

*Kicserélődési és korrelációs funkcionálok vizsgálata a
sűrűségfukcionál elméletben alap és gerjesztett
állapotú rendszerek esetén*

(doktori disszertáció)

Készítette: Paragi Gábor

Témavezető: Dr. Gyémánt Iván



Szegedi Tudományegyetem,
Elméleti Fizikai Tanszék
2003

Tartalomjegyzék

I. Bevezető	1
II. Elméleti áttekintés	7
1. A Hohenberg-Kohn tételek	8
2. A Kohn-Sham kép	15
3. Kicserélődési és korrelációs funkcionálok	21
3.1. Az $X\alpha$, $X\alpha\beta$ és Becke kicserélődési funkcionálok	21
3.2. Az általánosított gradienses sorfejtés	24
3.3. A Perdew-Wang funkcionál	26
3.4. Korrelációs funkcionálok	29
3.5. Hibrid funkcionálok	32
4. Gerjesztett állapotú rendszerek	33
4.1. A Slater-féle átmeneti állapot elmélet és a lineáris válasz elmélet . . .	33
4.2. A sokasági sűrűségfunkcionál elmélet	36
III. Saját eredmények	44
5. Alapállapotú rendszerek vizsgálata	46
5.1. Alumínium törzsnívóinak eltolódása különböző méretű klaszterekben .	46
5.2. Hidrogénhídkötést tartalmazó rendszerek vizsgálata	55
5.2.1. Hipoxantin (Hyp) és DNS nukleobázisok által alkotott párok vizsgálata	55
5.2.2. Nukleobázis pár és heterociklusos vegyületek által alkotott triplex rendszerek vizsgálata	62
6. Gerjesztett állapotú rendszerek vizsgálata	70
6.1. Lokális tag paraméterében módosított kicserélődési funkcionálok a sokasági DFT-ben	70
6.2. Kicserélődési és korrelációs funkcionálok vizsgálata a sokasági DFT-ben: Paraméter illesztés és eltérő módon számolt gerjesztési energiák	76
6.3. A Levy-féle formula néhány következménye	81

TARTALOMJEGYZÉK	2
IV. Összefoglalás	85
V. Summary	92
VI. Köszönetnyilvánítás	98

I. rész

Bevezető

Az atom- és molekulafizika igen jelentős fejlődésen ment keresztül a kvantumelmélet megszületése óta eltelt mintegy 80 évben. Alkalmazása a természettudományokban a számítástechnika rendkívül dinamikus fejlődésének köszönhetően egyre rutinszerűbbé válik, és nélküle a fizikán kívül a modern biológia, kémia vagy anyagtudomány szinte elképzelhetetlen. A fizikának ez az ága lényegében a kvantummechanikai többtestprobléma több elektronból álló rendszerre (ún. sokelektron rendszer) való alkalmazását jelenti. Mivel a sokelektron rendszereket leíró egyenlet analitikusan csak igen korlátozott esetekben oldható meg, így az atom- és molekulafizika legfontosabb törekvése minél pontosabb közelítő eljárások kidolgozása. A nagyobb rendszerek kezelésére kifejlesztett, kísérleti adatokat felhasználó empirikus, illetve fél-empirikus módszerek mellett, a tisztán elméleti megfontolásokon alapuló *ab-initio* eljárások kutatása, fejlesztése és alkalmazása igen intenzíven vizsgált területe napjaink fizikájának. Dolgozatomban az *ab-initio* módszerek egyik legdinamikusabban fejlődő elméletének az ún. sűrűségfüggvény elméletnek (az angol elnevezés után DFT-nek rövidítem) a vizsgálatával foglalkozom.

