

# Lokalizáció és partíció a kvantumkémiaiában

c. doktori értekezés tézisei



Kőhalmi Dóra

Témavezető: Surján Péter egyetemi tanár

ELTE Kémiai Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Inzelt György egyetemi tanár

Fizikai és elméleti kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Doktori program vezetője: Surján Péter egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2008.

# Bevezetés

Doktori munkám során több, egymással koncepciójuk révén összefüggő témában végeztem kutatást. Az egyes témák közti kapcsolatot a kémiában központi jelentőséggel bíró *lokálitás* jelenti. A molekulákon belül fellépő lokalitásnak számos megnyilvánulásával találkozunk a gyakorlati kémiában. A kémikus szemlélete azon a tapasztalaton alapul, hogy a molekulában szereplő bizonyos atomcsoportok a kémiai reakciókban nagyon hasonlóan viselkednek, a szomszédos csoportok, a molekuláris környezet csak kismértékben módosítja a funkciócsoport hatását. Egy kötés tulajdonságait is nagyrészt a kötést létesítő atomok határozzák meg, sokkal kevésbé befolyásolják azt a távolabbi atomok.

A kvantumkémiaiában a lokalitás jelensége lehetőséget teremt arra, hogy nagy molekulákra olyan magasabb szintű számításokat végezzünk, amelyek a hagyományos, delokalizált szemléletre épülő eljárásokkal csak kis molekulák esetén kivitelezhetőek. A molekuláris rendszerek lokális jellege a molekulához rendelt bonyolult, nehezen értelmezhető sokelektronos hullámfüggvényben nem ismerhető fel, s a kvantumkémiaiában elterjedten alkalmazott, a molekula egészére kiterjedő kanonikus molekulapályák sem tükrözik azt. Az egyik megoldást a lokális tulajdonságú egyelektron-függvények, például a lokalizált molekulapályák alkalmazása jelenti. A hullámfüggvény-képpel ekvivalens sűrűségmátrix formalizmus központi mennyiségei, a sűrűségmátrixok szintén tükrözik a molekuláris rendszerek lokális jellegét, s így újabb lehetőséget nyújtanak lokális szemléletű kvantumkémiai módszerek fejlesztésére.

## Alkalmazott módszerek

### Optimált Davidson-partíció

A kvantumkémia egyik legfontosabb feladata a kémiai pontosság eléréséhez nélkülözhetetlen lokális természetű jelenség, az elektronkorreláció leírása. Az elektronkorreláció számítása során a molekuláris rendszerekben fellépő lokalitás kihasználásának egyik módja a kvantumkémia korrelációs módszereinek megfogalmazása lokalizált molekulapályák segítségével. Nemkanonikus molekulapályák bázisán történő perturbációszámításra elegáns lehetőséget nyújt Davidson javaslata.

Davidson 1972-ben publikált cikkében hívja fel a figyelmet arra, hogy a Hamilton-operátor egy- és kételektronos részének újrafelosztása a kanonikus molekulapályák unitér transzformációját eredményezi, azaz bizonyos szempontból a kanonikus molekulapályák is tetszőlegesek. Davidson a Hamilton-operátor újrapartíciójához bevezet egy hermitikus  $A$  egyelektron-operátort, amelyet a Hamilton-operátor egyelektronos tagjához hozzáad, míg  $A$  kételektronos operátorra duzzasztott formáját a Hamilton-operátor kételektronos részéből kivonja. Rövid

átalakítás után a Hamilton-operátor a következő alakban írható:

$$H = \underbrace{\sum_{\mu\nu} \bar{h}_{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}}_{\bar{H}^{(1)}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}] a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}^{\dagger} a_{\sigma} a_{\lambda}}_{\bar{H}^{(2)}}, \quad (1)$$

ahol bevezettük a  $\bar{h}_{\mu\nu}$  jelölést az új egyelektron integrálokra:

$$\bar{h}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + A_{\mu\nu}, \quad (2)$$

