

Módszerfejlesztés a geminálok elméletében

Zoboki Tamás

Tézisfüzet

Témavezető: Prof. Dr. Surján Péter

Kémia Doktori Iskola

Elméleti és Fizikai Kémia, Anyagszerkezetkutatás Doktori Program

Iskolavezető: Prof. Dr. Inzelt György

Doktori programvezető: Prof. Dr. Surján Péter

Elméleti Kémia Laboratórium

Kémiai Intézet

Eötvös Loránd Tudományegyetem

2015, Budapest

A kutatómunka háttere

A tézispontok bemutatása előtt a kutatómunkánk hátterét szeretnénk ismertetni és kiemelni azokat a publikációkat, amik a leginkább ösztönözték a disszertációban bemutatott eredmények megszületését.

Munkánkra a legnagyobb hatással az 'Interaction of Chemical Bonds' [1, 2, 3, 4, 5] (A kémiai kötések kölcsönhatása) cikksorozat volt, mely cikkek Surján Péter és munkatársai nevéhez köthetőek. Ezekben a cikkekben a geminálok alapszintű tárgyalásától kezdve a szerzők eljutnak a bonyolultabb perturbációs számításon alapuló formalizmus kidolgozásáig. Különösen fontos a mi szempontunkból a sorozat második [2] és az ötödik része [5]. Ezek közül az első egy szigorúan elméleti cikk, számítási eredményeket egyáltalán nem tartalmaz. Ennek ellenére nagy jelentőséggel bír a mi szempontunkból, a geminálok alapszintű perturbációs számítás diszperzív Hamilton-operátor fragmenszen keresztül megjelenő korrekciója (ami a mi vizsgálódásainknak is az egyik központi fogalma) itt jelenik meg először az irodalomban. A sorozat ötödik része [5] a második részben kidolgozott elmélet hatékony implementálásáról szól. Az elmélet alkalmazása közben kiderült, hogy a több kötés egyszerre történő felszakadását leíró folyamatok közben divergenciák lépnek fel és ezek elsősorban a már említett diszperzív tag miatt jelennek meg. Matematikai szempontból ez azt jelenti, hogy a perturbációs számítás elsőrendű hullámfüggvény korrekcióját meghatározó lineáris egyenletrendszerben megjelenik az A mátrixban (amely perturbációs számítás esetén diagonális) egy 0-hoz közeli sajátérték:

$$\sum_i \underbrace{\langle \Psi_j^{(0)} | E^{(0)} - \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle}_{A_{ji}} t_i = \underbrace{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{W} | \Psi^{(0)} \rangle}_{d_j} \quad (1)$$

$$\mathbf{A} \mathbf{t} = \mathbf{d}$$

Ez az energiaképletben a nevezőben szerepel, így divergenciát kapunk. Lineáris Coupled Cluster elmélet esetén a fentihez hasonló lineáris egyenletrendszert kell megoldani. Az A mátrix viszont nem diagonális. Így fennáll a lehetősége annak, hogy a disszociációs folyamat során nem keletkezik a mátrixnak egy 0-hoz közeli értékeket tartalmazó sora (és oszlopa) és a divergencia fellépte ezzel kiküszöbölhető.

Surján és Rosta J. Chem. Phys.-es cikkükben [6] más szempontból közelítik meg az 'Interaction of Chemical Bonds' ötödik részében [5] felvetett problémát, kiemelik ennek a perturbációs elméletnek a különlegességét a többi multireferenciás perturbációelmélettel szemben.

lethez képest: ez az elmélet egy kéttest-operátort szerepeltet a nulladrendű Hamilton-operátorban. Ez a cikk már több alkalmazást tartalmaz, mint elődje és számításokkal is alátámasztja a már említett tényt: egyszerre történő kötéshasadás leírására ez a perturbációs formalizmus nem alkalmas a diszperzív korrekció divergenciája miatt.

