

Zárójelentés

Szakmai beszámoló

OTKA nyilvántartási szám: **D 45983**

Témavezető neve: **Szabados Ágnes Dr.**

Vezető kutató neve: Surján Péter Dr.

Téma címe: Perturbációs módszerek fejlesztése és alkalmazása az anyagszerkezetkutatásban

A kutatás időtartama: 2003. október 1. – 2006. szeptember 30.

A projekt keretei között főként perturbációs elméleten alapuló kvantumkémiai stúdiumokat folytattunk. A kutatási terv két fő pillére a soktest kölcsönhatást leíró közelítő módszerek fejlesztése és hatékony számítási stratégiák alkalmazása szén nanoklaszterek elektronszerkezetének leírására. Mindkét területen több előrelépést is sikerült tenni az ösztöndíjas időszak alatt. Idevágó eredményeinket tíz megjelent a közlemény foglalja össze, amiből hét tartozik a perturbációs alapú soktest metodikák témakörébe[2,3,4,5,6,9,10] és három foglalkozik szén-nanoklaszterek közelítő tárgyalásával[1,8,11]. További két publikáció született a posztdoktori ösztöndíj ideje alatt[7,12], amelyek szigorúan véve nem a tervezett kutatási irányba tartoznak, de érdekes új eredményeket mutatnak be. A következőkben az egyes publikációk kapcsán röviden összegzem az elért eredményeket. Szögletes zárójelben a közleményjegyzékben kapott sorszám szerepel.

Az elvégzett munkáról számos konferencia előadáson és poszter bemutatóban is beszámoltunk, amiket a jelentés végén sorolok fel.

- [1.] A sok száz vagy ezer atomos molekulák elméleti leírása egyszerű közelítő modellek alkalmazása és e modellek – számítógépes kapacitás és idő tekintetében – hatékony megoldása mellett lehetséges. Az anyagszerkezeti szempontból nagy érdeklődésre számot tartó szén nanocsövek olyan szerencsés molekulák, melyek elektronszerkezetét az igen egyszerű Hückel modell jó közelítéssel leírja, eltekintve az extrém kis görbületi sugarú csövektől. Ebben a munkában egymással kölcsönhatásban levő nanocső klasztereket leíró Hückel típusú modell hatékony numerikus számítását oldottuk meg, a perturbációs közelítés második rendjében. Az eljárás kulcsa a kölcsönhatási energia kifejezés átalakítása egy integrál (Laplace-transzformáció) bevezetésével, amelynek hatására a képlet faktorizálódik az egyelektron mennyiségek indexeiben. Megfelelő átmeneti mennyiségek kiszámításával és tárolásával ezáltal lehetővé válik, hogy a számításra fordítandó idő nem nő drasztikusan a rendszer méretével: annak második vagy első hatványával arányos, az izolált nanocsövek elektronszerkezetétől függően.
- [2.] Vizsgáltunk egy új lehetőséget a perturbációs partíció megválasztására, amelyben a perturbációs sor konvergenciájával kapcsolatos mennyiség nagyságát tekintve fogalmazzunk meg kritériumot a nulladrendű operátorra vonatkozóan (a QW operátor norma négyzetes értelemben legyen kicsiny, ahol W a perturbáló operátor és Q az ún. redukált rezolvens). Ettől a partíciótól azt vártuk, hogy más

partíciókkal összehasonlítva gyorsabban konvergáló sorokat eredményez. Numerikus eredményeink azt mutatják, hogy bár a konvergencia sebessége számottevően nem javul, azonban a konvergenciasugar meg nő ebben a partícióban: egy negyedfokú taggal perturbált egydimenziós harmonikus oszcillátor esetén extrém nagy perturbációknál is konvergens sor adódik miközben a hagyományos – a harmonikus tagot nulladrendnek tekintő – partícióban tetszőlegesen kis perturbáció esetén is divergens a sor.

