

A kutatás eredményei

(T,042505 sz. OTKA pályázat)

Előzmények, a kutatás célja

A sűrűségfunkcionál elmélet területén folytattunk kutatásokat. Az elmélet alaptétele, a Hohenberg–Kohn-tétel szerint a rendszer alapállapota egyértelműen jellemezhető az alapállapoti elektronsűrűséggel és az energiafunkcionál minimumot vesz fel, ha az elektronsűrűség megegyezik a valódi elektronsűrűséggel. Az elmélet kidolgozásáért Walter Kohn 1998-ban kémiai Nobel-díjat kapott.

Az óriási fejlődés ellenére továbbra is vannak bonyolult, megoldandó problémák az elméletben.

A pályázat keretében a következő problémákkal kívántunk foglalkozni:

- (1) Olyan új, az elektronsűrűségre ill. az energiafunkcionálokra vonatkozó összefüggések keresése, melyek kritériumként használhatók, melyeket a jó közelítő módszereknek ki kell elégíteniük.
- (2) Az önkölcsönhatást kiküszöbölő, gerjesztett állapotban is alkalmazható módszerek kidolgozása.
- (3) Gerjesztett állapotok vizsgálata: a sokaságelmélet és az egyetlen gerjesztett állapotra vonatkozó elméletek továbbfejlesztése
- (4) Új módszer keresése a degenerált állapotok vizsgálatára.
- (5) Új módszer kidolgozása a korreláció tárgyalására.

A kitűzött célokat megvalósítottuk. Elvi, elméleti alapkutatás történt, az eredményeket cikkekben jelentettük meg. Összesen 33 publikáció jelent meg, többségük rangos nemzetközi folyóiratban, egy könyvrészlet készült. Számos meghívott előadásra került sor.

Új tudományos eredmények

- (1) Maga az elmélet elvben egzakt leírást tesz lehetővé. Nem ismert azonban a teljes energiafunkcionál két tagja: a kinetikus és a kicserélődési–korrelációs energiafunkcionálok. Így a gyakorlatban mindig valamilyen közelítéshez kell folyamodni a számítások elvégzéséhez. Elvi jelentőségűek az elméletben felállítható tételek, egzakt összefüggések. Emellett a gyakorlatban is fontosak, hiszen segítségükkel megítélhető egy adott közelítés jósága. Kritériumként használhatók új közelítő módszerek kidolgozásánál: a jó közelítő funkcionálokra ezeknek a relációknak, tételeknek jó közelítéssel teljesülniük kell. Ezen pályázat keretében többek között ilyen egzakt tételeket, relációkat vezettünk le.

Egzakt egyenleteket vezettünk le [1] az időtől függő sűrűségfunkcionál elméletében a korrelációs energiára és a kölcsönható és a kölcsönhatás mentes kinetikus energia különbségére. Egyenletek hierarchiáját adtuk meg és a hierarchiaegyenletek különböző rendben történő csonkításával nyertünk közelítő funkcionálokat. Explicit kifejezést adtunk meg a korrelációs energiára és a kölcsönható és a kölcsönhatás mentes kinetikus energia különbségére a sűrűség momentumainak hatványaival az adiabatikus pálya mentén.

Spinviriál tételt [2] vezettünk le az időtől függő sűrűségfunkcionál elméletében. Ez a tétel a kinetikus és potenciális energia különbségek ill. áramok között teremt kapcsolatot. A tétel új lehetőséget teremt a közelítések pontosságának ellenőrzésére.

A kinetikus energia sűrűségekre és deriváltjaikra vonatkozó egzakt összefüggéseket vezettünk le egészen közel a magokhoz [3].

Egzakt egyenleteket vezettünk le a sűrűségfunkcionál elméletet erősen korrelált határesetében az energiatagokra. Megadtuk a cusp relációkat tetszőleges csatolási állandó esetén [4].

A Rassolov-Chipman elektron-elektron cusp feltételre alapozva közelítő hullámfüggvényt adtunk meg és jó eredményeket kaptunk alapállapotú kételektronos atomi ionok és a H_2 molekula esetén. Parciális differenciál egyenletet vezettünk le a párkorrelációs sűrűségekre a Hook-atom esetén [5].

A kicserélődési potenciálra vonatkozó egzakt differenciálegyenletet vezettünk le [6]. Tanulmányoztuk a kicserélődési és a kinetikus energia kapcsolatát [7].

A Chandrasekhar-féle három paraméteres variációs hullámfüggvényből analitikus energiasűrűségeket (pl. kinetikus, Weizsäcker) határoztunk meg He-szerű atomi ionokra [8].