és a  $[\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}]$  jelölést az effektív kételektron-integrálokra:

$$[\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}] = [\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{A_{\mu\lambda}\delta_{\nu\sigma} + A_{\nu\sigma}\delta_{\mu\lambda}}{N-1}. \quad (3)$$

$h_{\mu\nu}$  és  $[\mu\nu|\lambda\sigma]$  az eredeti egy- és kételektron-integrálok jelöli.  $\bar{H}^{(1)}$  a Hamilton-operátor új egyelektronos,  $\bar{H}^{(2)}$  a Hamilton-operátor új kételektronos része.

A transzformáció hatására természetesen a Hartree–Fock hullámfüggvény, vagyis a betöltött pályák által kifeszített altér, a Hartree–Fock sűrűségmátrix és energia nem változik meg, hiszen maga a Hamilton-operátor sem változik.

A Hamilton-operátor újrapartíciója után azonban új Fock-operátorhoz jutunk. A Hamilton-operátor egy- és kételektronos részének hangolásával a Fock-operátorral együtt változnak a Fock-operátor sajátértékei, a pályae energiák, illetve sajátfüggvényei, a kanonikus molekulapályák, amelyek így lokalizált jelleget ölthetnek. Az eredeti kanonikus molekulapályákat és az újrapartícionált Hamilton-operátorhoz tartozó Fock-mátrixot diagonalizáló pályakészletet unitér transzformáció kapcsolja össze.

A leggyakrabban alkalmazott partíció, a Møller–Plesset partíció esetén nulladrendű Hamilton-operátorként a Fock-operátort definiáljuk. Davidson-partíció alatt azt a partíciót értjük, amely során az  $A$  mátrixszal történő transzformáció eredményéül kapott módosított Fock-operátort választjuk nulladrendűnek. A módosított Fock-operátor sajátfüggvényeinek bázisán a Møller–Plesset partíció esetén kanonikus molekulapályák bázisán megszokott egyszerű képletei írják le az energia- és hullámfüggvény-korrekciókat.

A perturbációs számítás során lényeges kérdés a partíció megválasztása, vagyis a rendszert leíró Hamilton-operátor felbontása egy nulladrendű és egy perturbációt leíró operátor összegére. Munkánk során Davidson ötletére alapozva kidolgoztunk egy új, optimált partíciót biztosító eljárást, amely bizonyos értelemben a legjobb elsőrendű hullámfüggvényt szolgáltatja.

Munkánk során kerestük azt az optimált Davidson-partíciót, vagyis azt az optimált  $A$  mátrixot, amely a legjobb elsőrendű hullámfüggvényt adja. Egy hullámfüggvény *jóságának* mérésére használhatjuk a reziduálisvektor normanégyzetét. Egy  $\Phi$  próbafüggvény  $|\mathbf{r}\rangle$  reziduálisvektorát az alábbi módon definiáljuk:

$$|\mathbf{r}\rangle = (H - E)|\Phi\rangle, \quad (4)$$

ahol  $H$  a Hamilton-operátor,  $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$  pedig a  $\Phi$  hullámfüggvénnyel számolt energia. A legjobb hullámfüggvényként definiáljuk azt a  $\Phi$ -t, amelynek reziduális normanégyzete minimális. A reziduális és annak normanégyzete akkor és csak akkor nulla, amennyiben  $\Phi$  egzakt sajátfüggvénye a  $H$  Hamilton-operátornak.

Az elsőrendű hullámfüggvény reziduálisnormájának az  $A$  mátrix elemei szerinti minimalizálását egy ismert szélsőértékkereső algoritmussal, a Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algoritmussal végeztem. A szükséges gradienst és a diagonális Hesse-mátrixot numerikusan határozom meg.

