,001	5,45	0,002	5,16	0,001	86	5,27	5,23	
	2 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	5,44	0,002	6,00	0,000	5,52	0,001	83	5,84	5,78	
	3 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	5,72	0,165	5,95	0,177	5,61	0,130	85	5,70	5,70	
	3 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	5,98	0,000	6,37	0,000	5,97	0,000	88	5,90	5,93	
	4 $^1A''$ ($\pi - R$)	6,56	0,000	6,67	0,000	6,48	0,000	90	6,54	6,54	
	4 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	6,65	0,631	6,81	0,607	6,61	0,520	88	6,65	6,65	
	5 $^1A''$ ($\pi - R$)	6,88	0,007	6,97	0,001	6,79	0,005	91	6,84	6,86	
timin	6 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,84	0,000	7,16	0,006	6,83	–	–	6,91	6,91	
	1 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	4,95	0,000	5,14	0,000	4,98	0,000	87	5,03	4,97	
	2 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	5,39	0,197	5,60	0,222	5,34	0,172	89	5,41	5,43	
	3 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	6,47	0,080	6,78	0,071	6,34	0,072	83	6,47	6,48	
	2 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,34	0,000	6,58	0,000	6,45	0,000	89	6,49	6,46	
uracil	4 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	6,80	0,250	7,05	0,285	6,71	0,197	88	6,81	6,80	
	1 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	4,92	0,000	5,12	0,000	4,90	0,000	86	4,99	4,93	
	2 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	5,53	0,198	5,70	0,224	5,44	0,174	88	5,51	5,52	
	3 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	6,44	0,058	6,76	0,061	6,29	0,046	83	6,42	6,43	
	2 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,26	0,000	6,50	0,000	6,32	0,000	88	6,41	6,38	
	3 $^1A''$ ($\pi - R$)	6,73	0,000	6,97	0,000	6,77	–	91	6,82	6,84	
	4 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	6,97	0,188	7,19	0,209	6,84	0,152	88	6,94	6,94	
	4 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,91	0,000	7,69	0,001	6,87	–	82	7,15	7,21	
adenin	5 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	7,12	0,000	7,74	0,000	7,12	–	85	7,26	7,31	
	6 $^1A''$ ($\pi - R$)	8,04	0,000	8,14	0,000	7,93	–	–	7,99	8,01	
	2 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	5,29	0,037	5,37	0,002	5,18	–	86	5,27	5,14	
	1 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	5,28	0,001	5,58	0,001	5,34	0,001	88	5,42	5,37	
	3 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	5,42	0,277	5,61	0,297	5,39	–	89	5,46	5,43	
	2 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	5,92	0,002	6,19	0,002	5,96	0,002	88	6,03	5,99	
	3 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,33	0,000	6,61	0,001	6,34	–	–	6,43	6,40	
	4 $^1A'$ ($\pi - \pi^*$)	6,59	0,497	6,83	0,513	6,53	–	87	6,62	6,65	

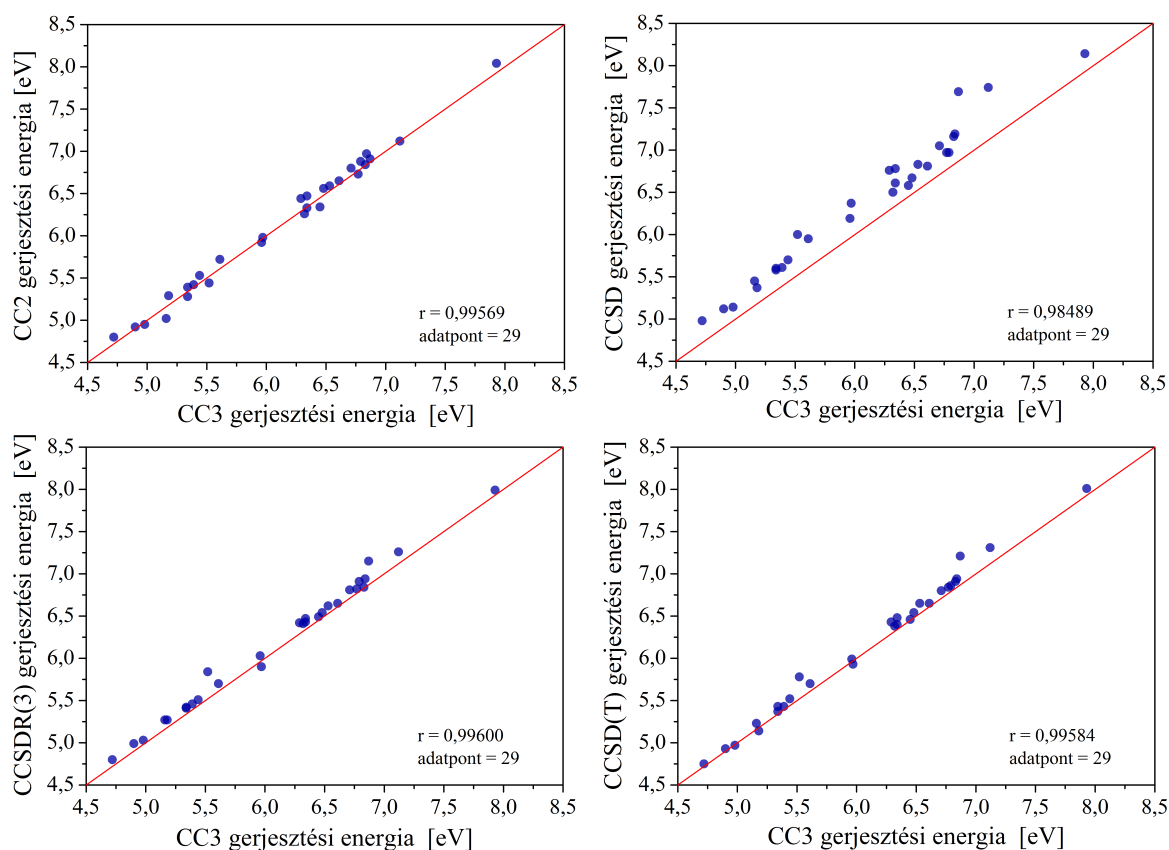
állapotot figyelmen kívül hagyjuk és csak magasabb SC értékkel rendelkező állapotokra koncentrálunk, megállapítható, hogy a módszer sokkal szisztematikusabb, azonos hibát szolgáltat mindkét típusú átmenet esetén.

Meglepő ugyanakkor, hogy CC2 szinten nem találunk jelentős eltéréseket a CC3 értékektől az SC érték csökkenésével, a módszer hibája csak kis mértékben növekszik. Azonban jól látható különbség tehető a $\pi - \pi^*$ és az $n - \pi^*$ állapotok leírását illetően. A CC2 módszer szisztematikus alulbecsli az $n - \pi^*$ állapotok gerjesztési energia értékeit, illetve túlbecsüli a $\pi - \pi^*$ állapotokét. Ennek következtében az állapotok sorrendje gyakran felcserélődik, míg ez a jelenség CCSD szinten nem jellemző. A vizsgált nukleobázisok esetén ugyanakkor, mindkét módszernél megfigyelhető az állapotok felcserélődése a CC3

5.7. táblázat. A nukleobázisok CC2 és CCSD szintű gerjesztési energiáinak eltérése az összes (össz), csak a $\pi - \pi^*$, valamint csak az $n - \pi^*$ állapotok esetén a CC3/TZVP értékekhez képest.

	CC2			CCSD		
	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$
adatpont	29	12	13	29	12	13
átlag	0,03	0,09	-0,03	0,30	0,30	0,34
MAD	0,06	0,03	0,04	0,11	0,07	0,15
RMS	0,08	0,10	0,06	0,34	0,31	0,39
szórás	0,08	0,04	0,05	0,15	0,09	0,19
maximum	0,15	0,15	0,14	0,82	0,47	0,82

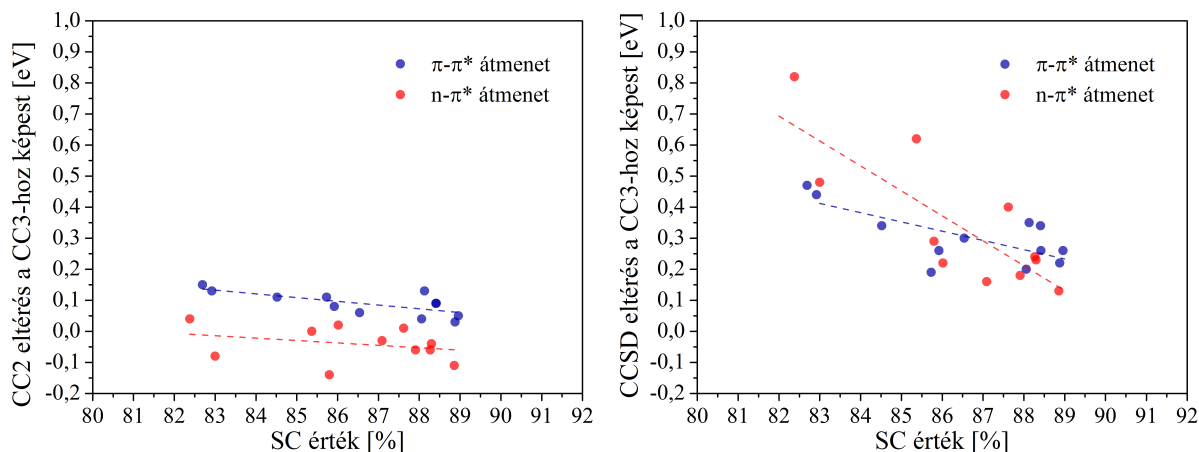
— MAD (Mean Absolute Deviation) – átlagos abszolút eltérés —
 RMS (Root Mean Square) – négyzetes közép