Centrális erőter esetén s állapotokra harmadrendű lineáris, homogén differenciálegyenletet vezettünk le a lokális állapotosűrűségekre. Példaként a csupasz Coulomb-potenciál esetét vizsgáltuk és analitikus képletet kaptunk az állapotosűrűségekre. Szintén analitikus megoldás nyerhető taszító lineáris potenciálra is [9].

- (2) A ma létező közelítő kicserélődési-korrelációs funkcionálok egyik kedvezőtlen tulajdonsága, hogy az ön-Coulomb és az önkicserélődési tagok nem kompenzálják teljesen egymást. Ennek a következménye többek között, hogy nem megfelelő a kicserélődési-korrelációs potenciál aszimptotikus viselkedése vagy hogy, a stabil negatív ionok nem adódnak stabilnak.

Közelítő lokális önkölcsönhatástól mentes kicserélődési-korrelációs potenciált vezettünk le és alkalmaztunk az egyetlen gerjesztett állapotra vonatkozó Levy-Nagy variációs sűrűségfunkcionál elméletben. Az önkölcsönhatástól mentes von Barth-Hedin és Vosko-Wilk-Nusair potenciálokat tanulmányoztuk atomok és ionok gerjesztett állapotai esetén. A potenciálok helyes aszimptotikus lecsengést mutatnak. Megmutattuk, hogy jó közelítéssel teljesül a Koopmans tétel gerjesztett állapotokra [10, 11, 12].

- (3) A Theophilou által bevezetett altér sűrűségfunkcionál elmélet alkalmazhatóságát vizsgáltuk atomok gerjesztési energiáinak számítására. Az alapállapotú von Barth-Hedin potenciált használtuk. Theophilou nagyon jó eredményeket kapott könnyű atomokra. Nagyobb rendszámok esetén a kapott adatok távolról sem ilyen jók [13].

Közelítő Kohn-Sham kicserélődési potenciált vezettünk be a Gross-Oliveira-Kohn (GOK) sokaságelméletben. Új kettős önkonzisztens eljárást találtunk ki a paraméterek meghatározására az optimalizált potenciálhoz való illesztésnél. A potenciálban a 'sokaság-önkölcsönhatást' közelítőleg kiküszöböltük. A potenciál egy lokális tag mellett egy Becke-féle nemlokális tagot is tartalmaz [14].

Új közelítő sokaság kicserélődési potenciált vezettünk be, melyben mind a hagyományos önkicserélődést, mind pedig a 'sokaság-önkölcsönhatást' közelítőleg kiküszöböltük. A Perdew-Zunger-féle eljárást általánosítottuk úgy, hogy csak egyetlen potenciál legyen. (Az eredeti Perdew-Zunger-féle módszer minden pályához más potenciált rendel.) Az alapállapotú lokális Vosko-Wilk-Nusair kicserélődési potenciált alkalmaztuk könnyű atomokra [15].

- (4) A sűrűségfunkcionál elmélet új kiterjesztését adtuk meg degenerált állapotokra. Ehhez felhasználtuk az M. Higuchi és K. Higuchi általánosítását. Az új elmélet alaplennysége a degenerált altér elektronsűrűsége. Megadtuk az általánosított Hohenberg-Kohn-tételeket és levezettük az általánosított Kohn-Sham-egyenleteket. Ez utóbbiak alakja nagyon hasonlít a hagyományos Kohn-Sham-egyenletekre, abban van a különbség, hogy a Kohn-Sham-potenciál más és más altérre (azaz degenerált állapotokra) más és más. A korrelációs potenciálra egyszerű lokális alakot javasoltunk [16].

A sűrűségfunkcionál elmélet M. Higuchi és K. Higuchi által megadott kiterjesztésében funkcionál relációkat és egyenletek hierarchiáját vezettük le a koordinátaskálázás és az adiabatikus csatolás felhasználásával. A hierarchia

egyenletek lokális és nemlokális megoldásait adtuk meg a kinetikus, a kicserélődési és a korrelációs funkcionálokra [17].

(5) Néhány éve Chan and Handy bevezette a sűrűségskalázást. Ezt felhasználva általánosított Kohn-Sham-egyenleteket vezettünk le. Az új Kohn-Sham-rendszerben az elektronsűrűség nem egyezik meg a valódi rendszer elektronsűrűségével, (mint az eredeti Kohn-Sham-elméletben) hanem annak konstans szorosa. A szorzófaktor úgy választjuk meg, hogy az új Kohn-Sham-rendszerben a korrelációs energia eltűnjön. Így csak a (persze megváltozott) kicserélődési energiát kell kiszámítani. Erre viszont nagyon jó, közel egzakt eredményt adó módszerek állnak rendelkezésre. Szintén a sűrűségskalázást alkalmazva az eredeti Kohn-Sham-rendszer korrelációs energiájára levezettünk egy egyszerű közelítő képletet. Ez a kinetikus, Coulomb és kicserélődési energiategyekon kívül egy paramétert tartalmaz. Ez a paraméter, a sűrűség funkcionálja, a vizsgált atomokra közel ugyanazt az értéket veszi fel. [18, 19, 20, 21]

(6) A sűrűség funkcionálmélet új általánosítását jelenti a pársűrűség elmélet.