## Idempotenciát megőrző sűrűségmátrix iteráció

Független-elektron modell keretein belül az elsőrendű sűrűségmátrixot hagyományosan az effektív egyelektronos Hamilton-mátrix (Hartree–Fock modell esetén a Fock-mátrix) diagonalizálásával nyert betöltött molekulapályák segítségével számoljuk. A diagonalizálás számításigénye azonban a mátrix méretének harmadik, míg memóriaigénye a második hatványával nő, így nagy molekulák, például fehérjék, polimerek esetén ez nem járható út.

Az egyelektronos sűrűségmátrix meghatározására léteznek alternatív eljárások is. Az utóbbi két évtizedben egyre nagyobb hangsúlyt kapnak azok a módszerek, amelyek az explicit mátrix-diagonalizálást elkerülve, lineárisan skálázódó számítás- és memóriaigényű algoritmusok segítségével határozzák meg az egyelektronos sűrűségmátrixot.

Az eljárások egyik fő nehézségét a kapott sűrűségmátrix  $N$ -reprezentabilitásának biztosítása jelenti. Colemann bizonyította be, hogy független-elektron modell esetén az  $N$ -reprezentabilitás szükséges és elégséges feltételei, hogy az elsőrendű sűrűségmátrix idempotens és hermitikus legyen, valamint a  $\text{Sp } P = N$  kell, hogy teljesüljön, ahol  $N$  az elektronok száma. Ezen szükséges és elégséges kritériumok közül viszonylag könnyen teljesíthető az utóbbi kettő, azonban az idempotencia általában sérül az eljárás során, s e sérülés helyreállításához purifikációs algoritmusok használata szükséges.

A dolgozatban egy új iteratív eljárást mutatunk be a nemkölcönható rendszerek elsőrendű sűrűségmátrixának meghatározására [1]. Az iterációs képlet legfontosabb tulajdonsága, hogy megőrzi a kezdeti sűrűségmátrix idempotenciáját, így nincsen szükség purifikációs technikák alkalmazására. Az eljárás során a kiindulási sűrűségmátrix spurja, vagyis az elektronszám nem változik. A kezdeti hermitikus sűrűségmátrix hermiticitása sérülhet, de belátható, hogy amennyiben az iteráció az egzakt sűrűségmátrixhoz konvergált, a hermiticitás is helyre áll. Így az eredményül kapott sűrűségmátrix kielégíti az elsőrendű sűrűségmátrixok  $N$ -reprezentabilitására vonatkozó szükséges és elégséges feltételeket. Az eljárás fémes rendszerek vizsgálatára is alkalmazható, és nem igényli a kémiai potenciál előzetes ismeretét. A konvergencia elérése előtt kapott sűrűségmátrixok fizikailag értelmes közelítését adják az egzaktoknak, hiszen az eset-

leges enyhe hermiticitás-sérüléstől eltekintve  $N$ -reprezentábilisak. Amennyiben az elsőrendű sűrűségmátrix elegendően ritka, az eljárás nagy rendszerekre lineárisan skálázódik. A módszer valódi (tight-binding, Hückel) illetve effektív nem-kölcsönható (Hartree–Fock, Kohn–Sham) modellek esetén egyaránt alkalmazható.

Ortonormált bázisban, független-elektron modell esetén a  $h$  effektív egyelektronos Hamilton-mátrix és a  $P$  elsőrendű sűrűségmátrix kommutativitásából levezethető

$$QhP = 0 \text{ és } PhQ = 0 \quad (5)$$

egyenletekből, ahol  $Q = 1 - P$  lyuksűrűségmátrix, közvetlenül adódik az alábbi kétlépéses iteratív formula:

$$\begin{aligned} P' &= P + \eta (QhP) \\ P'' &= P' + \eta (P'hQ') , \end{aligned} \quad (6)$$

ahol  $\eta$  egy tetszőlegesen választható, csupán az iteráció menetét befolyásoló paraméter,  $P$  a kiindulási sűrűségmátrix,  $P''$  pedig az új sűrűségmátrix.