Az az elképzelés, hogy egy N-elektron rendszer alapállapotú energiáját a sűrűségfüggvényként vizsgálható, legelőször a Thomas—Fermi-elmélet [1],[2] keretében merült fel. Ebben a kváziklasszikus közelítésben a fő lépést a kinetikus energiának, mint az alapállapotú sűrűségnek a függvényként való felírása jelentette. A kifejezés levezetésénél a $T=0$ K hőmérsékletű homogén elektrongáz modellt használták, melynek eredményeként a sűrűség $5/3$ -os hatványával arányos kifejezést kaptak. Az egymás közötti és a külső térrel történő Coulomb-kölcsönhatását figyelembe véve az elektronoknak, valamint a részecskeszám megmaradást kényszerként beépítve, a kinetikus energiára levezetett formula segítségével felírhatták a homogén elektrongáz Euler-egyenletét, melyben a fő változó szerepét a sűrűség játszotta. A Thomas—Fermi-elmélet számos hiányossággal bírt, így például nem tudott számot adni a kémiai kötések értelmezéséről, vagy pl. negatív ionok nem léteztek a modell alapján. A sikere elsősorban annak volt köszönhető, hogy számos hiányossága ellenére több esetben is igen jó közelítő sűrűségeket produkált atomi rendszerekre. A hiányosságok kezelésére az egyik első korrekciót Weizsäcker javasolta [3], aki a kinetikus energiafüggvényben explicite figyelembe vette az elektrongáz inhomogenitását a sűrűség gradienseinek beépítésével. A másik lényeges korrekció Dirac nevéhez fűződik, akinek 1930-ban sikerült megadnia a tisztán a kvantummechanika által megjósolt ún. kicserélődési energiát a homogén elektrongáz alapállapotú sűrűsége szerinti kifejezését [4]. Erre a tagra más elméleti alapokról elindulva, hasonló, de konstansban eltérő kifejezést javasolt a magyar Gáspár Rezső [5], az amerikai Slater [6], illetve Gáspár után jóval később W. Kohn és A. Sham [7]. Mindez már az 50-es években történt, majd 1964-ben Hohenberg és Kohn bebizonyították a modern sűrűségfüggvény elmélet alapját biztosító két

tételt [8]. Ezek a tételek egzaktul kimutatták, hogy a kölcsönható elektronrendszert egyértelműen jellemezheti a rendszer alapállapotú sűrűsége. Az alaptételt követően kidolgozták az ún. Kohn—Sham-eljárást [7], ami lehetővé tette a konkrét számolások megindítását. Az elmélet nagy népszerűsége kezdetben főként abból adódott, hogy a többi *ab-initio* módszerektől eltérően, a bonyolult és nagy számítási kapacitást igénylő többcentrum integrálok helyett, a sűrűségnek köszönhetően, csak a három térváltozó szerinti integrálokat kellett számolni. Az alkalmazhatóság szemszögéből ez a 60-as, 70-es, de még a 80-as évek jelentős részében is meghatározó szempont volt. További nagy előnye az elméletnek, hogy sokkal könnyebben lehetett a Hartree—Fock-eljárás elméleti határánál jobb, azaz korrelációt is figyelembevevő számításokat végezni. Napjainkra, az eredeti formájában pusztán statikus rendszerek alapállapotjának kezelésére alkalmas elmélet számos új vizsgálati területre is ki lett terjesztve. Így megszületett többek között a relativisztikus [9] és spin függő [10] [11] formája az elméletnek, kiterjesztették időfüggést is figyelembevevő kérdések vizsgálatára [12], de sikeresen alkalmazták pl. a szupravezetés elméletének tárgyalására is [13].

A kicserélődési és korrelációs funkcionálok vizsgálata a DFT bármely formájában tradicionálisnak mondható. Jelentősége abban áll, hogy a Hohenberg—Kohn-tételek - vagy azok kiterjesztései - elvileg egzakt tárgyalását biztosítják a kérdéses rendszernek. A konkrét számolásokban viszont az egzakt kicserélődési és korrelációs funkcionál ismeretének hiányában, különböző elméleti megközelítésekkel alapuló közelítő funkcionál kifejezéseket használnak. Ezen közelítések tesztelése különböző rendszereken - akár csak az alapállapotú esetre nézve is - számos vizsgálat alapját adják.