5.8. ábra. A nukleobázisok CC2 (bal felső), a CCSD (jobb felső), a CCSDR(3) (bal alsó) és az EOM-CCSD(T) (jobb alsó) szintű gerjesztési energiáinak a CC3/TZVP értékek függvényében.

eredményekhez képest (5.6 táblázat):

- a citozin 3 $^1A'$ és 2 $^1A''$ állapotai cserélődnek fel CCSD szinten. Ez esetben a CC3 eredmények is 0,1 eV értéken belül vannak.
- a timin 3 $^1A'$ és 2 $^1A''$ állapotai CC2 és CCSD szinten egyaránt. A CC2 módszer hibájának előjele ellentétes a két állapot esetén, míg CCSD szinten az alacsonyabban



5.9. ábra. A nukleobázisok CC2 (bal oldal) és CCSD (jobb oldal) szintű gerjesztési energiáinak eltérése a CC3 módszerhez képest az SC érték függvényében.

fekvő $3^1A'$ állapot adja az egyik legnagyobb pozitív előjelű hibát, ami az állapotok felcserélődéséhez vezet.

- az uracil $3^1A'$ és $2^1A''$ állapotai CC2 és CCSD szinten egyaránt. Azonos megállapítás tehető, mint a timin esetén, mely a szerkezeti hasonlóságból ered.
- az adenin $2^1A'$ és $1^1A''$ állapotai CC2 szinten, mely szintén az ellentétes előjelű hiba következménye.

Az 5.8 táblázat a háromszoros gerjesztésű tagokat nem-iteratív módon közelítő CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) módszerekkel kapott eredmények statisztikai elemzését szemlélteti. Megfigyelhető, hogy a CC3 értékektől való átlagos eltérés mindkét módszeres esetén 0,1 eV alatt van azonosan az $n - \pi^*$ és $\pi - \pi^*$ átmenetek esetén is. A két módszer, a CCSD-hez hasonlóan szisztematikusan mondható, hiszen az abszolút átlagos eltérés értéke nullához közelít. A legnagyobb hiba, ugyanakkor különösen nagy: a citozin $2^1A''$ állapota esetén 0,32 eV a CCSDR(3), valamint 0,34 eV az EOM-CCSD(T) szinten. Ez azonban pontosan az az állapot, amelyre a legnagyobb hibát kaptuk a CCSD módszerrel is. A nem-iteratív közelítő módszerekkel számított adatokból úgy tűnik tehát, hogy háromszoros gerjesztésű tagok korrekcióját figyelembe véve nem javítható ki teljesen a CCSD módszer hibája, hiszen az uracil $4^1A''$ állapotánál 0,28 eV és 0,32 eV nagyságú eltérés figyelhető meg rendre a CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) módszerek esetén.

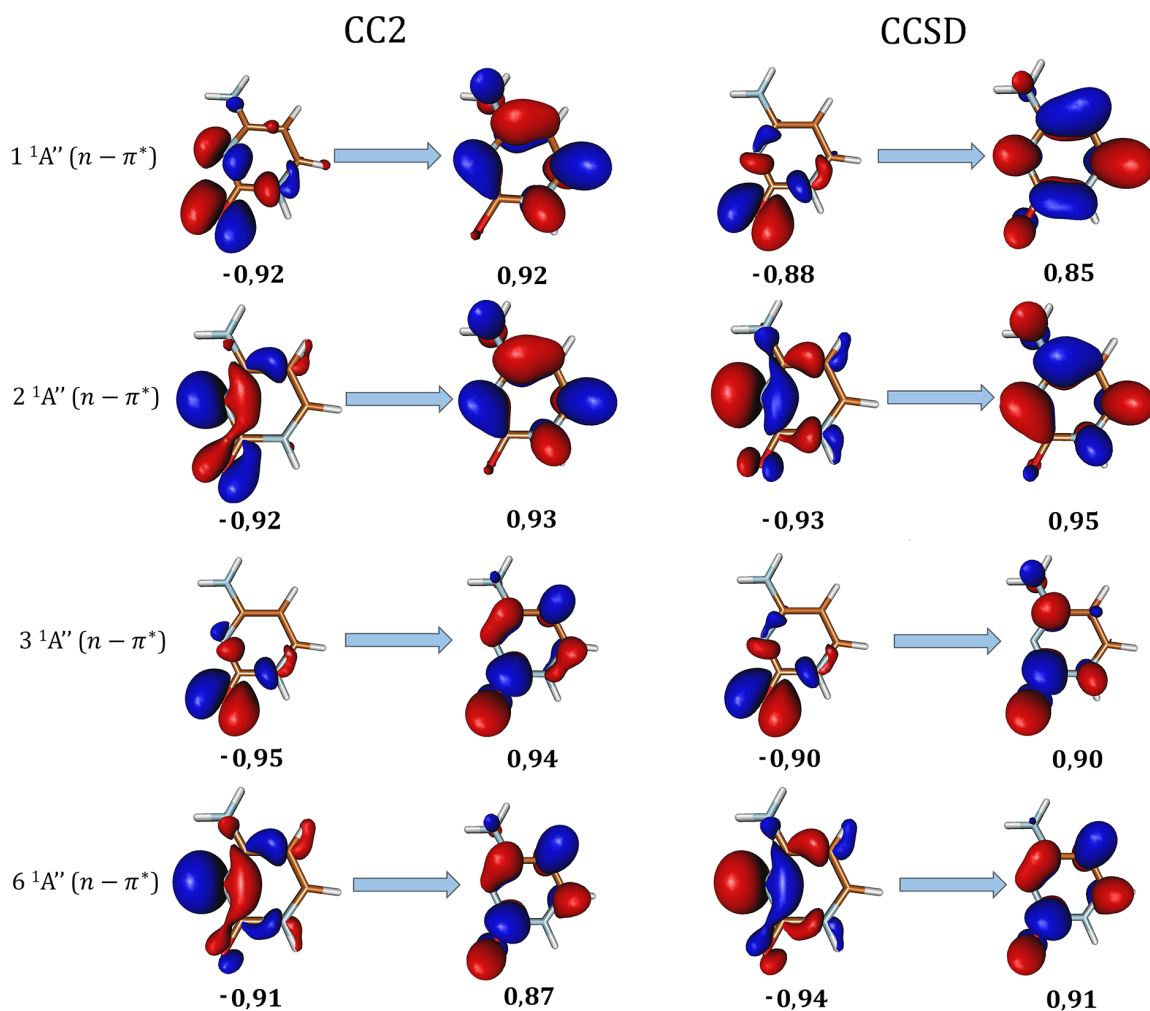
A citozin és az uracil $n - \pi^*$ típusú átmeneteinek kellően pontos leírására tehát CCSD szinten nem tehető meg, mely fő okaként a kétszeres gerjesztések arányának növekedése nevezhető meg, amely az SC érték csökkenésében is megmutatkozik. Felmerül a kérdés ugyanakkor, hogy a szintén kétszeres gerjesztésű módszer, a CC2 esetén miért nem tapasztalunk ilyen jelentős változást az SC érték csökkenésével. A továbbiakban a citozin és az uracil négy legalacsonyabban fekvő $n - \pi^*$ átmenetét részletes tanulmányozom.

Az 5.10 ábrán a citozin négy legalacsonyabb energiájú $n - \pi^*$ típusú átmenetéhez tartozó természetes pályák láthatók a CC2, illetve a CCSD szinten meghatározva. Az ábrák az egyes átmenetekhez tartozó pályapárokat szemléltetik. A bal oldalon a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés a jobb oldalon levő, pozitív sajátértékű pályára történt. A karbonilcsoport oxigénjén, valamint a gyűrű nitrogénjén egy-egy nemkötő elektronpár látható (n pályák), ahonnan a gerjesztés a π^* pályákra történt: a

5.8. táblázat. A nukleobázisok CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) szintű gerjesztési energiáinak eltérése az összes (össz), csak a $\pi - \pi^*$, valamint csak az $n - \pi^*$ állapotok esetén a CC3/TZVP értékekhez képest.

	CCSDR(3)			EOM-CCSD(T)		
	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$	$\Delta E^{(\text{össz})}$	$\Delta E^{(\pi-\pi^*)}$	$\Delta E^{(n-\pi^*)}$
adatpont	29	12	13	29	12	13
átlag	0,09	0,09	0,10	0,08	0,08	0,09
MAD	0,04	0,02	0,07	0,05	0,04	0,08
RMS	0,11	0,09	0,14	0,11	0,09	0,14
szórás	0,07	0,02	0,10	0,08	0,05	0,11
maximum	0,32	0,13	0,32	0,34	0,14	0,34

—— MAD (Mean Absolute Deviation) – átlagos abszolút eltérés ——
 RMS (Root Mean Square) – négyzetes közép



5.10. ábra. A citozin legalacsonyabb négy $n - \pi^*$ átmenetéhez tartozó sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályái a CC2 és CCSD szinten. A nyíl baloldalán a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés történt, míg a jobb oldalon a pozitív sajátértékű pályák szerepelnek, ahova a gerjesztés történt.