Megmutattuk, hogy alapállapotban a pársűrűség meghatározható egy két-elektronos probléma megoldásával. Tehát tetszőleges, páros számú elektront tartalmazó rendszer tárgyalása kételektron problémára redukálható. A két-részecske egyenlet tartalmaz egy olyan potenciált, melynek egzakt alakja nem ismert és melyről beláttuk, hogy teljesen a kinetikus energiából származik. Ezt potenciált a sűrűségfunkcionál elméletből vett analógia alapján Paulipotenciálnak neveztünk el. Viriáltételt és egyenletek hierarchiáit vezettük le ezen potenciálra és egyszerű közelítő módszereket dolgoztunk ki meghatározására [22, 23].

A pársűrűségre kidolgozott új elmélet alapján, felhasználva az adiabatikus csatolás elvét megmutattuk, hogy a Gori-Giorgi és Savin által bevezetett gömbszimmetrikusan és rendszer-átlagolt pársűrűség egyetlen egyszerű radiális egyenlet megoldásaként áll elő [24].

Mind a sűrűség mind a pársűrűségfunkcionál elméletekben fontos szerepet játszanak az egyszerű, egzaktul megoldható problémák. Mindkét elméletben, ugyanis van az effektív potenciálban egy olyan tag, melynek az egzakt alakja nem ismert és ezért konkrét számításokban közelíteni kell. Az egzaktul megoldható problémákban ezek a potenciálok egzaktul meghatározhatók - persze csak mind a hely függvényei, maga a funkcionálok továbbra sem ismert - és vizsgálhatók a tulajdonságai. Az ilyen vizsgálatoknak nagy szerepük van közelítő funkcionálok megalkotásában. Gerjesztett állapot esetén eddig nem voltak ilyen vizsgálatok. Ezért a sűrűség és a pársűrűség néhány fontos tulajdonságát tanulmányoztuk az ún. Moshinsky modellben az első gerjesztett állapotban [25].

(7) A sűrűségfunkcionál elméletben egyre fontosabb szerepet töltenek be az információelméleti fogalmak. Elsősorban Fisher-információval foglalkoztunk. Meg-

mutattuk, hogy míg a Thomas-Fermi modell kvalitatíve sem ad helyes Fisher-információt, a Gáspár-féle univerzális sűrűség kvalitatíve már jó közelítést nyújt. Az egészen pontos numerikus számítások a rendszámától való lineáris függést mutatnak [26].

Tárgyaltuk a Fisher-információt a Moshinsky által bevezetett kételektronos összefonódott 'atomban' is. Vizsgáltuk a Fisher- és a Shannon-információ közti kapcsolatot. Azt találtuk, hogy ebben a speciális modellben a Fisher-információ arányos a Kullback-Leibner (vagy relatív) információval [27].

Definiáltuk a fázistébeli Fisher-információt és levezettünk rá egy alapvető tételt [29].

A sűrűségfüggvény elmélet Euler-egyenletét levezettük a minimális Fisher-információ elvéből. Vizsgáltuk mind az időtől függő, mind az időtől független eseteket. Megmutattuk, hogy a Fisher-információ a közelítő sűrűség 'jóságának' mértéke [28].

Nemzetközi együttműködések, egyéb támogatások

Kutatásainkat részben nemzetközi együttműködésben valósítottuk meg. Közel 20 éve folytatunk közös kutatásokat N. H. March oxfordi professzorral. Számos közös cikk készült. Több éve tart az együttműködés K. D. Sen indiai (School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad, India), C. Amovilli olasz (Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Pisa, Italy), S. B. Liu amerikai (University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, N. C.), P. W. Ayers kanadai (Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada) kutatókkal. Formális együttműködés (TÉT pályázat) csak az indiai kutatóval volt.

Debrecen, 2008. február 15.