A kicserélődési energiafunkcionál legelső megjelenési formája a már említett Dirac-féle alak volt, ahol az energia a sűrűség $4/3$ -dik hatványával arányos. Ez a funkcionál valamint a Gáspár—Kohn—Sham-féle alak is az ún. lokális sűrűség közelítés körébe tartozik, mely közelítés szemléletesen a homogén elektrongáz következménye. A két funkcionált szokás közösen $X\alpha$ néven is említeni, mivel a funkcionálok csak az arányossági tényezőben különböznek egymástól, és az eltérő arányossági tényezőt α -val szokás jelölni. Az $X\alpha$ típusú funkcionálok csoportjába tartozik a Slater által javasolt heurisztikus alak is, ahol az α paraméter az előző eset két paramétere közé esik. A paraméter pályafüggő változatát javasolta Nagy Á. [14], illetve a Hartree—Fock kicserélődési eredmények felhasználásával Schwarz [15] adott meg atomonként különböző értéket. A kicserélődési funkcionál pontosításának az egyik legfőbb iránya a sűrűség gradiensek explicit figyelembe vétele, azaz fizikai szemszögéből az elektrongáz inhomogenitásának tekintetbevétele. Az első korrekciós javaslat Hermann és társai nevéhez fűződik [16], akik dimenzióanalízis segítségével egészítették ki a lokális energiakifejezést. Az elméletet a szabad paraméterek után $X\alpha\beta$ elméletnek nevezték el, melyet Becke [17], [18] fejlesztett tovább. Ezek a közelítések, valamint számos további, a

sűrűség inhomogenitását figyelembe vevő kifejezés matematikailag egy töről fakad, mely az elsőrendű sűrűségmátrix sorfejtésén alapszik. Így ide tartozik többek között a Langreth—Mehl [19], Perdew—Wang [20] kicserélődési funkcionál, illetve a DePristo—Kress [21], [22] vagy a Vosko—McDonald [23] által paraméterezett alak. Végül csak megjegyzésként említenék egy másik, a pályasűrűségre építő kifejezést is, ami viszont már a klasszikus Kohn—Sham-képtől kissé eltérő számolásban, az ún. optimalizált effektív potenciál módszerében használatos. Ez a Krieger—Li—Iafate kicserélődés [24]. A korrelációra vonatkozó kifejezések hasonlóan feloszthatóak lokális valamint a sűrűség gradiensét is tartalmazó nem-lokális módon, de itt a lokális alakok levezetésénél többféle eljárás is használatos. A teljesség igénye nélkül, pusztán felvillantva a számos lehetőséget, megemlítek pár eredményt kronologikus sorrendben haladva. A legelső alakot Wigner javasolta 1934-ben [25], mely az $X\alpha$ alakhoz hasonlóan, számos későbbi korrelációs funkcionál vezető rendű tagja. A pontosabb funkcionál keresésére tett erőfeszítések számos nehézségbe ütköztek, és a különböző elméleti kiindulások sokszor csak bizonyos speciális határesetekre szolgáltatott analitikus eredményeket. Így például spinkompenzált rendszerrel külön alakot adtak meg a nagy és alacsony sűrűségű esetekre (Gell-Mann és Brueckner [26] a nagysűrűségű, Carr és Maradudin [27] az alacsony sűrűségű esetre). Az elektrongáz random fázis típusú analízisének segítségével von Barth és Hedin [10] tett a kicserélődéssel analóg javaslatot a korrelációs energia általános spinfüggő alakjára. Hedin és Lundqvist a spin szerinti két határesetre (para- illetve ferromágneses állapot) írt fel a számolásokban jól használható analitikus formulákat [28], melyeknek módosított paraméterezését javasolta Gunnarsson és Lundqvist [29]. A 80-as évek legelején kvantum Monte Carlo szimulációs eredmények felhasználásával Vosko, Wilk és Nusiar [30] tett javaslatot a korrelációs funkcionál új típusú lokális közelítésére. Hasonló alapokról kiindulva adott egy további közelítést Perdew és Zunger [31]. Végül a sűrűség inhomogenitását expliciten figyelembe vevő, a sűrűség gradiensét is tartalmazó közelítést adott Lee, Yang és Parr [32]. Az eddig említett közelítő kifejezések mind az alapállapotú számolásoknál használatosak, és alkalmazásuk gerjesztett állapotú rendszerekre azért problematikus, mert származtatásuk során sok esetben felhasználták az N-elektron rendszer alapállapotú tulajdonságát.