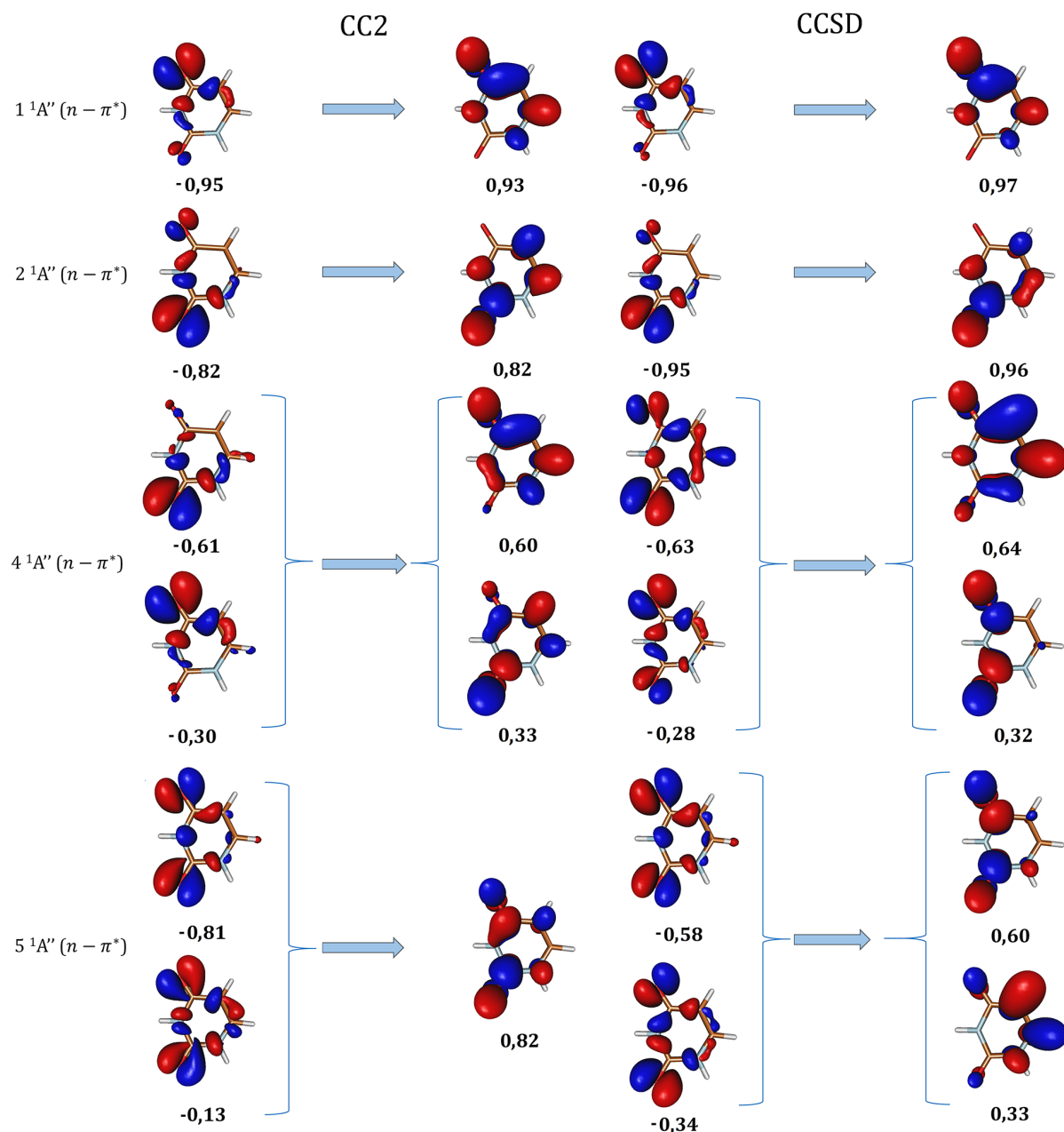
gyűrű π -rendszerét és az aminocsoportot magába foglaló, valamint a karbonilcsoport π -kötését tartalmazó pályára. A két n és a két π^* pálya négy különböző átmenetnek ad lehetőséget, melyek az ábrán láthatóak. Az első és a harmadik átmenet főként az oxigén nemkötő elektronpárját érinti, míg a második és negyedik a nitrogénhez rendelhető. A gerjesztés az első és második esetben a gyűrű π -rendszerére, míg a harmadik és negyedik esetben a karbonilcsoport π -kötésére történik. A második és negyedik átmenet esetén a két módszer természetes pályái közt alig vehető észre különbség, a CCSD módszer esetén a két nemkötő centrum kisebb mértékben keveredik. Az első és a harmadik állapotnál CC2 szinten a gerjesztés az aminocsoporthoz, illetve a karbonilcsoport lazító pályájához tartozik, míg CCSD szinten mindkét pálya kismértékben megjelenik.

A CC3 szintű természetes pályák a rendelkezésre álló programcsomagok által jelenleg nem határozhatók meg, ezért a módszerek közti összehasonlítás az EOM-vektor komponensei alapján történhet. Megállapítható, hogy a CC2 és CC3 szinten az EOM-vektorok hasonlóak, míg a CCSD szintű vektor jelentősen eltér, ami a legnagyobb, 0,48 eV értékű hibához vezet CCSD szinten.

Az 5.11 ábrán az uracil természetes pályái láthatóak. Ebben az esetben a két karbonil oxigénen levő nemkötő elektronpár szolgáltatja az átmenetek n pályáit. A gerjesztett állapot a gyűrű π -rendszerét, valamint a két karbonil csoport π lazító pályáit foglalja magába. Az első két $n - \pi^*$ típusú átmenet mindkét módszer esetén nagyon hasonló, a gerjesztés az adott karbonilcsoport oxigénjének nemkötő elektronpárjáról a csoport CO kötésének lazító pályájára történik. A két módszer ezen két állapot esetén jól teljesít, valamint az SC érték is 85 % feletti. A $4^1A''$ állapot esetén jelentős különbség figyelhető meg a két módszer természetes pályái között. Amíg a két n pálya CC2 szinten az egyik, illetve másik oxigén atomon lokalizálódik, addig CCSD szinten erős keveredés figyelhető meg a két nemkötő centrum között. A π^* pályák esetén CC2 szinten a nagyobb komponensű az $1^1A''$, míg a kisebb komponensű a $2^1A''$ állapotéhoz hasonló. Azonban CCSD szinten a nagyobb komponensű pálya a gyűrű π -rendszerét, valamint kismértékben a két karbonilcsoportot is magába foglalja, míg a kisebb komponensű pálya majdnem tisztán a két karbonil CO lazító pálya keveréke. A CCSD szinten történő erős keveredés a legnagyobb hibát eredményezi a teljes szettre nézve, melynek értéke 0,82 eV a CC3 módszerhez képest. Az $5^1A''$ állapotnál mindkét módszer esetén erős keveredés figyelhető meg a két karbonil nemkötő pálya részvételével. A két komponens betöltési száma azonban jelentősen eltér a két módszer esetén. A gerjesztett állapot a gyűrű π -rendszerét valamint a két karbonilcsoport lazító pályáját foglalja magába CC2 szinten egy, míg CCSD szinten két komponens eredményezve, hasonlóan a $4^1A''$ állapothoz. A keveredés CCSD szinten ismét nagy, ami 0,62 eV nagyságú eltéréshez vezet.

Minthogy jelentős mértékű eltérés figyelhető meg a gerjesztési energiákban az uracil $4^1A''$ és $5^1A''$ állapotainál CC2 és CCSD szinten is egyaránt, a sűrűségkülönbségmátrix természetes pályáit a diffúz függvényeket is tartalmazó aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázisban is részletesen tanulmányoztuk (5.9 táblázat), valamint a gerjesztési energia értékének változását is figyelembe vettük a CC3 eredményekhez képest.

Az $n - \pi^*$ típusú állapotokhoz tartozó gerjesztési energiákban nem mutatkozik jelentős változás azon a közel 0,1 eV mértékű csökkenésen kívül, melyet korábban láttunk a báziskészletek vizsgálata során. A Rydberg-állapotok esetén ugyanakkor jelentős csökkenés figyelhető meg, mivel a diffúz függvényeket tartalmazó báziskészletek által ezen állapotok leírása is megfelelő lesz. A dupla és tripla-zéta minőségű „augmented” báziskészletek között 0,05 eV-nál kisebb eltérés tapasztalható a vegyértékállapotok esetén, így elegendő az alacsonyabb számítási igényű CC3/aug-cc-pVDZ szinten kapott eredményekkel való



5.11. ábra. Az uracil legalacsonyabb négy $n - \pi^*$ átmenetéhez tartozó sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályái a CC2 és CCSD szinten. A nyíl baloldalon a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés történt, míg a jobb oldalon a pozitív sajátértékű pályák szerepelnek, ahova a gerjesztés történt.

összehasonlítás. Míg a CC2 módszer értékei a TZVP bázis esetén a CC3 értékek körül szórnak, addig aug-cc-pVDZ bázisban az állapotok energiáját minden esetben alulbecsüli a CC2 módszer, a 4 $^1A''$ állapot esetén már 0,17 eV értékkel. A CCSD módszer esetén kismértékű javulás figyelhető meg, a harmadik és negyedik $n - \pi^*$ állapotok esetén a hiba értéke 0,06 eV-tal csökken.

A sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályáit megvizsgálva CC2 szinten nem tapasztalható említésre méltó változás a különböző bázisok által leírt pályák alakjában (Függelék

5.9. táblázat. Az uracil legalacsonyabb energiájú négy $n - \pi^*$ és Rydberg típusú gerjesztett állapotainak ΔE gerjesztési energiái eV-ban a CC2, CCSD és CC3 módszerek és a TZVP, aug-cc-pVDZ (ADZ) és aug-cc-pVTZ (ATZ) báziskészletek kombinációi által meghatározva.

állapot	CC2			CCSD			CC3	
	TZVP	ADZ	ATZ	TZVP	ADZ	ATZ	TZVP	ADZ
1 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	4,92	4,84	4,81	5,12	5,11	5,11	4,90	4,88
2 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,26	6,12	6,09	6,50	6,45	6,44	6,32	6,24
3 $^1A''$ ($\pi - R$)	6,73	5,84	6,00	6,97	6,00	6,17	6,77	5,88
4 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	6,91	6,57	6,55	7,69	7,50	7,55	6,87	6,74
5 $^1A''$ ($n - \pi^*$)	7,12	6,99	6,95	7,74	7,60	7,63	7,12	7,04
6 $^1A''$ ($\pi - R$)	8,04	6,77	6,91	8,14	6,97	7,12	7,93	6,83

A.1 ábra). Nem ez a helyzet CCSD szinten (Függelék A.2 ábra). Míg az 1 $^1A''$ és 2 $^1A''$ állapotok esetén azonos alakú pályákat kapunk, a harmadik és negyedik állapotnál lényeges különbség figyelhető meg, melyeknél a legnagyobb hibát eredményezte a CCSD módszer. A diffúz függvényeket is tartalmazó bázisoknál a pályák keveredése mérséklődik, megkezdődik azok szétválása, így az egyes állapotok leíró komponensek az 1 $^1A''$ és 2 $^1A''$ állapotok kombinációiként jellemezhetők.

A CCSD módszer hibájának kijavítása tehát túlmutat a nagyobb báziskészlet alkalmazásán, a korábban megvizsgált nem-iteratív háromszoros gerjesztésű módszerekkel (EOM-CCSD(T) és CCSDR(3)) a gerjesztési energiaértékek pontossága nagyobb mértékben korrigálható. A probléma tehát CCSD szinten a kétszeres gerjesztések hányadának növekedésének tulajdonítható, míg CC2 szinten a báziskészletek vizsgálatánál látott Rydberg-állapotok megjelenése vezet az energiaértékek alulbecsléséhez.

6. fejezet

Összefoglalás

A munka során 28 különböző zárt héjú szerves molekula gerjesztett állapotait tanulmányoztuk. Megvizsgáltuk a kétszeres gerjesztést tartalmazó CC2 és CCSD módszerek teljesítőkéességét a magasabb elméleti szintű CC3 módszer alkalmazásával. Meghatároztuk az egyes szingulett átmenetek vertikális gerjesztési energia értékeit, valamint az átmenetekhez rendelhető oszcillátorerősség értékeket CC2, CCSD és CC3 szinten egyaránt.

Vizsgálataink alapján a következő megállapításokat tesszük:

- A CC2 és CCSD szintű gerjesztési energia a CC3 módszer eredményeihez viszonyítva egyaránt kellően pontos, az eltérés mértéke általában nem haladja meg a 0,2–0,3 eV értéket.
- A CC2 gerjesztési energiák átlagos eltérésének nagysága közel nulla, azonban az adatpontok a CC3 értékek körül jelentős szórással rendelkeznek. A CCSD módszer jóval szisztematikusabb a CC2 módszernél, azonban átlagosan mintegy 0,2 eV mértékben túlbecsüli a CC3 szintű gerjesztési energia értékét. Ugyanakkor kiugróan nagy eltérés figyelhető meg az uracil legalacsonyabb $n - \pi^*$ állapotánál, ekkor a CCSD módszer hibája eléri a 0,8 eV értéket is.
- Habár a nem-iteratív CCSDR(3) és EOM-CCSD(T) módszerek minden esetben javítják az eredmények pontosságát, az uracil $n - \pi^*$ állapotai esetén nem képesek a CCSD módszerből eredő hibát kompenzálni.
- A két kétszeres gerjesztésű módszer (CC2 és CCSD), valamint a két formalizmus (LR és EOM) által szolgáltatott oszcillátorerősség értékek kvalitatíven és kvantitatíven is helyesek. A CCSD módszer megbízhatóbb értékeket szolgáltat a CC2-nél, a CCSD értékek átlagos hibája és szórása is alacsonyabb. A tanulmányozott két formalizmus közül az LR típusú értékek mindig pontosabbak, azonban a két formalizmus közötti eltérés nem számottevő, már CCSD szinten mérséklődik.

Összességében elmondható, hogy a gerjesztési energia szempontjából a CCSD módszer valamivel szisztematikusabb, mint a CC2 módszer, azonban az utóbbi lényegesen gazdaságosabb, így nagyobb rendszerek esetén ennek használata javasolható. Az oszcillátorerősség értékek esetén az LR és az EOM formalizmus közötti eltérés nem jelentős, ezáltal a számítási idő egy része megtakarítható az EOM típusú oszcillátorerősség értékek számításával.

Jelen dolgozat eredményei két nemzetközi folyóiratban megjelent közlemény formájában is dokumentálásra kerültek [58, 59].

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Prof. Dr. Szalay Péternek, hogy az elvégzett munka során készségesen állt rendelkezésemre, valamint hasznos tanácsaival, ötleteivel segítette dolgozatom megszületését. Továbbá köszönettel tartozom a kutatócsoport tagjainak, Benda Zsuzsannának, Tajti Attilának, Pillió Zoltánnak, Pós Eszternek és Anton Pershinnek a munkám során nyújtott segítségükért.

A. Függelék

Tartalom:

- A.1 táblázat. A CC2, CCSD, CC3 és CCSDT szinten különböző bázisban meghatározott szingulett vertikális gerjesztési energiák ΔE (eV).
- A.2 táblázat. A CC2, CCSD és CC3 szinten meghatározott szingulett gerjesztési energiák ΔE (eV), valamint a megfelelő LR és EOM típusú oszcillátorerősségek f (a.u.) és az SC értékek (%) a TZVP bázis alkalmazásával.
- A.1 ábra. Az uracil legalacsonyabb négy $n-\pi^*$ átmenetéhez tartozó sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályái CC2 szinten különböző bázisban meghatározva. A nyíl baloldalán a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés történt, míg a jobb oldalon a pozitív sajátértékű pályák szerepelnek, ahova a gerjesztés történt.
- A.2 ábra. Az uracil legalacsonyabb négy $n-\pi^*$ átmenetéhez tartozó sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályái CCSD szinten különböző bázisban meghatározva. A nyíl baloldalán a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés történt, míg a jobb oldalon a pozitív sajátértékű pályák szerepelnek, ahova a gerjesztés történt.

A.1. táblázat. A CC2, CCSD, CC3 és CCSDT szinten különböző bázisban meghatározott szingulett vertikális gerjesztési energiák ΔE (eV).

molekula	állapot	bázis	CC2	CCSD	CC3	CCSDT
			ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
etilén	$1^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	TZVP	8,40	8,51	8,37	8,38
		cc-pVTZ	8,37	8,44	8,31	8,32
		aug-cc-pVDZ	7,90	8,01	7,91	7,92
		aug-cc-pVTZ	7,90	8,00	7,88	7,90
		aug-cc-pVQZ	7,91	8,00	7,88	7,90
		aug-cc-pV5Z	7,91	8,00	7,88	7,90
1,3-butadién	$1^1B_u (\pi - \pi^*)$	TZVP	6,49	6,72	6,58	6,59
		cc-pVTZ	6,41	6,62	6,48	6,50
		aug-cc-pVDZ	6,14	6,35	6,23	6,25
		aug-cc-pVTZ	6,13	6,33	6,20	–
		aug-cc-pVQZ	6,14	6,32	–	–
	$2^1A_g (\pi - \pi^*)$	TZVP	7,64	7,41	6,78	6,66
		cc-pVTZ	7,65	7,53	6,82	6,71
		aug-cc-pVDZ	7,05	7,06	6,64	6,55
		aug-cc-pVTZ	7,06	7,09	6,63	–
		aug-cc-pVQZ	7,07	7,10	–	–
ciklopropén	$1^1B_1 (\sigma - \pi^*)$	TZVP	6,96	6,96	6,90	6,89
		cc-pVTZ	6,91	6,91	6,84	6,83
		aug-cc-pVDZ	6,76	6,78	6,72	6,71
		aug-cc-pVTZ	6,73	6,76	6,68	6,68
		aug-cc-pVQZ	6,74	6,77	6,92	–
	$1^1B_2 (\pi - \pi^*)$	TZVP	7,17	7,24	7,10	7,11
		cc-pVTZ	7,08	7,12	6,99	7,00
		aug-cc-pVDZ	6,73	6,82	6,71	6,72
		aug-cc-pVTZ	6,72	6,80	6,67	6,68
		aug-cc-pVQZ	6,73	6,80	6,67	–
formaldehid	$2^1A_1 (n - R)$	TZVP	9,52	9,77	9,53	9,55
		cc-pVTZ	9,39	9,68	9,44	9,45
		aug-cc-pVDZ	7,37	8,07	8,10	8,08
		aug-cc-pVTZ	7,50	8,22	8,19	8,18
		aug-cc-pVQZ	7,56	8,28	8,23	8,22
	$3^1A_1 (\pi - \pi^*)$	TZVP	10,34	10,54	10,45	10,44
		cc-pVTZ	10,32	10,49	10,37	10,36
		aug-cc-pVDZ	9,94	9,59	9,42	9,42
		aug-cc-pVTZ	9,78	9,51	9,31	9,32
		aug-cc-pVQZ	9,72	9,49	9,29	9,30
	$1^1B_1 (\sigma - \pi^*)$	TZVP	9,36	9,26	9,19	9,17
		cc-pVTZ	9,30	9,21	9,12	9,11
		aug-cc-pVDZ	9,29	9,24	9,17	9,15
		aug-cc-pVTZ	9,19	9,14	9,05	9,04
		aug-cc-pVQZ	9,19	9,15	9,05	9,04