Behelyettesítéssel könnyen ellenőrizhetjük, hogy a fenti iteráció során tetszőleges  $\eta$  paraméter esetén megőrződik a sűrűségmátrix idempotenciája és spurja. Belátható, hogy az eljárás konvergenciája esetén a kapott sűrűségmátrix hermiticitása is helyreáll.

Az  $\eta$  paraméter helyes megválasztása döntő fontosságú: egy rosszul megválasztott paraméterérték az iteráció kaotikussá válását okozhatja. Konstans  $\eta$  paraméter esetén  $\eta$  abszolútértékének meghatározása úgy történt, hogy a vizsgálni kívánt nagy molekulával analóg, de elegendően kicsi tesztrendszerre szisztematikus próbálgatással meghatároztuk a leggyorsabb konvergenciát biztosító paraméterértéket. Számolásaink során a paraméterérték nagyfokú univerzalitását tapasztaltuk a rendszer méretének növelésekor, a kis rendszerre beállított érték biztonságos és hatékony konvergenciát biztosított a vizsgálandó nagy rendszerre is.

A mátrixdiagonalizáció elkerülésén alapuló lineárisan skálázódó módszerek hatékonyságának bemutatására ideális modell egy szemiempirikus tight-binding modell. A fenti dupla iterációs képlet hatékonyságának illusztrálására lineáris poliacetilén lánc Hückel-modelljét vizsgáltam. Kiindulásként  $N$  darab etilénmolekulával közelítettem a  $2N$  szénatomból álló poliacetilénláncot.

Az idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iterációs eljárást szemiempirikus modell mellett ab initio Hartree–Fock módszerre is implementáltam. A nemortogonális atompályák bázisán felépített Fock-mátrixot hasonlósági transzformációval ortonormált bázisba transzformáltam. A transzformációt Cholesky-dekompozícióval végeztem. A Hartree–Fock probléma megoldásához szükséges kiindulási sűrűségmátrixot kiterjesztett Hückel-modellből számoljuk. Az eljárásnak ezt a lépését az egyszerűség kedvéért még hagyományos módon, diagonalizációval hajtjuk végre. A vizsgált rendszer egy vízmolekulákból álló lineáris lánc minimális bázisban

vett modellje volt. A sorozatszámolásban szereplő legnagyobb rendszer egy 350 vízmolekulából, azaz 1050 atomból álló lánc volt.

## Befagyasztott lokalizált molekulapályák elmélete

Néhány atomból álló molekulák esetén számos módszer rendelkezésünkre áll a korrelációs energia pontos meghatározására. A kis molekulák korrelációs energiájának számolására rutin-szerűen alkalmazott eljárások azonban nagy molekuláris rendszerek, például szerves ligandumokat tartalmazó fémkomplexek, biológiailag érdekes molekulák elméleti leírására a számítások idő- és memóriaigénye miatt nem alkalmazhatóak.

Amennyiben a vizsgált folyamat a molekula egy jól körülhatárolható részére lokalizálódik, elegendő a korrelációs energiát ezen az aktív centrumon számolni, nincs szükségünk a teljes rendszer korrelációs energiájára. Ebben az esetben megoldást jelenthet a molekula kétszintű kezelése: a molekula *aktív*, a leírni kívánt jelenségben fontos szerepet játszó részének magasabb szintű, míg a molekula távolabbi részének alacsonyabb szintű leírása. Az elv maga korántsem ismeretlen: ezen az elven alapul többek között a QM/MM és az ONIOM. Ezek a módszerek a molekula klasszikus és kvantummechanikai kombinált leírását adják.