- [3.] A partíció, azaz a perturbálatlan probléma megválasztásának szerepéről készítettünk egy összefoglaló tanulmányt, ami a kvantumkémiaiában alkalmazott perturbációs elméleteket tekinti át. Ez a munka szerkesztői felkérésre készült, a Per-Olov Löwdinnek emléket állító háromkötetes könyv egyik fejezeteként jelent meg.
- [4.] A Hartree-Fock elméleten túllépő, több determinánsból álló közelítő hullámfüggvényekre kis molekulák nagy pontosságú számításakor, egyensúlytól távoli geometriájú molekulák vagy bonyolult elektronszerkezetű rendszerek, pl. gyökök, átmenetifém komplexek leírásakor van szükség. Ilyen hullámfüggvények előállítására alkalmas a korábban kidolgozott multikonfigurációs perturbációs eljárás (multiconfiguration perturbation theory, MCPT), amelyben a perturbációs számítás kiindulópontjául tetszőleges sokdetermináns hullámfüggvény szolgál. Vizsgáltuk ebben az elméletben a perturbációs számítás nulladrendű operátorának megválasztását és ennek hatását a közelítés második és harmadik rendjében. Háromféle nulladrendű operátort vezetünk be és numerikus példákon vetjük össze az egyes partíciókban kapott eredményeket.
- [5.] Foglalkoztunk a Feenberg által javasolt skálázás és a méretkonzisztencia kapcsolatával. A Feenberg-skálázás a perturbációs partícióval kapcsolatos eljárás: egy paraméter bevezetésével úgy változtatja meg a perturbálatlan operátort, hogy az új partícióban a harmadrendű tag értéke nulla, a másod- és harmadrendű tag összege stacionárius. A tanulmányban azt mutatjuk meg, hogy a Feenberg-skálázás csak akkor őrzi meg perturbációs korrekciók additív szeparabilitását nem kölcsönható rendszerek esetén (ez az ún. méretkonzisztencia kritérium) amennyiben az al-rendszerek egyformák.
- [6.] Folytattuk tanulmányainkat az multikonfigurációs perturbációs elmélet (MCPT) témakörében. Az MCPT eljárás előnye hogy második rendje a korábban javasoltaknál egyszerűbb és a perturbálatlan függvényre vonatkozóan nem tartalmaz megszorítást. Hátránya, hogy az energia korrekció nem teljesíti a méretkonzisztencia kritériumot, az additív szeparabilitás milliHartree nagyságrendben megsérül két nem kölcsönható rendszert tekintve. Sikertült megmutatnunk, hogy az MCPT módszer elméletében egy kis változtatással elérhető a másodrendű korrekció egzakt méretkonzisztenciája (size-consistent at second order, SC2-MCPT). A megfontolás arra is rávezetett, hogyan korrigálható a Hirao nevéhez fűződő multireferencia Møller-Plesset (MRMP) módszer másodrendű tagjának méretkonzisztencia sérülése.
- [7.] Javasoltunk egy új iterációs formula, redukált egyrészesekés sűrűségmátrix előállítására. Az iteráció jelentősége abban áll, hogy a sűrűségmátrixot a hagyományos mátrixdiagonalizáció helyett csupán mátrixszorzásokat alkalmazva határozza meg. Ennek eredményeképp sok száz vagy ezer atomos rendszerek egyrészesekés modell problémája is numerikusan kezelhető, mivel a számítás ideje a

rendszer méretének harmadik hatványa helyett annak csak első hatványával arányos ideig tart, feltéve hogy a sűrűségmátrix kellően ritka. A képlet újdonsága, hogy nincs szükség ún. purifikációs algoritmusokra sem, mivel az iteráció megőrzi a kiindulási sűrűségmátrix idempotenciáját.

- [8.] Szén nanocső kötegek kölcsönhatásának leírásakor problémát okoz, ha az energiaszintek a Fermi-nívó körül a kölcsönhatás nyomán átrendeződnek. A nehézség orvosolható egy durva közelítéssel: átlagos energianevező bevezetésével. Ezt a közelítést vizsgálva azt találtuk, hogy kvalitatíve elfogadható eredmények kaphatók nanocsövekből álló kölcsönható klaszterekre.
- [9.] Indiai és amerikai kollégákkal kooperációban numerikus összehasonlító tanulmányt végeztünk a különböző laboratóriumokban kifejlesztett perturbációs eljárások körében. Célunk a több determinánsból álló perturbálatlan hullámfüggvényre építő módszerek tesztelése volt, összehasonlítható körülmények között (i.e. referencia tér mérete, az aktív térbeli egyrészecske függvények alakja, etc.).
- [10.] Az ösztöndíj ideje alatt készült utolsó munka témája az elektronkorreláció számítására széleskörben alkalmazott másodrendű Møller-Plesset módszerrel kapcsolatos empirikus skálázás, Grimme javaslatára nyomán. Megmutattuk, hogy a Grimme-féle skálázás a Feenberg-skálázás két paraméterre vonatkozó általánosításának tekinthető. A numerikus számítások szerint a Grimme által javasolt empirikus paraméterek közül az ellentétes spinű gerjesztéshez tartozó értéke jó közelítéssel megegyezik a Feenberg-kritérium alapján számított paraméterek átlagával. Az azonos spinű gerjesztés paramétere minden esetben kisebb mint egy, de értékében jelentős eltérés mutatkozik a Grimme-féle empirikus és a Feenberg-kritériumból számolt paraméter összevetésekor.
- [11.] Vizsgáltuk szén nanocső kötegek szerkezetét, különös tekintettel a párokat ill. kötegeket alkotó csövek relatív orientációjára. Több tíz csőpáros kölcsönhatási energia felületét vizsgálva megállapítottuk, hogy az energetikailag legstabilabb párok azonos ún. felcsvarási indexű csövekből állíthatóak össze, ellentétes királitású csöveket helyezve egymás mellé. Számításaink azt mutatják, hogy az ilyen csőpárosokban a "fogaskerék" forgatás (azaz a pár két tagjának ellentétes irányú forgatása) extrém kis energia befektetés mellett megvalósítható.
- [12.] Foglalkoztunk a coupled-cluster módszer egyszeres és kétszeres gerjesztéseket figyelembe vevő válfajával (coupled-cluster singles and doubles, CCSD). A vizsgálat tárgya a hullámfüggvényben szereplő paraméterek meghatározásának módja. A hagyományos eljárás az ún. momentumok módszere triviális esetének tekinthető. Ezt az módot vetettük össze azzal a technikával amikor az egyszeresen- és kétszeresen gerjesztett determinánsok mellett magasabban, pl. háromszorosan- és négyszeresen gerjesztett determinánsok segítségével számított momentumok is szerepelnek a minimalizálandó funkcionálban. A vizsgálat érdekes eredménye, hogy az így kapott energia egyensúlyi geometria körül kicsit rosszabb becslés a hagyományos CCSD energiánál. Ugyanakkor az egyensúlytól távol drasztikusan jobb a magasabb momentumokat figyelembe vevő módszer: a hagyományos CCSD-vel szemben ezzel az eljárással kvalitatíve helyes disszociációs energia profil kapható.