molekula	állapot	bázis	CC2	CCSD	CC3	CCSDT
			ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
formamid	$1\ ^1A_2\ (n - \pi^*)$	TZVP	4,10	3,97	3,95	3,93
		cc-pVTZ	4,08	3,98	3,94	3,92
		aug-cc-pVDZ	4,02	3,94	3,93	3,91
		aug-cc-pVTZ	4,00	3,94	3,89	3,87
		aug-cc-pVQZ	4,00	3,95	3,90	3,88
	$1\ ^1A''\ (n - \pi^*)$	TZVP	5,76	5,66	5,66	5,63
		cc-pVTZ	5,76	5,70	5,67	5,64
		aug-cc-pVDZ	5,64	5,62	5,62	5,58
		aug-cc-pVTZ	5,59	5,60	5,56	5,53
		aug-cc-pVQZ	5,59	5,61	–	–
	$2\ ^1A'\ (\pi - \pi^*)$	TZVP	7,20	7,51	7,23	7,24
		cc-pVTZ	7,30	7,62	7,34	7,34
		aug-cc-pVDZ	7,23	7,65	7,55	7,54
		aug-cc-pVTZ	7,33	7,73	7,55	7,54
		aug-cc-pVQZ	7,45	7,77	–	–
	$3\ ^1A'\ (n - R)$	TZVP	8,00	8,52	8,27	8,27
		cc-pVTZ	7,97	8,59	8,33	8,33
		aug-cc-pVDZ	6,12	6,80	6,60	6,60
		aug-cc-pVTZ	6,27	6,95	6,69	6,69
		aug-cc-pVQZ	6,32	7,01	–	–
	$4\ ^1A'\ (n - R)$	TZVP	8,16	8,73	8,47	8,46
		cc-pVTZ	8,23	8,78	8,47	8,46
		aug-cc-pVDZ	6,70	7,38	7,27	7,25
		aug-cc-pVTZ	6,84	7,50	7,35	7,34
		aug-cc-pVQZ	6,90	7,54	–	–
	$7\ ^1A'\ (\pi - \pi^*)$	TZVP	11,24	11,33	10,94	10,90
		cc-pVTZ	11,41	11,43	11,11	11,09
		aug-cc-pVDZ	10,58	11,16	10,87	10,60
		aug-cc-pVTZ	10,09	10,73	10,49	–
		aug-cc-pVQZ	10,50	11,05	–	–
	$8\ ^1A'\ (n - R)$	TZVP	11,50	11,98	11,77	11,75
		cc-pVTZ	11,96	12,56	12,13	12,14
		aug-cc-pVDZ	11,14	11,44	11,16	11,15
		aug-cc-pVTZ	10,78	11,29	11,15	–
		aug-cc-pVQZ	10,52	11,11	–	–

A.2. táblázat. A CC2, CCSD és CC3 szinten meghatározott szingulett gerjesztési energiák ΔE (eV), valamint a megfelelő LR és EOM típusú oszcillátorerősségek f (a.u.) és az SC értékek (%) a TZVP bázis alkalmazásával.

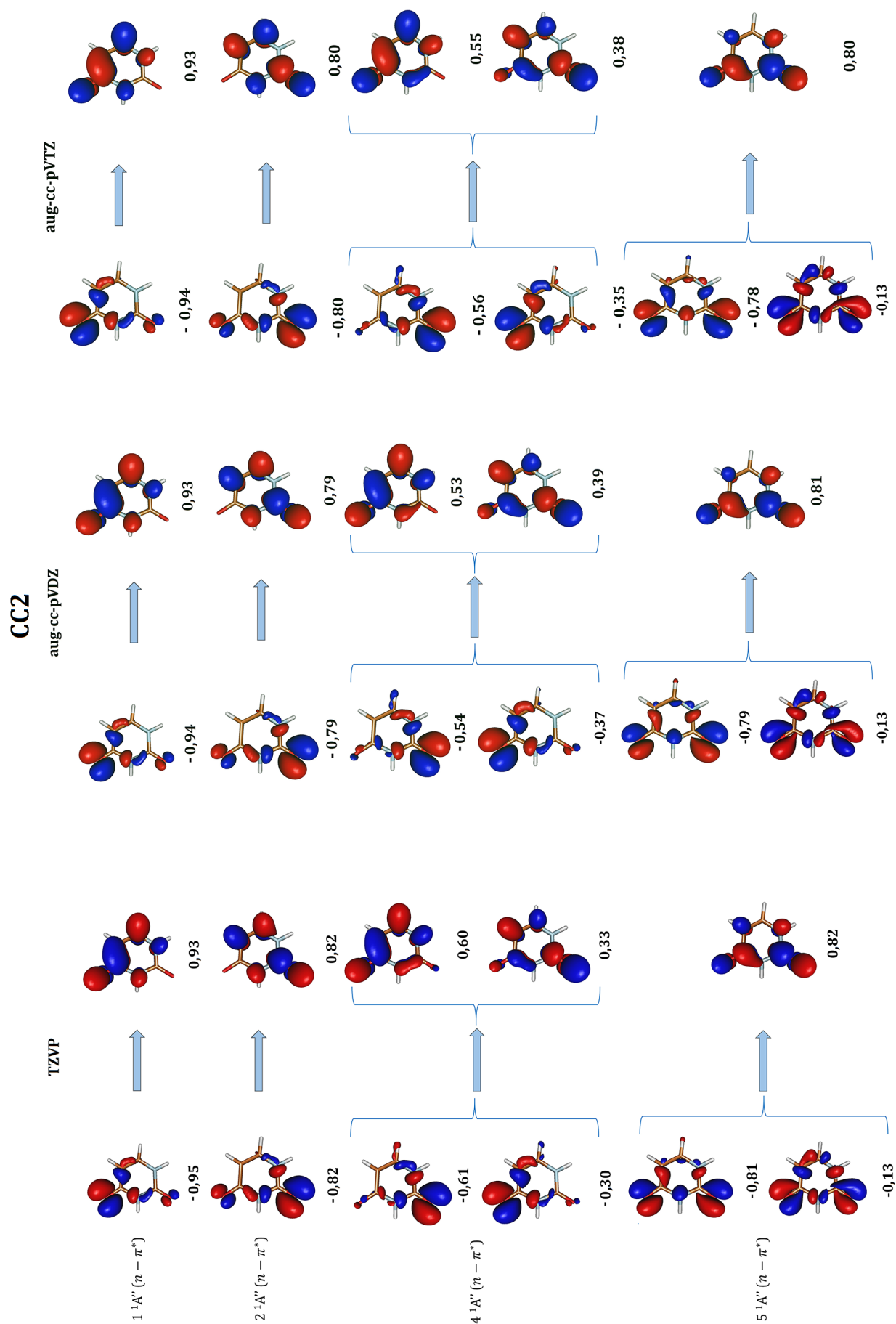
molekula	állapot	CC2			CCSD			CC3		
		ΔE	f_{LR}	f_{EOM}	ΔE	f_{LR}	f_{EOM}	ΔE	f_{LR}	SC ^a
etilén	1 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	8,40	0,431	0,466	8,51	0,410	0,418	8,37	0,389	96,86
1,3-butadién	1 $^1B_u (\pi - \pi^*)$	6,49	0,810	0,883	6,72	0,776	0,801	6,58	0,726	93,74
	2 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	7,64	0,000	0,000	7,42	0,000	0,000	6,78	0,000	72,85
1,3,5-hexatrién	1 $^1B_u (\pi - \pi^*)$	5,41	1,273	1,395	5,72	1,213	1,256	5,58	1,129	92,58
	2 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	6,67	0,000	0,000	6,61	0,000	0,000	5,72	0,000	65,83
1,3,5,7-oktatetraén	1 $^1B_u (\pi - \pi^*)$	4,72	1,758	1,932	5,07	1,665	1,727	4,94	1,549	91,87
	2 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	5,88	0,000	0,000	5,98	0,000	0,000	4,98	0,000	62,99
ciklopropén	1 $^1B_1 (\sigma - \pi^*)$	6,96	0,001	0,002	6,96	0,001	0,001	6,90	0,001	92,97
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,17	0,086	0,096	7,24	0,083	0,087	7,10	0,083	95,46
ciklopentadién	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	5,69	0,110	0,120	5,86	0,097	0,103	5,73	0,093	94,33
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	7,05	0,011	0,012	7,05	0,008	0,000	6,62	0,005	79,29
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	8,86	0,658	0,705	8,95	0,648	0,673	8,69	0,596	93,14
norbornadién	1 $^1A_2 (\pi - \pi^*)$	5,57	0,000	0,000	5,80	0,000	0,000	5,64	0,000	93,42
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	6,37	0,024	0,026	6,68	0,029	0,031	6,49	0,027	91,86
	2 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,65	0,185	0,203	7,87	0,187	0,197	7,64	0,185	93,84
	2 $^1A_2 (\pi - \pi^*)$	7,66	0,000	0,000	7,87	0,000	0,000	7,71	0,000	92,96
benzol	1 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	5,27	0,000	0,000	5,19	0,000	0,000	5,07	0,000	85,83
	1 $^1B_{1u} (\pi - \pi^*)$	6,68	0,000	0,000	6,74	0,000	0,000	6,68	0,000	93,59
	1 $^1E_{1u} (\pi - \pi^*)$	7,44	0,695	0,732	7,65	0,686	0,729	7,45	0,630	92,22
	2 $^1E_{2g} (\pi - \pi^*)$	9,03	0,000	0,000	9,21	0,000	0,000	8,43	0,000	72,33
naftalin	1 $^1B_{3u} (\pi - \pi^*)$	4,45	0,000	0,000	4,41	0,000	0,000	4,27	0,000	85,24
	1 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	4,96	0,094	0,105	5,21	0,083	0,092	5,03	0,085	90,61
	2 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	6,22	0,000	0,000	6,23	0,000	0,000	5,98	0,000	82,26
	1 $^1B_{1g} (\pi - \pi^*)$	6,21	0,000	0,000	6,53	0,000	0,000	6,07	0,000	79,64
	2 $^1B_{3u} (\pi - \pi^*)$	6,25	1,452	1,533	6,55	1,461	1,563	6,33	1,325	90,67
	2 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	6,57	0,272	0,284	6,77	0,294	0,325	6,57	0,239	90,49
	2 $^1B_{1g} (\pi - \pi^*)$	6,82	0,000	0,000	6,97	0,000	0,000	6,79	0,000	91,25
	3 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	7,34	0,000	0,000	7,76	0,000	0,000	6,90	0,000	70,04
	3 $^1B_{3u} (\pi - \pi^*)$	8,86	0,010	0,011	9,03	0,014	0,015	8,12	0,005	58,72
	3 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	8,46	0,549	0,576	8,77	0,538	0,570	8,44	0,498	87,93
	3 $^1B_{1g} (\pi - \pi^*)$	8,86	0,010	0,011	9,03	0,014	0,015	8,12	0,005	58,72
furán	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	6,75	0,172	0,184	6,80	0,159	0,167	6,60	0,155	92,89
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	6,88	0,003	0,003	6,89	0,001	0,002	6,62	0,001	84,92
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	8,79	0,507	0,538	8,83	0,500	0,525	8,53	0,450	90,67
pirrol	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	6,61	0,006	0,006	6,61	0,005	0,006	6,41	0,004	85,97
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	6,88	0,182	0,193	6,87	0,166	0,174	6,71	0,167	91,64
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	8,44	0,533	0,562	8,43	0,527	0,553	8,17	0,478	90,20
imidazol	2 $^1A' (\pi - \pi^*)$	6,73	0,089	0,094	6,79	0,088	0,092	6,58	0,081	87,24
	2 $^1A'' (n - \pi^*)$	6,86	0,003	0,003	7,01	0,005	0,005	6,83	0,004	87,62
	3 $^1A' (\pi - \pi^*)$	7,28	0,084	0,090	7,27	0,081	0,085	7,10	0,082	89,76
	4 $^1A'' (n - \pi^*)$	8,01	0,006	0,006	8,15	0,004	0,004	7,94	0,005	89,38
	5 $^1A' (\pi - \pi^*)$	8,63	0,407	0,425	8,69	0,420	0,441	8,45	0,410	88,79
piridin	1 $^1B_1 (n - \pi^*)$	5,12	0,005	0,005	5,26	0,006	0,006	5,06	0,005	88,15
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	5,32	0,025	0,027	5,27	0,022	0,024	5,15	0,021	85,90
	2 $^1A_2 (n - \pi^*)$	5,39	0,000	0,000	5,73	0,000	0,000	5,51	0,000	87,70
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	6,88	0,021	0,022	6,94	0,015	0,015	6,85	0,014	92,78
	2 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,61	0,550	0,579	7,81	0,548	0,586	7,59	0,482	89,67
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	7,72	0,497	0,526	7,94	0,590	0,629	7,70	0,526	91,54