A lokalizált molekulapályák bázisa kitűnően illeszkedik ehhez az elképzeléshez. Természetes gondolat, hogy határozzuk meg az aktív centrumra lokalizált molekulapályákat, és a korrelációs energia számítását csak ezeknek a pályáknak az alterén végezzük [2]. Az aktív centrumon kívül eső pályákat korrelálatlanul hagyjuk, ezek jelentik a korrelációs számítás szempontjából a *befagyasztott teret*. Ezt a filozófiát hívjuk *befagyasztott lokalizált molekulapálya* elméletnek (FLMO).

Az elsőrendű Hartree–Fock sűrűségmátrix ismeretében a molekula egy jól körülhatárolt fragmensére lokalizált betöltött és virtuális molekulapályákat generálunk. Az aktív részen kívüli lokalizált molekulapályákat explicite nem állítjuk elő, hatásukat a Hartree–Fock sűrűségmátrix segítségével generált effektív egyelektron-integrálokon keresztül vesszük figyelembe. A lokalizált molekulapályákat egy egyszerű képlettel konstruáljuk anélkül, hogy valamilyen lokalizációs függvény optimalizálásához iteratív eljárást alkalmaznánk. Az így kapott, fragmensre lokalizált molekulapályák bázisán az effektív Hamilton-operátor felépítése után korrelációs energiát számolhatunk.

Lokális korrelációs módszerek esetén Pulay javasolta először, hogy a virtuális lokalizált molekulapályákat ne lokalizációs eljárással határozzuk meg, hanem az atompályák betöltött alterre ortogonális komponenseként definiáljuk. A virtuális molekulapályákra a következő együtthatókat kapjuk :

$$C_{\mu i} = \delta_{\mu i} - (PS)_{\mu i} ,$$

ahol  $P$  a Hartree–Fock sűrűségmátrixot,  $S$  az atompályák átfedési mátrixát,  $\mu$  az atompályák indexét,  $i$  pedig a molekulapályák indexét jelöli.

A betöltött lokalizált molekulapályákat a virtuális lokalizált molekulapályákkal analóg módon az atompályák betöltött altérre való vetítésével számoljuk:

$$C_{\mu i} = (PS)_{\mu i}. \quad (7)$$

Ennek az eljárásnak a legtöbb lokalizációs eljárással szemben nagy előnye, hogy nem iteratív úton generálja a lokalizált molekulapályákat. Hátránya azonban, hogy az így kapott lokalizált molekulapályák nem ortonormáltak, sőt lineárisan összefüggőek, mert az atompályák száma sokkal nagyobb, mint a betöltött molekulapályáké. A lineáris függőség megszüntetésére kanonikus ortogonalizációt alkalmazunk, amelynek eredményéül lineárisan független ortogonális vektorokhoz jutunk. Ezek a kanonikusan ortogonalizált pályák a kijelölt altéren belül delokalizálódnak, de az aktív centrumra lokalizáltak maradnak.

A befagyasztott molekulapályák hatását leíró effektív egyelektron-integrálok értékét atompályák bázisán a következő képlet alapján számoljuk:

$$h_{\mu\nu}^{eff} = F_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\text{active}} [\mu\lambda|\nu\sigma], \quad (8)$$

ahol  $F$  a teljes molekula Fock-mátrixát jelöli.

Az effektív Hamilton-mátrix felépítése után bármelyik hagyományos korrelációs módszer alkalmazható az aktív téren belüli lokális korrelációs energia meghatározására.

Az elektronkorreláció számolása során általában szükségünk van az egy- és kételektron-integrálok atompályák bázisáról molekulapályák bázisára történő transzformációjára. A két-elektron-integráltranszformáció számításigényének a bázis méretétől való magas hatványfüggése ( $O(N^5)$ ) miatt a korrelációs számítások egyik komoly gátját jelenti ez a művelet.

Nagy rendszereken végzett lokális korrelációs számítások lehetővé tétele érdekében a korábban használt standard integráltranszformációs eljárás helyett egy, az FLMO filozófiához igazodó, ritkamátrixos technikán alapuló integráltranszformációs rutint készítettem.