A geminálelmélet diagrammatikus alapú megfogalmazásának alapjai Paldus-hoz és munkatársaihoz köthetők [7, 8]. Munkájukban az APSG energiaképlet diagrammatikus felírásáig jutottak el, perturbációs számításra vagy Coupled Cluster elméletre már nem terjedt ki a vizsgálódásuk. Ennek ellenére az ő munkájuk volt a legnagyobb hatással a geminál alapú Diszperzív Coupled Cluster elmélet diagrammatikus megfogalmazására. Az így megszületett eredményeket jelenleg még nem publikáltuk.

Az APSG hullámfüggvény egy stacionáris tulajdonságáról

Ahogy az Surján Péter geminálókról szóló összefoglaló cikkében [9] is elhangzik, az APSG hullámfüggvény nem invariáns a geminálok unitér transzformációjára. Azt azonban, hogy lehet-e ezáltal az APSG energiánál mélyebb energiát elérni nem vizsgálták az irodalomban. Ahhoz, hogy erre a kérdésre megtaláljuk a választ, a következő elméleti munkát végeztük el:

1. Levezettük két unitér transzformált geminálra vonatkozóan az energiaképletet.
2. Ezen képletek felhasználásával írtunk egy, az energiaképletet implementáló programot Fortran nyelven.
3. Alkalmazásképp két mintaszámolást végeztünk el 6-311G* bázisban. Először vetünk két hidrogénmolekulát, és ezen geminálok unitér transzformációját tekintettük. A számítások során a hidrogénmolekulák egy egyenes mentén helyezkedtek el, a H-H kötéshosszt 0,74 Å-nek, míg a molekulák közötti távolságot 1,26 Å-nek vettük. Az unitér transzformációt leíró forgásmátrix α forgásszög paramétere függvényében ábrázoltuk az energiát és minimumokat találtunk az $\alpha = \{\frac{k\pi}{2} | k \in \mathbb{Z}\}$ értékeknél, míg maximumok keletkeztek az $\alpha = \{\frac{\pi}{4} + \frac{k\pi}{2} | k \in \mathbb{Z}\}$ szögeknél. Ebben az esetben $\alpha = 0$ felel meg az egységtranszformációnak, míg $\alpha = \frac{\pi}{2}$ a két geminál felcserélésével egyenértékű. A energiagörbének egzakt minimuma volt az APSG-hez tartozó $\alpha = 0$ szögnél.

4. Két nem ekvivalens geminálra vonatkozó számítást is végeztünk 6-311G* bázisban, egy hidrogénmolekula és egy hélium atom felett meg a kételektronos rendszereknek. Az atomok itt is egy egyenesen helyezkedtek el, a H-H kötéshossz 0,74 Å-nek adódott, a hélium atomot pedig 1,26 Å-re helyeztük el az egyik hidrogén atomtól. Az APSG ebben az esetben nem adódott egzakt minimumnak az α -tól függő energiagörbén.
5. Analitikusan is beláttuk azt, amit a számítások már igazoltak. Az APSG hullámfüggvény nemcsak az egyelektron-pályák unitér transzformációjára stacionárius, hanem maguknak a gemináloknak a transzformációjára is.

Coupled Cluster-típusú korrekciók az APSG hullámfüggvényhez

A kutatómunkánk háttéréről szóló szakaszban már említést tettünk a geminál alapú perturbációs számítás egy hiányosságáról, konkrétan arról, hogy a többszörös kötéshasaddal járó folyamatokat nem tudja leírni. A potenciálfelület divergenciája a (1). egyenletben szereplő A mátrix egy 0-hoz közeli értékeket tartalmazó sorának (és oszlopának, mivel szimmetrikus mátrix) tudható be. Ennek a korrigálására vezettünk be egy Coupled Cluster alapú megközelítést. Ez az új módszer a Multireferenciás Coupled Cluster elméletek családjába tartozik, mivel maga a referenciaművelet (az APSG) is multireferenciás. A következő pontokba sorolható az a munka, amit ezen a területen elvégeztünk:

6. A csak diszperzív gerjesztéseket tartalmazó \hat{T} klaszteroperátorra vonatkozó energiaképletet és az amplitúdó egyenleteket levezettük (lineáris és nemlineáris korrekciók egyaránt).
7. Ezeket a képleteket egy Fortran nyelven megírt programban implementáltuk. A programban lehetőség van pusztán lineáris Coupled Cluster számolást végezni vagy a nemlineáris korrekciókat is figyelembe vevő iteratív CC-számolást végrehajtani.
- 8 Mivel a diszperzív állapotok szerepeltetése a klaszteroperátorban nem bizonyult elégségesnek egy jó kvantitatív leíráshoz (az APSG-hez képest csak kis energiamélyülést értünk el), 12 különböző gerjesztési sémát mutattunk be arra vonatkozóan,

hogy a diszperzív állapotok mellett még milyen típusú gerjesztett állapotok kerüljenek bele a gerjesztési térbe. A diszperzívek mellett figyelembe vettünk az APSG referenciát felépítő determinánsokból képzett egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánsokat, egyszeres geminálon belüli gerjesztéseket (gerjesztett geminál állapotokba), valamint a spinpolarizált geminálokból álló diszperzív gerjesztéseket felépítő determinánsok egyszer és kétszeres gerjesztéseit (ezen geminálokra érvényes, hogy triplet $M_S = \pm 1$ állapotokat írnak le)

9. Először két hélium atom kölcsönhatásának leírására alkalmaztuk az új módszert. Elmondható, hogy az összes alkalmazott gerjesztési séma lehetővé tette az $R \rightarrow \infty$ határeset helyes leírását. Továbbá 6 közülük helyesen írta le az egyensúlyhoz tartozó energiaminimumot. Ezek a sémák tartalmazták a referencia APSG-t felépítő determinánsokból kapott egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánsokat és/vagy a spinpolarizált állapotokat felépítő determinánsokból kapott egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánsokat. Így elmondható, hogy a diszperzívek mellett egyszeres és kétszeres gerjesztések is szükségesek a klaszteroperátor definíciójába ahhoz, hogy kvantitatíve is helyes eredményt kapjunk. Ezen állapotok bevezetésére a full CI-hez viszonyított energiakülönbség 10^{-8} atomi egységen belül maradt a teljes görbére vonatkozóan.
10. Következő példának a víz szimmetrikus disszociációjának leírását választottuk, mely a két OH kötés egyidejű nyújtásának felel meg. A H-O-H kötesszöget konstans $110,6^\circ$ értéken tartottuk a nyújtás során. A számításainkban az oxigénatomon lévő törzselektronokat befagyasztottuk és 6-31G bázist alkalmaztunk, így összesen 4 geminállal számoltunk, a kötő geminálokra 4-4 egyelektronos függvényt, míg a nemkötő geminálokra 2-2 függvényt helyeztünk el. Csak diszperzív állapotokat alkalmazva a klaszteroperátorban eltűnik a perturbációszámításra jellemző divergencia az LCC számolásban. Azt azonban fontos megjegyezni, hogy a spinpolarizált állapotok alkalmazása a triplet gerjesztések leírásakor elkerülhetetlen, ezek nélkül ugyancsak divergens görbét kapunk. Jó kvantitatív leírást pusztán a diszperzív állapotokkal azonban nem kaphatunk, a full CI energiához viszonyított energiakülönbség a 0,01 atomi egységnyi tartományba esik, ami nem fogadható el egy jó módszer esetén.
11. A referenciát felépítő determinánsok egyszeres és kétszeres gerjesztéseinek hatá-