A DFT gerjesztett állapotú rendszerekre való kiterjesztése a kezdetek óta intenzíven kutatott területe az elméletnek. Ennek oka az, hogy eredeti formájában nem csupán a kicserélődési és korrelációs tagon keresztül, hanem a Kohn—Sham számolási eljárás során is kihasználjuk a rendszer alapállapotú voltát. Az első közelítő eljárás Slater nevéhez fűződik, aki tört betöltési számok segítségével becsülte meg a gerjesztési energiákat [33]. A módszer másik jelentősége, hogy lehetőséget biztosított ionizációs energia közelítő meghatározására is. Az első elméletileg egzakt eljárást Theophilou dolgozta ki 1979-ben [34], melyet Oliviera, Gross és Kohn általánosított a sokasági

sűrűségfacionál elmélet keretében [35],[36]. A 90-es évek közepén Petersilka és társai [37] a Runge és Gross által megalkotott időfüggő DFT elmélet [12] egy speciális alkalmazásával, illetve Görling [38] perturbációs eljárás alapján fejlesztett ki két újabb elméletet. Később belátták, hogy a konkrét számolásokban alkalmazott közelítésekénél a két elmélet között szoros összefüggés van [39]. Végül időrendben a legújabb eljárás M. Levy és Nagy Ágnes nevéhez fűződik [40], melynél betöltött és virtuális pályák energiáinak különbségeként sikerült gerjesztési energiát számolni.

Remélem a bevezető jól illusztrálta, hogy a sűrűségfacionál elmélet mennyire hatásos eszköz a kvantummechanikai többtestprobléma kezelésére. A kémiában, biológiában, szilárdtestfizikában való rutinszerű gyakorlati alkalmazás mellett látható az is, hogy elméletileg is egy igen forrongó területe a fizikának. Az alapállapotú számolások illusztrálására két rendszerre való alkalmazását ismertetem a dolgozatban. Egyrészt alumínium atom 1s, 2s, 2p törzselektronjainak a környező atomok hatására bekövetkező ionizációs energia eltolódását vizsgáltam, másrészt a biológiai szempontból is fontos hidrogénkötéseket tartalmazó rendszereket vizsgáltam meg a sűrűségfacionál elmélet segítségével. Ezekben az esetekben a dolgozatban elsősorban a DFT elméletével kapcsolatos kérdéseket elemeztem. Nevezetesen, mennyire érzékenyek az eredmények a különböző kicserélődési és korrelációs funkcionálokra, illetve hogyan viszonyulnak a sűrűségfacionál elmélet eredményei az *ab initio* módszerek egy másik csoportjának, a Hartree—Fock számolások eredményeihez. Dolgozatom másik fő témája a gerjesztett állapotú rendszerek kezelésére kifejlesztett sokasági DFT keretében megjelenő kicserélődési és korrelációs funkcionálok vizsgálata. Ehhez az alapállapotú számolásokban jól bevált funkcionálokot terjesztettem ki, az alakjukban szereplő konstans megváltoztatásával. Az új konstans meghatározását először kísérleti adatokhoz való rögzítés segítségével végeztem el. Megvizsgáltam, hogy miként viselkednek az illesztés eredményei az alapállapotú gradieneses illetve korrelációs korrekciókra, valamint, az egyes energia tagok hogyan változnak az illesztés során. Az elméletben megjelenő különböző gerjesztési energia számolási módszereket is vizsgáltam, majd végül megvizsgálom az egyik energiaszámolási formula néhány következményét. Az előzőekkel összhangban dolgozatom tematikája a következő: Először ismertetem a DFT alapját adó alapállapotú Hohenberg—Kohn-tételeket, majd bemutatom a konkrét számolások alapját adó Kohn—Sham-eljárást. Ezek után rátérek a dolgozatban használt kicserélődési és korrelációs funkcionálok alapállapotú alakjának részletesebb ismertetésére. Ezt követően, a gyakorlatban leginkább használatos gerjesztett állapotú elméletek áttekintése után, ismertetem a sokasági sűrűségfacionál elmélet alapját, és dolgozatom szempontjából legfontosabb következményeit. Ezen elméleti bevezetés után ismertetem saját kutatásaim eredményeit. Először az alapállapotú rendszerekre végzett vizsgálatokat mutatom be. Elsőnek a fentebb már em-

lített alumínium törzsnívó eltolódásra vonatkozó számolásokat, majd a nukleinsavakból alkotott bázispárok, illetve triplex rendszerek vizsgálatát. A gerjesztett állapotú rendszerek kapcsán először a kísérleti adatokhoz való illesztés eredményeit mutatom be, majd vizsgálni fogom az egyik energiaszámolási képlet bizonyos következményeit.