Az elvégzendő transzformáció a következő:

$$[IJ|KL] = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu I} C_{\nu J} C_{\lambda K} C_{\sigma L} [\mu\nu|\lambda\sigma], \quad (9)$$

ahol  $I, J, K, L$  molekulapályák indexeit,  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  pedig atompályák indexeit jelöli. A fenti képlet szerint végezve a transzformációt  $O(N^8)$  gépidőfüggést érnének el. Ismert, hogy a hagyományos integráltranszformációs rutinok a kételektron-integrálok transzformációját a négy index egyidejű transzformációja helyett négy lépésben hajtják végre, egyszerre csak egy indexet transzformálva. Ez az eljárás hatékonyabb, bár nagyobb memóriáigényű az egy lépésben végrehajtott transzformációnál.

Ritka mátrixos technika alkalmazásával elkészítettem az egy-, két- és négylépéses integrál-transzformációs algoritmusoknak megfelelő programokat. Az FLMO filozófiájának megfelelően feltételeztük, hogy az  $[IJ|KL]$  kételektron-integrálok elférnek a memóriában. Az atompályák bázisán számolt, nemnulla abszolútértékű kételektron-integrálokat merevlemezen tároltuk a hozzájuk tartozó indexekkel együtt, az eredeti verzióhoz hasonlóan. A lokalizált molekulapályák atompályák bázisán vett együtthatóit tartalmazó  $C$  mátrixot ritka mátrixként kezeltük, és nemnulla elemeit sorvezérelt formában tároltuk.

## Tézisek

### Optimált Davidson-partíció

1. Kidolgoztunk egy új optimált partíciót biztosító eljárást, amely bizonyos értelemben a legjobb elsőrendű hullámfüggvényt szolgáltatja. Az eljárás Davidson ötletén, a Hamilton-operátor egy-és kételektronos részének újrafelosztásán alapszik.

2. Készítettem egy szimbolikus algebrai programot, amely az alábbihoz hasonló szerkezetű, az  $E_i^a = \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ i_{\sigma}^-$  unitér csoport generátoroperátoraiból álló kifejezések kiértékelésére képes:

$$\sum_{ijkl}^{occ} \sum_{abcd}^{virt} \sum_{rstuvwxyz} \frac{[ij|ab]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \frac{[kl|cd]}{\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_k - \varepsilon_l} [xy|yz][rs|tu] \langle E_i^a E_j^b E_z^x E_t^r E_u^s E_l^d E_k^c \rangle \quad (10)$$

3. Az elsőrendű hullámfüggvény reziduálisának normáját explicit képlet alapján számoltam. A képlet levezetését a fenti szimbolikus algebrai programmal végeztem. Az eredményül kapott képletet a MUNGAUSS kvantumkémiai programcsomag budapesti verziójába illesztettem.

4. A MUNGAUSS programcsomag budapesti verziójához kiegészítő eljárásokat készítettem, amely atompályák bázisán megadott  $A$  mátrix ismeretében végrehajtja a Davidson-féle transzformációt, illetve elvégzi az  $A$  mátrix optimálását.

### Idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iteráció

1. Kidolgoztunk egy új iteratív eljárást az elsőrendű sűrűségmátrix meghatározására a független-elektron modell keretein belül.

2. Az idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iterációs eljárást Hückel-modell és Hartree-Fock modell esetére implementáltam. Ez utóbbi eljárás része lett a MUNGAUSS programcsomag budapesti verziójának. A programok a szükséges mátrixokat ritkamátrixos



formában tárolják, és az iteráció elvégzéséhez szükséges műveleteket (szorzás, összeadás) szintén ebben a formában, speciális algoritmusok segítségével hajtják végre.