sát a víz szimmetrikus disszociációjának leírásakor is megvizsgáltuk. 6-31G és 6-31G* bázisokat használtunk, a víz molekula leírására pedig a GVB (General Valence Bond) hullámfüggvényt használtuk az APSG helyett. Ez megfelelt egy olyan APSG-számolásnak, ahol a kötőpályákon helyeztünk csak el 2-2 egyelektronos függvényt, a többi függvény az úgynevezett 'virtuális geminálba' került. A virtuális geminál pályáira lehetett gerjeszteni, ezen pályákról viszont a gerjesztés nem volt megengedett. A számításokból kitűnik, hogy az egy geminálon történő gerjesztés (a diszperzívhez hasonlóan csak egy geminálon gerjesztünk geminál állapotot) hatása elhanyagolható a disszociált határesetben. Ez a trend az 'átmeneti tartományban' (a disszociált határeset és az egyensúlyi állapot közötti tartomány) is teljesül. Sajnos a legtöbb számítási séma divergenciához vezetett az átmeneti tartományban. Két kivétel van ez alól, az egyik a csak diszperzív állapotokat tartalmazó gerjesztési tér, a másik a diszperzív állapotokat és az egy geminálon belüli geminál gerjesztéseket tartalmazó gerjesztési tér. Az egyensúlyi tartományban azonban ezek a sémák nem adnak elég járulékot a helyes kvantitatív leíráshoz. Az egyensúlyi közeli állapotban az egy geminálon belüli geminál gerjesztések hatása jelentősebb, mint a disszociált határesetben. Itt a spinpolarizált állapotokról történő egyszeres és kétszeres gerjesztések hatása elhanyagolható.

12. A nemlineáris korrekciók vizsgálatához a HF molekula nyújtását vizsgáltuk 6-31G* bázist alkalmazva. A nemlineáris korrekciókról összességében elmondható, hogy nem okoznak jelentős változást a potenciálgörbe egészét tekintve, ezen energiakorrekciók a 10^{-6} atomi egységnyi nagyságrendben vannak. A potenciálgörbe tasztítási tartományában ez a korrekció jelentősebbnek bizonyul az abszolútértékét tekintve. A korrekció előjelét tekintve azonban nincs megfigyelhető tendencia, oszcilláló viselkedést mutat a 0 körül. Ahogy elérjük az egyensúlyi régiót és a disszociált határesetet, a görbe kisimul és a korrekció értéke kiszámíthatóbbá válik.

A korrigált geminálelméletek diagrammatikus leírása

A disszertációnak ebben a részében a korábban ismertetett geminál alapú Multireferencia Coupled Cluster elmélet diagrammatikus leírását adtuk meg.

13. Az energiaképlet és az amplitúdó egyenletek tagjainak leírására találtunk egy grafikus módszert (triplet geminálok esetén mind az $M_S = 0$ és az $M_S \neq 0$ eseteket

figyelembe vettük.

14. Megfogalmazzuk azt a szabályrendszert, ami kapcsolatot teremt a diagramok és a képletek között.

Összegzés

'Az APSG hullámfüggvény egy stacionális tulajdonságáról' című fejezetben foglaltak a [10] cikkben publikáltak. A 'Coupled Cluster-típusú korrekciók az APSG hullámfüggvényhez' fejezet eredményeinek egy részét a [11] cikkünkben publikáltuk, más része egyelőre nem publikált. A Multireferenciás Coupled Cluster elmélet diagrammatikus megfogalmazása szintén nem publikált eredmény.

Háttéirodalom:

- [1] P. R. Surján. *Phys. Rev. A*, 30:43–50, 1984.
- [2] P. R. Surján, I. Mayer, and I. Lukovits. *Phys. Rev. A*, 32:748, 1985.
- [3] P. R. Surján. *Int. J. Quantum Chem.*, 52:563–574, 1994.
- [4] P. R. Surján. *Int. J. Quantum Chem.*, 55:109–116, 1995.
- [5] E. Rosta and P. R. Surján. *Int. J. Quantum Chem.*, 80:96–104, 2000.
- [6] E. Rosta and P. R. Surján. *J. Chem. Phys.*, 116:878–890, 2002.
- [7] J. Paldus. *J. Chem. Phys.*, 57:638–651, 1972.
- [8] J. Paldus, S. Sengupta, and J. Čížek. *J. Chem. Phys.*, 57:652–666, 1972.
- [9] P. R. Surján. *Topics in current chemistry*, 203:63–88, 1999.

A tézispontokat alátámasztó publikációk:

- [10] T. Zoboki and P. R. Surján. *J. Math. Chem.*, 49:1217, 2011.
- [11] T. Zoboki, Á. Szabados, and P. R. Surján. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9:2602, 2013.