molekula	állapot	CC2			CCSD			CC3		
		ΔE	f_{LR}	f_{EOM}	ΔE	f_{LR}	f_{EOM}	ΔE	f_{LR}	SC ^a
piridin	5 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	9,00	0,000	0,000	9,44	0,002	0,002	8,68	0,004	74,08
	3 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	9,37	0,012	0,012	9,64	0,014	0,015	8,78	0,030	65,18
	4 $^1B_2 (n - R)$	8,79	0,134	0,138	9,39	0,105	0,106	9,11	0,114	88,69
	1 $^1B_1 (n - \pi^*)$	5,12	0,005	0,005	5,26	0,006	0,006	5,06	0,005	88,15
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	5,32	0,025	0,027	5,27	0,022	0,024	5,15	0,021	85,90
	2 $^1A_2 (n - \pi^*)$	5,39	0,000	0,000	5,73	0,000	0,000	5,51	0,000	87,70
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	6,88	0,021	0,022	6,94	0,015	0,015	6,85	0,014	92,78
	2 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,61	0,550	0,579	7,81	0,548	0,586	7,59	0,482	89,67
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	7,72	0,497	0,526	7,94	0,590	0,629	7,70	0,526	91,54
	5 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	9,00	0,000	0,000	9,44	0,002	0,002	8,68	0,004	74,08
	3 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	9,37	0,012	0,012	9,64	0,014	0,015	8,78	0,030	65,18
	4 $^1B_2 (n - R)$	8,79	0,134	0,138	9,39	0,105	0,106	9,11	0,114	88,69
pirazin	1 $^1B_{3u} (n - \pi^*)$	4,27	0,007	0,007	4,42	0,008	0,008	4,25	0,007	89,93
	1 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	5,14	0,071	0,076	5,14	0,067	0,071	5,02	0,062	86,25
	1 $^1A_u (n - \pi^*)$	4,95	0,000	0,000	5,30	0,000	0,000	5,05	0,000	88,38
	1 $^1B_{2g} (n - \pi^*)$	5,93	0,000	0,000	6,03	0,000	0,000	5,74	0,000	84,96
	1 $^1B_{1g} (n - \pi^*)$	6,71	0,000	0,000	7,14	0,000	0,000	6,76	0,000	83,82
	1 $^1B_{1u} (\pi - \pi^*)$	7,10	0,096	0,102	7,18	0,074	0,078	7,07	0,070	93,34
	2 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	8,08	0,400	0,421	8,29	0,422	0,455	8,05	0,376	89,72
	2 $^1B_{1u} (\pi - \pi^*)$	8,14	0,424	0,448	8,34	0,458	0,491	8,06	0,407	90,89
	3 $^1A_g (\pi - \pi^*)$	9,26	0,000	0,000	9,55	0,000	0,000	8,70	0,000	74,29
	1 $^1B_{3g} (\pi - \pi^*)$	9,31	0,000	0,000	9,74	0,000	0,000	8,77	0,000	61,14
pirimidin	1 $^1B_1 (n - \pi^*)$	4,49	0,006	0,006	4,70	0,007	0,007	4,51	0,006	88,37
	1 $^1A_2 (n - \pi^*)$	4,85	0,000	0,000	5,13	0,000	0,000	4,93	0,000	88,26
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	5,51	0,023	0,024	5,49	0,022	0,023	5,37	0,021	85,68
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	7,12	0,062	0,066	7,17	0,038	0,040	7,06	0,043	92,23
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	7,79	0,446	0,470	7,97	0,460	0,495	7,74	0,391	89,76
	2 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	8,08	0,479	0,506	8,24	0,467	0,501	8,01	0,415	90,65
piridazin	1 $^1B_1 (n - \pi^*)$	3,91	0,006	0,006	4,12	0,007	0,007	3,93	0,006	88,95
	1 $^1A_2 (n - \pi^*)$	4,41	0,000	0,000	4,76	0,000	0,000	4,50	0,000	86,62
	2 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	5,37	0,014	0,015	5,35	0,014	0,015	5,22	0,014	85,16
	2 $^1A_2 (n - \pi^*)$	5,82	0,000	0,000	6,00	0,000	0,000	5,75	0,000	85,66
	2 $^1B_1 (n - \pi^*)$	6,40	0,005	0,005	6,70	0,005	0,005	6,42	0,005	86,59
	1 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,00	0,009	0,010	7,09	0,006	0,006	6,93	0,012	90,67
	2 $^1B_2 (\pi - \pi^*)$	7,57	0,489	0,514	7,79	0,458	0,491	7,55	0,340	90,20
	3 $^1A_1 (\pi - \pi^*)$	7,91	0,445	0,472	8,11	0,493	0,529	7,82	0,433	90,48
1,3,5-triazin	1 $^1A_2'' (n - \pi^*)$	4,80	0,017	0,018	4,99	0,018	0,019	4,76	0,016	88,02
	1 $^1A_1'' (n - \pi^*)$	4,69	0,000	0,000	4,96	0,000	0,000	4,78	0,000	88,03
	1 $^1E'' (n - \pi^*)$	4,78	0,000	0,000	5,02	0,000	0,000	4,82	0,000	88,10
	1 $^1A_2' (\pi - \pi^*)$	5,83	0,000	0,000	5,84	0,000	0,000	5,71	0,000	85,13
	2 $^1A_1' (\pi - \pi^*)$	7,52	0,000	0,000	7,51	0,000	0,000	7,41	0,000	90,83
	2 $^1E'' (n - \pi^*)$	8,06	0,000	0,000	8,21	0,000	0,000	7,82	0,000	81,49
	1 $^1E' (\pi - \pi^*)$	8,06	0,441	0,467	8,28	0,437	0,472	8,04	0,386	88,79
	2 $^1E' (\pi - \pi^*)$	9,93	0,011	0,012	10,24	0,058	0,059	9,44	0,005	74,27
1,2,4,5-tetrazin	1 $^1B_{3u} (n - \pi^*)$	2,47	0,007	0,008	2,72	0,009	0,009	2,54	0,007	89,57
	1 $^1A_u (\pi - \pi^*)$	3,68	0,000	0,000	4,08	0,000	0,000	3,80	0,000	87,51
	1 $^1B_{1g} (n - \pi^*)$	5,11	0,000	0,000	5,33	0,000	0,000	4,98	0,000	82,48
	1 $^1B_{2u} (\pi - \pi^*)$	5,20	0,046	0,050	5,27	0,047	0,050	5,12	0,044	84,59
	1 $^1B_{2g} (n - \pi^*)$	5,54	0,000	0,000	5,70	0,000	0,000	5,34	0,000	80,73
	2 $^1A_u (n - \pi^*)$	5,50	0,000	0,000	5,70	0,000	0,000	5,46	0,000	87,38
	2 $^1B_{2g} (n - \pi^*)$	6,33	0,000	0,000	6,77	0,000	0,000	6,25	0,000	79,17
	2 $^1B_{3u} (n - \pi^*)$	6,71	0,011	0,012	7,00	0,012	0,013	6,68	0,011	86,74
	2 $^1B_{1g} (n - \pi^*)$	6,91	0,000	0,000	7,25	0,000	0,000	6,87	0,000	84,73
	3 $^1B_{1g} (n - \pi^*)$	7,65	0,000	0,000	8,36	0,000	0,000	7,09	0,000	63,21
	1 $^1B_{1u} (\pi - \pi^*)$	7,60	0,017	0,018	7,66	0,003	0,003	7,45	0,002	91,05