II. rész

Elméleti áttekintés

1. fejezet

A Hohenberg-Kohn tételek

Az, hogy az N részecskéből álló rendszer alapállapotú sűrűségét egyértelműen meghatározza a külső potenciáltér, alap kvantummechanikai ismeretek birtokában is könnyen belátható. Azonban az, hogy ez a megfeleltetés kölcsönösen egyértelmű, azaz az alapállapotú sűrűség is egyértelműen meghatározza a külső potenciáltér, már korántsem ennyire magától értetődő kijelentés. Hosszú ideig, a sűrűségfüggvény elmélet kezdeti időszakában (Thomas—Fermi-modell (1928) [1], [2], Thomas—Fermi—Dirac modell (1930)), ezt a kapcsolatot heurisztikusan használták, és a szükséges tétel bizonyítását csak jóval később, 1964-ben Hohenberg és Kohn [8] adta meg. A tétel eredeti formájában stacionárius, nem-relativisztikus sokrészecske rendszerre vonatkozott, melynek az alapállapota nem-degenerált. Az itt ismertetendő bizonyítása a tételnek Gross és Dreizler nevéhez fűződik [41], és mivel a későbbiekben a gerjesztett állapotú rendszerek esetében hasonló gondolatmenettel jutunk el a Hohenberg-Kohn tételek kiterjesztéséhez, ezért célszerűbbnek tűnt eltérni az eredeti Hohenberg és Kohn által adott bizonyítástól.

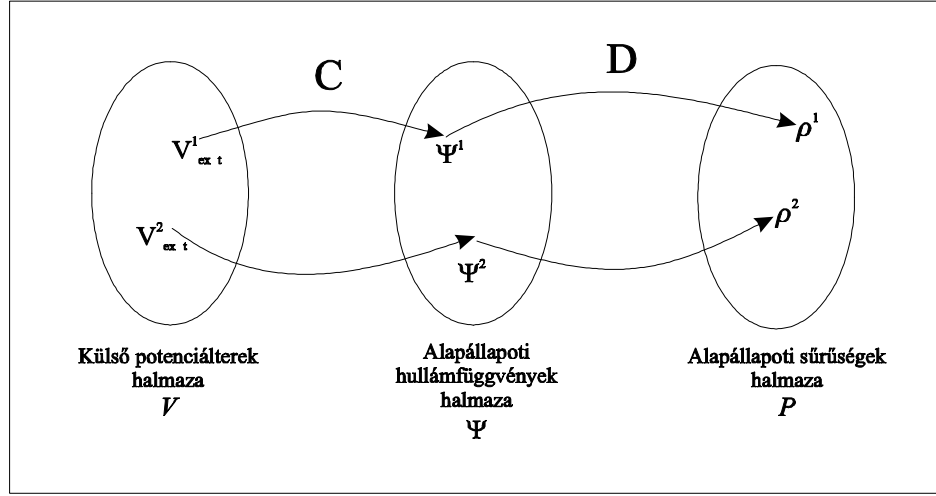
Legyen az N elektronból álló rendszer Hamilton operátora

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad , \quad (1.1)$$

ahol \hat{T} a kinetikus energia, \hat{V}_{ee} az elektronok közötti coulomb kölcsönhatás, \hat{V}_{ext} pedig egy külső (pl. a magoktól származó) elektrosztatikus potenciáltér operátora. Tegyük fel, hogy a rendszer alapállapota nem-degenerált. Ekkor belátható a következő állítás:

1. Tétel. (I. Hohenberg—Kohn) *A ρ alapállapotú sűrűség egy additív konstanstól eltekintve, egyértelműen meghatározza a külső potenciált. Azaz a ρ és \hat{V}_{ext} között létesíthető egy kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés.*

Nem-degenerált esetre ezt a kapcsolatot az 1.1. ábra szemlélteti. Az ábrán V jelöli a magoktól származó, azok különböző térbeli elrendeződéséhez tartozó potenciálterek



1.1. ábra. Az I. Hohenberg-Kohn-tételben szereplő leképezések ábrája. A rajzon V a magoktól, azok különböző térbeli elrendeződéséhez tartozó külső potenciálok halmaza, Ψ a V -beli külső potenciálokhoz tartozó alapállapotú hullámfüggvények halmaza, P pedig az ezen hullámfüggvényekből előállítható alapállapotú sűrűségek összességének halmaza.

halmazát, Ψ a V -beli külső potenciálok alapállapotainak halmazát, a P pedig az ezen hullámfüggvényekből előállítható alapállapotú sűrűségek összességének halmazát. Legyen továbbá a C a $V \rightarrow \Psi$, illetve D a $\Psi \rightarrow P$ leképezés (1.1. ábra).

A kérdés az, hogy invertálható-e a $D \circ C$ leképezés. A bizonyítást most legelőször a nem-degenerált esetre mutatom meg, és utána diszkuálom a degenerált esetre vonatkozó eltéréseket.

Bizonyítás. Az invertálhatósághoz azt kell belátni, hogy mind a két leképezés szürjektív és injektív. Definiáljuk először a sűrűséget a

$$\rho(\vec{r}) := N \cdot \sum_{\sigma=1}^2 \int \cdots \int |\Psi(\sigma, \mathbf{r}; \mathbf{x}_2; \dots; \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.2)$$

képlettel, ahol σ a spinváltozót, \mathbf{r} a térváltozót, \mathbf{x}_i pedig a spin és térváltozót együtt jelenti. A C leképezés szürjektivitása a Ψ halmaz definíciójából, a D leképezés szürjektivitása pedig a (1.2) képlet segítségével definiált P halmaz definíciójából következik. Az injektivitást mindkét esetben indirekt módon bizonyítjuk.

i. A C leképezés esetében tegyük fel, hogy két potenciál V_{ext} és V'_{ext} több mint egy additív konstansban különböznek $V_{ext} \neq V'_{ext} + \text{konst.}$, és mégis ugyanaz az alapállapotú hullámfüggvény tartozik hozzájuk: $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$. Felírva a két rendszer

Schrödinger-egyenletét

$$\left(\widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext}\right) |\Psi\rangle = E_{alap} |\Psi\rangle \quad (1.3a)$$

$$\left(\widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}'_{ext}\right) |\Psi'\rangle = E'_{alap} |\Psi'\rangle \quad , \quad (1.3b)$$

majd kivonva egymásból adódik

$$(V - V') |\Psi\rangle = (E_{alap} - E'_{alap}) |\Psi\rangle \quad ,$$

ahol felhasználtuk, hogy $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$, valamint a nem-degeneráltságból következően a jobboldal biztosan nem zérus. Ez viszont ellentmond az indukciós feltevésnek, mivel a két potenciál így éppen egy konstans faktoriall különbözik egymástól, azaz beláttuk a C leképezés injektivitását.

ii. Mivel beláttuk, hogy a C leképezés bijektív, ezért a D leképezés esetében is lehet az az indukciós feltevés, hogy a két potenciál több mint egy additív konstanssal különbözik egymástól, mégis ugyanazt a sűrűséget állítják elő. Azaz:

$$V_{ext} \neq V'_{ext} + konst. (\implies |\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle), \quad \text{de } \rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r}) \quad .$$

Felhasználva a Ritz-féle variációs elvet - mely szerint egy rendszer energia várhatóértéke az alapállapot hullámfüggvény esetében a legkisebb, és ez az érték éppen a rendszer alapállapot energiája - írhatjuk a következőt:

$$\begin{aligned} E_{alap} &= \langle \Psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \Psi' \rangle = \\ &= \langle \Psi' | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle, \text{ azaz} \\ E_{alap} &< E'_{alap} + \int (v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})) \rho'(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Felcserélve a vesszős és vesszőtlen tagokat adódik hasonlóan a

$$E'_{alap} < E_{alap} + \int (v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.5)$$