## Befagyasztott lokalizált molekulapályák elmélete

1. Kidolgoztunk egy nagy molekulák lokális korrelációs energiájának számolására alkalmas módszert. Az elsőrendű Hartree–Fock sűrűségmátrix ismeretében a molekula egy jól körülhatárolt részére lokalizált molekulapályákat generálunk. Az így kapott, fragmensre lokalizált molekulapályák bázisán az effektív Hamilton-operátor felépítése után az irodalomból ismert módszerekkel korrelációs energiát számolhatunk.
2. Ritkamátrixos technikák alkalmazásával elkészítettem az egyelektron integráltranszformáció egy- és kétlépéses, illetve a kételektron-integráltranszformáció egy-, két- és négy-lépéses változatát az FLMO filozófiájához igazodva.

## Következtetések

1. Az optimált Davidson-partíció kis molekulák esetén FCI közeli másodrendű energiát biztosít, nagyobb molekulák esetén azonban egyre kisebb energikorrekciót nyújt. Így ez az eljárás magas számításigénye és kis hatékonysága miatt nagy rendszerekre nem alkalmazható.
2. Az idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iterációs eljárás számításigénye ritkamátrixos technikák alkalmazásával mind Hückel-modell, mind Hartree–Fock modell esetén a molekula méretétől való lineáris függést mutat. A számításigény molekulamérettől való függését leíró lineáris kifejezésben a lineáris tag együtthatója természetesen nagymértékben függ a vizsgált rendszerben fellépő kölcsönhatásoktól, vagyis a modell Hamilton-mátrix és a sűrűségmátrix ritkaságától. Például Hückel-modell esetén egyforma méretű nemfémes és fémes rendszert tekintve a ritkamátrixokra vonatkozó azonos küszöbök mellett ez utóbbi körülbelül kétszer annyi memóriát és számításidőt igényel.
3. Lokális korrelációs energia meghatározása esetén a tesztszámolások során azt tapasztaltam, hogy a példamolekulának választott keton első gerjesztési energiája CIS és RPA módszerekkel négy tizedesjegy pontossággal számolható, amennyiben az aktív tér a teljes molekulát leíró 75 atompálya helyett 38 lokalizált molekulapályát tartalmaz. Az egy lépésben végrehajtott kételektron-transzformáció számításideje az FLMO keretein belül az aktív tér rögzített mérete mellett a teljes molekula méretétől aszimptotikusan  $O(1)$  függést mutat, vagyis a teljes molekula bizonyos mérete felett nem nő a számításigény. Az

integráltranszformáció esetében két továbblépési lehetőséget jelent az integrálok szűrése, illetve az integráltranszformáció direkt úton történő megvalósítása.

## A tézisek alapjául szolgáló közlemények

- [1] D. Kóhalmi, Á. Szabados, P. R. Surján. Idempotency-Conserving Iteration Scheme for the One-Electron Density Matrix. *Phys. Rev. Lett.* **95** 013002 (2005).
- [2] P. R. Surján, D. Kóhalmi, Z. Rolik, Á. Szabados. Frozen localized molecular orbitals in electron correlation calculations – Exploiting the Hartree–Fock density matrix. *Chem. Phys. Lett.* **450** 400 (2008).

## A szerző további közleményei

- [3] P. R. Surján, D. Kóhalmi, Á. Szabados. Optimized quasiparticle energies in many-body perturbation theory. *Coll. of Czech. Chem. Comm.* **68** 331 (2003).
- [4] P. R. Surján, Z. Rolik, Á. Szabados, D. Kóhalmi. Partitioning in multiconfiguration perturbation theory. *Annalen der Physik(Leipzig)* **13** 223 (2004).
- [5] Kóhalmi D., Lázár A., Szabados Á., Surján P. R. Szén nanocsövek közötti kölcsönhatások. *Magyar Kémiai Folyóirat* **111** 12 (2005).
- [6] Z. Rolik, Á. Szabados, D. Kóhalmi, P. R. Surján. Coupled-cluster theory and the method of moments. *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **768** 17 (2006).