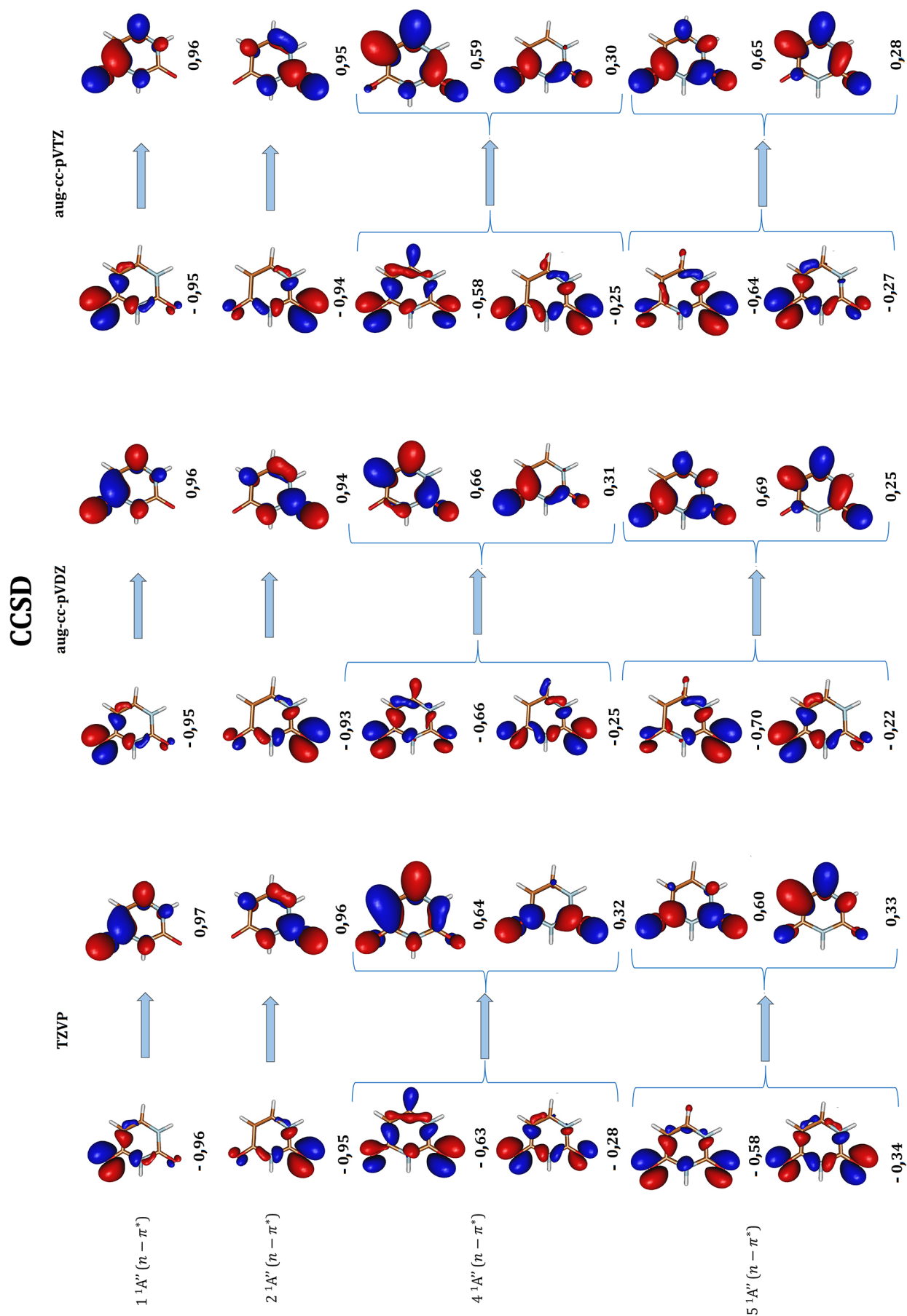
molekula	állapot	CC2			CCSD			CC3		
		ΔE	f_{LR}	f_{EOM}	ΔE	f_{LR}	f_{EOM}	ΔE	f_{LR}	SC ^a
formaldehid	2 ¹ B _{1u} ($\pi - \pi^*$)	7,75	0,376	0,394	8,06	0,381	0,413	7,79	0,349	90,16
	3 ¹ B _{3g} ($\pi - \pi^*$)	8,98	0,000	0,000	9,43	0,000	0,000	8,48	0,000	63,57
	2 ¹ B _{2u} ($\pi - \pi^*$)	8,65	0,367	0,390	8,88	0,333	0,362	8,51	0,307	87,73
	1 ¹ A ₂ ($n - \pi^*$)	4,10	0,000	0,000	3,97	0,000	0,000	3,95	0,000	91,16
	1 ¹ B ₁ ($\sigma - \pi^*$)	9,36	0,003	0,003	9,26	0,003	0,003	9,19	0,003	90,94
	3 ¹ A ₁ ($\pi - \pi^*$)	10,34	0,368	0,390	10,54	0,373	0,382	10,45	0,348	91,33
aceton	1 ¹ A ₂ ($n - \pi^*$)	4,53	0,000	0,000	4,44	0,000	0,000	4,40	0,000	90,85
	1 ¹ B ₁ ($\sigma - \pi^*$)	9,30	0,000	0,000	9,26	0,000	0,000	9,17	0,000	91,46
	3 ¹ A ₁ ($\pi - \pi^*$)	9,74	0,297	0,318	9,86	0,257	0,266	9,65	0,245	90,13
<i>p</i> -benzokinon	1 ¹ B _{1g} ($n - \pi^*$)	2,81	0,000	0,000	3,07	0,000	0,000	2,75	0,000	84,08
	1 ¹ A _u ($n - \pi^*$)	2,92	0,000	0,000	3,19	0,000	0,000	2,85	0,000	83,06
	1 ¹ B _{3g} ($\pi - \pi^*$)	4,69	0,000	0,000	4,93	0,000	0,000	4,59	0,000	87,92
	1 ¹ B _{1u} ($\pi - \pi^*$)	5,59	0,539	0,606	5,89	0,558	0,595	5,62	0,485	88,35
	1 ¹ B _{3u} ($n - \pi^*$)	5,69	0,000	0,000	6,55	0,001	0,001	5,83	0,000	75,25
	2 ¹ B _{3g} ($\pi - \pi^*$)	7,36	0,000	0,000	7,62	0,000	0,000	7,28	0,000	83,86
	2 ¹ B _{1u} ($\pi - \pi^*$)	8,31	0,545	0,614	8,47	0,506	0,531	7,82	0,131	68,70
	1 ¹ A ₂ ($n - \pi^*$)	4,10	0,000	0,000	3,97	0,000	0,000	3,95	0,000	91,16
formamid	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,76	0,001	0,001	5,66	0,001	0,001	5,66	0,001	90,75
	2 ¹ A' ($\pi - \pi^*$) ^b	7,20	0,000	0,001	7,51	0,067	0,070	7,24	0,030	87,89
	3 ¹ A' ($n - R$) ^b	8,16	0,389	0,406	8,52	0,373	0,387	8,27	0,386	87,95
	4 ¹ A' ($n - R$)	8,00	0,229	0,236	8,73	0,132	0,134	8,47	0,125	87,86
	7 ¹ A' ($\pi - \pi^*$) ^c	11,50	0,124	0,127	11,33	0,102	0,105	10,94	0,110	86,64
	8 ¹ A' ($n - R$) ^c	11,24	0,009	0,010	11,98	0,037	0,038	11,77	0,021	89,25
acetamid	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,77	0,001	0,001	5,72	0,001	0,001	5,70	0,001	90,63
	3 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	7,67	0,198	0,209	7,85	0,223	0,231	7,67	0,207	89,08
	8 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	10,71	0,278	0,288	10,77	0,299	0,305	10,51	0,263	88,67
propánamid	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,79	0,000	0,000	5,74	0,000	0,000	5,72	0,000	90,64
	3 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	7,57	0,136	0,144	7,80	0,180	0,186	7,62	0,170	89,16
	7 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	10,33	0,188	0,195	10,33	0,148	0,152	10,07	0,136	89,04
citozin	2 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	4,80	0,049	0,053	4,98	0,058	0,062	4,72	0,046	85,92
	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,02	0,001	0,001	5,45	0,002	0,002	5,16	0,001	85,80
	2 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,44	0,002	0,002	6,00	0,000	0,000	5,52	0,001	83,00
	3 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	5,72	0,165	0,176	5,95	0,177	0,186	5,61	0,130	84,52
	3 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,98	0,000	0,000	6,37	0,000	0,000	5,97	0,000	81,26
	4 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	6,65	0,631	0,672	6,81	0,607	0,641	6,61	0,520	88,06
	6 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	6,84	0,000	0,000	7,16	0,001	0,001	6,83	—	89,13
timin	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	4,95	0,000	0,000	5,14	0,000	0,000	4,94	0,000	86,36
	2 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	5,39	0,197	0,218	5,60	0,222	0,235	5,34	0,172	88,96
	3 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	6,47	0,080	0,087	6,78	0,071	0,075	6,34	0,072	82,92
	2 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	6,34	0,000	0,000	6,58	0,000	0,000	6,59	0,000	89,32
	4 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	6,80	0,250	0,262	7,05	0,285	0,297	6,71	0,197	88,41
uracil	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	4,92	0,000	0,000	5,12	0,000	0,000	4,90	0,000	86,02
	2 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	5,53	0,198	0,218	5,70	0,224	0,237	5,44	0,174	88,41
	3 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	6,44	0,058	0,063	6,76	0,061	0,064	6,29	0,046	82,70
	2 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	6,26	0,000	0,000	6,50	0,000	0,000	6,32	0,000	87,91
	4 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	6,97	0,188	0,197	7,19	0,209	0,220	6,84	0,152	88,14
	5 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	6,73	0,000	0,000	7,69	0,001	0,001	6,87	—	86,50
	6 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	7,12	0,000	0,000	7,74	0,000	0,000	7,12	—	83,49
adenin	2 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	5,29	0,037	0,040	5,37	0,002	0,003	5,18	—	85,73
	1 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,28	0,001	0,001	5,58	0,001	0,001	5,34	0,001	88,27
	3 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	5,42	0,277	0,297	5,61	0,297	0,315	5,39	—	86,22
	2 ¹ A'' ($n - \pi^*$)	5,92	0,002	0,002	6,19	0,002	0,002	5,96	0,002	88,88
	4 ¹ A' ($\pi - \pi^*$)	6,59	0,497	0,521	6,83	0,513	0,552	6,53	—	86,04