Konferencia előadások, szemináriumok, posztterek¹

1. P.R. Surján and Á. Szabados, Open Questions in Perturbation Theory: the Problem of Partitioning, *Department of Physical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata, India, Febr. 9, 2004.* (szeminárium)
2. Á.Szabados and P.R. Surján, Theoretical treatment of nanotube-nanotube interactions, *Department of Physical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata, India, 2004. febr. 12.* (szeminárium)
3. Á.Szabados and P.R. Surján, Theoretical treatment of nanotube-nanotube interactions, *Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India, 2004. febr. 19.* (szeminárium)
4. Á.Szabados and P.R. Surján, Size dependence of Feenberg-scaling in perturbation theory, *Pomeranian Quantum Chemistry and Physics Workshop, Pobierowo, Poland, May 20-23, 2004.* (előadás)
5. P.R. Surján, Á.Szabados, D. Kóhalmi, G. Tóth, Z. Rolik and Zs. Szekeres, The contracted Schrödinger equation and linear scaling methods, *Pomeranian Quantum Chemistry and Physics Workshop, Pobierowo, Poland, May 20-23, 2004.* (előadás)
6. D. Kóhalmi, Á. Szabados, G. Tóth, Zs. Szekeres, P.R. Surján, Iterative calculation of density matrix in one-body framework, *Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Tihany, Hungary, Sept. 30 - Oct. 3, 2004.* (előadás)
7. Z. Rolik, Á. Szabados and P.R. Surján, An Efficient Multiconfigurational PT Code, *Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Tihany, Hungary, Sept. 30 - Oct. 3, 2004.* (előadás)
8. Á.Szabados, D. Kóhalmi and P.R. Surján, Theoretical treatment of nanotube-nanotube interactions, *Hungarian Nanotechnology Symposium, Budapest, Hungary, March 21-22, 2005.* (előadás)
9. P. R. Surján, P. Szakács, D. Kóhalmi, Á. Szabados, Z. Rolik and Zs. Szekeres, Diagonalization-free Energy Calculations: Hartree-Fock and Beyond, *13th European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry (Strasbourg Seminar), Smolenice, Slovak Republic, September 21-25 2005.* (előadás)
10. Á. Szabados, Z. Rolik, P.R. Surján and V. Rassolov, Perturbation theory with CEPA-0 like second order: a novel way to perturb multi-configurational wave functions, *Fifth Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, New Orleans, USA, July 20-26, 2005.* (poszter)
11. Á. Szabados, Z. Rolik, V. Rassolov and P.R. Surján, CEPA-0 like perturbation corrections to multireference wavefunctions, *Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Šachtičky, Slovakia, September 25-28, 2005.* (előadás)
12. P. R. Surján, D. Kóhalmi, Z. Rolik and Á. Szabados, Idempotent density matrices: Hartree-Fock and correlated calculations without molecular orbitals *XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, May 21-26, 2006.* (előadás)

¹az előadó neve aláhúzással jelölve

13. Á. Szabados, Z. Rolik and P.R. Surján, Corrections to CEPA-0 energy formulated as second order perturbation theory, *XIIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, May 21-26, 2006*. (poszter)
14. Á. Szabados and P.R. Surján, Theoretical Modeling of Nanotube Bundles, *Material-oriented Quantum Chemistry Symposium, Osaka, Japan, May 27-29, 2006*. (előadás)
15. Á. Szabados and P.R. Surján, Theoretical interpretation of Grimme's spin-component-scaled MP theory *Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Zakopane, Poland, September 24-27, 2006*. (előadás)