Dr. Nagy Ágnes
egyetemi tanár
témavezető

A beszámolóban idézett, OTKA támogatással készült cikkek

- [1] Á. Nagy: Exact energy expressions for energy functional in the time-dependent density functional theory Int. J. Quantum Chem. 92 (2003) 229.
- [2] Á. Nagy: Spin virial theorem in the time-dependent density functional theory, Phys. Rev. A 68 (2003) 042503.
- [3] Zs. Jánosfalvi - K. D. Sen - Á. Nagy: Cusp conditions for non-interacting kinetic energy density of the density functional theory, Phys. Lett. A 344 (2005).
- [4] Á. Nagy - Zs. Jánosfalvi: Exact Energy Expression in the Strong-Interaction Limit of the Density Functional Theory, Phil. Mag. A 86 (2006) 2101.
- [5] C. Amovilli - Á. Nagy - N. H. March: Approximate ansatz for the expansion of the spherically averaged wave function in terms of interelectronic separation r_{12} for the Hookean atom, atomic ions and the H₂ molecule, Int. J. Quantum Chem. 95 (2003) 21.
- [6] N. H. March - Á. Nagy: Formally exact integral equation theory of the exchange-only potential in density functional theory: refined closure approximation, Phys. Lett. A 348 (2006) 374.
- [7] N. H. March - Zs. Jánosfalvi - Á. Nagy - S. Suhai: Kinetic and exchange energy related non-locally in Hartree-Fock theory of an inhomogeneous electron liquid, Phys. Chem. Liq. 44 (2006) 493.
- [8] I.A. Howard - F. Bartha - N. H. March - Á. Nagy: Electron densities of the He-like sequence of atomic ions, and associated physical properties, Phys. Lett. A 350 (2006) 236.
- [9] I. A. Howard - N. H. March - Á. Nagy: Local density of states $N(r, E)$ for central fields, with energy E in the continuum: especially the Coulomb potential, J. Phys. A 36 (2003) 6473.
- [10] Á. Nagy: Theories for excited states, Adv. Quant. Chem. 42 (2003) 363.
- [11] Á. Nagy: Theories for individual excited states, Int. J. Quantum Chem. 99 (2004) 256.
- [12] Á. Nagy: Hardness and excitation energy, Journal of Chemical Sciences (formerly Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences) 117 (2005) 437.

- [13] F. Tasnádi - Á. Nagy: Study of Subspace Density-Functional Theory. Application of LSDA to Excited States of Atoms *Int. J. Quantum Chem.* **92** (2003) 234.
- [14] F. Tasnádi - Á. Nagy: An approximation to the ensemble Kohn-Sham exchange potential for excited states of atoms, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 4141.
- [15] F. Tasnádi - Á. Nagy: Ghost and self-interaction free ensemble calculations for atoms with local exchange-correlation potential, *J. Phys. B* **36** (2003) 4073.
- [16] Á. Nagy - S. Liu - L. Bartolotti: Generalized density functional theory for degenerate states. *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 134107.
- [17] Á. Nagy: Hierarchy of Equations in the Generalized Density Functional Theory, *Int. J. Quantum Chem.* **106** (2006) 1043.
- [18] Á. Nagy: A generalized Kohn-Sham scheme, *Chem. Phys. Lett.* **411** (2005) 492.
- [19] Á. Nagy: Density Scaling and Exchange-Correlation Energy, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 044105.
- [20] N. H. March - Á. Nagy: Non-relativistic binding energies of heavy neutral atoms: dependence of correlation energy on atomic number, *Chem. Phys. Lett.* **416** (2005) 104.
- [21] R. C. Morrison - P. W. Ayers - Á. Nagy: Density scaling and relaxation of the Pauli principle *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 124111.
- [22] Á. Nagy - C. Amovilli, Effective Potential in Density Matrix Functional Theory: *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 6640.
- [23] Á. Nagy: Pair Density Functional Theory, in *The Fundamentals of Electron Density, Density Matrices and Density Functional Theory in Atoms, Molecules and Solid State*, Eds. N. I. Gidopoulos and S. Wilson (Kluwer, 2003) p. 79.
- [24] Á. Nagy: Spherically and System-Averaged Pair Density Functional Theory *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 184104.
- [25] Á. Nagy - I. A. Howard - N. H. March - Zs. Jánosfalvi: Subspace density of the first excited state for two harmonically interacting electrons with isotropic harmonic confinement, *Phys. Lett. A* **335** (2005) 347.
- [26] Á. Nagy - K. D. Sen: Atomic Fisher information versus atomic number, *Phys. Lett. A* **360** (2006) 291.

- [27] Á. Nagy: Fisher Information in a Two-electron Entangled Artificial Atom, Chem. Phys. Lett. 425 (2006) 157.
- [28] Á. Nagy: Fisher Information in Density Functional Theory J. Chem. Phys. 119 (2003) 9401.
- [29] I. Hornyák - Á. Nagy: Phase-space Fisher information Chem. Phys. Lett. 437 (2007) 132.