— ^a A Dalton programcsomaggal meghatározva CC3/TZVP szinten. —

^{b,c} Erős keveredés a két állapot között.



A.1. ábra. Az uracil legalacsonyabb négy $n - \pi^*$ átmenetéhez tartozó sűrűségkülönbség- mátrix természetes pályái CC2 szinten különböző bázisban meghatározva. A nyíl baloldalon a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés történt, míg a jobb oldalon a pozitív sajátértékű pályák szerepelnek, ahova a gerjesztés történt.



A.2. ábra. Az uracil legalacsonyabb négy $n - \pi^*$ átmenetéhez tartozó sűrűségkülönbség-mátrix természetes pályái CCSD szinten különböző bázisban meghatározva. A nyíl baloldalon a negatív sajátértékű pálya látható, ahonnan a gerjesztés történt, míg a jobb oldalon a pozitív sajátértékű pályák szerepelnek, ahova a gerjesztés történt.

Irodalomjegyzék

- [1] D. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [2] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [4] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* (1984).
- [5] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **105**, 4009 (2005).
- [6] F. Della Sala and A. Görling, *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 131 (2003).
- [7] R. J. Cave, F. Zhang, N. T. Maitra, and K. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 39 (2004).
- [8] N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120**, 5932 (2004).
- [9] A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2003).
- [10] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4007 (2004).
- [11] Z.-L. Cai, K. Sendt, and J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **117**, 5543 (2002).
- [12] S. Grimme and M. Parac, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 292 (2003).
- [13] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer, and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **129**, 104103 (2008).
- [14] M. Schreiber, M. R. J. Silva, S. P. A. Sauer, and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **128**, 134110 (2008).
- [15] S. P. A. Sauer, M. Schreiber, M. R. Silva-Junior, and W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 555 (2009).
- [16] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer, and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **133**, 174318 (2010).
- [17] M. R. Silva-Junior, S. P. A. Sauer, M. Schreiber, and W. Thiel, *Mol. Phys.* **108**, 453 (2010).
- [18] M. R. Silva-Junior and W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1546 (2010).
- [19] S. Grimme and M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **111**, 5645 (1999).
- [20] C. M. Marian and N. Gilka, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1501 (2008).
- [21] A. D. Laurent and D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 2019 (2013).

- [22] M. Isegawa, R. Peverati, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **137**, 244104 (2012).
- [23] M. Caricato, G. W. Trucks, M. J. Frisch, and K. B. Wiberg, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 370 (2010).
- [24] K. Andersson, P.-A. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Chem. Phys.* **94**, 5483 (1990).
- [25] K. Andersson, P.-A. A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [26] P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3273 (2011).
- [27] T. J. Watson, Jr., V. F. Lotrich, P. G. Szalay, A. Perera, and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **117**, 2569 (2013).
- [28] J. D. Watts and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 581 (1996).
- [29] P. G. Szalay, T. J. Watson, Jr., A. Perera, V. F. Lotrich, and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **116**, 6702 (2012).
- [30] P. G. Szalay, T. J. Watson, Jr., A. Perera, V. F. Lotrich, G. Fogarasi, and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **116**, 8851 (2012).
- [31] P. G. Szalay, T. J. Watson, Jr., A. Perera, V. F. Lotrich, and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **117**, 3149 (2013).
- [32] P. G. Szalay, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 1821 (2013).
- [33] M. Born and R. J. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [34] D. Hegarty and M. A. Robb, *Mol. Phys.* **38**, 1795 (1979).
- [35] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [36] R. K. Nesbet, *Proc. R. Soc. A* **230**, 312 (1955).
- [37] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [38] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [39] A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [40] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* (1989).
- [41] H. Sekino and R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem.* **26**, 255 (1984).
- [42] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993).
- [43] D. C. Comeau and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 414 (1993).
- [44] S. A. Kucharski, M. Wloch, M. Musial, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **115**, 8263 (2001).
- [45] J. D. Watts and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 81 (1995).
- [46] J. F. Stanton and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **103**, 1064 (1995).

- [47] S. R. Gwaltney, M. Nooijen, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 189 (1996).
- [48] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **93**, 3345 (1990).
- [49] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995).
- [50] M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **121**, 9257 (2004).
- [51] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **103**, 7429 (1995).
- [52] CFOUR, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D. Matthews, T. Metzroth, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, S. Stopkiewicz, A. Tajti, M.E. Varner, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [53] Dalton, a molecular electronic structure program, Release DALTON2013.2 (2013), see <http://daltonprogram.org>.
- [54] MRCC, a quantum chemical program suite written by M. Kállay, Z. Rolik, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, J. Csontos, and B. Kornis. See also Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki, and M. Kállay *J. Chem. Phys.* **139**, 094105 (2013) as well as: www.mrcc.hu
- [55] K. Kleinermanns, D. Nachtigallova, and M. S. de Vries, *Int. Rev. Phys. Chem.* **32**, 308 (2013).
- [56] M. Barbatti, Z. Lan, R. Crespo-Otero, J. J. Szymczak, H. Lischka, and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A503 (2012).
- [57] Z. Benda and P. G. Szalay, *J. Phys. Chem. A* **118**, 6197 (2014).
- [58] D. Kánnár and P. G. Szalay, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3757 (2014).
- [59] D. Kánnár and P. G. Szalay, *J. Mol. Model.* **20**, 2503 (2014).