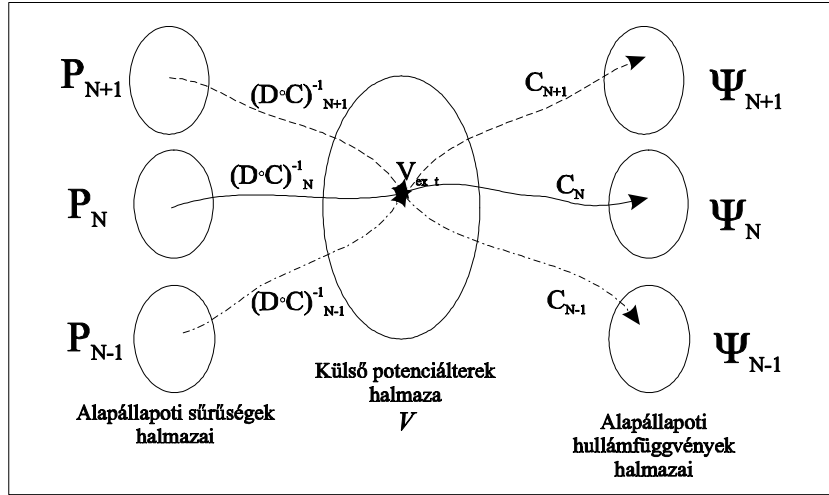
összefüggés. Összeadva a (1.4) és (1.5) egyenlőtlenségeket, valamint felhasználva az indukciós feltevést ($\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$) kapjuk:

$$E_{alap} + E'_{alap} < E'_{alap} + E_{alap} \quad ,$$

ami nyilvánvalóan ellentmondás. Ezzel bizonyítottuk a D leképezés bijektivitását is, és így beláttuk az eredeti tételt. ■

A következőkben definiálnunk kell egy energiafunkcionált. Egy tetszőleges $\Psi^{próba}$ hullámfüggvény és V_{ext} külső potenciál esetén a

$$E := \left\langle \Psi^{próba} \left| \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} \right| \Psi^{próba} \right\rangle \quad (1.6)$$



1.2. ábra. Az I. Hohenberg-Kohn-tétel szemléltetése különböző részecskeszám esetében. V a magok elhelyezkedéséből származó külső potenciáalterek halmaza, Ψ_i ($i=N-1, N, N+1$) a V -beli külső potenciáalterekhez tartozó alapállapotú hullámfüggvények halmazai, P_i pedig a hullámfüggvényekből előállítható alapállapotú sűrűségek halmazai.

kifejezés egy energia dimenziójú mennyiséget határoz meg, ami a V_{ext} külső potenciálhoz tartozó alapállapotú hullámfüggvénynél épp a rendszer alapállapotú energiája. Az első Hohenberg–Kohn-tétel D leképezésének invertálhatóságából következően, ha a (1.6) kifejezésben a $\Psi^{próba}$ függvényeket az 1.1. ábra Ψ halmazából vesszük, akkor a $\Psi^{próba}$ függvényeket a P halmazba tartozó sűrűségek függvényének is tekinthetjük. Ezáltal a (1.6) energiakifejezés a "próbasűrűségektől" fog függeni, azaz

$$E[\rho] = \left\langle \Psi[\rho^{próba}] \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \right| \Psi[\rho^{próba}] \right\rangle, \quad (1.7)$$

a sűrűségtől függő energiafunkcionál lesz. Amennyiben általánosabb sűrűségekre ($\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \forall \mathbf{r}$ -re, és $0 < \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} < \infty$) is ki szeretnénk terjeszteni a funkcionál értelmezési tartományát, az egyértelműség érdekében figyelembe kell venni az N -re való normált-ságot. Ugyanazon V_{ext} -hez ugyanis több alapállapotú sűrűség is tartozhat, mivel a Hohenberg–Kohn-tétel igaz lesz egy adott V_{ext} esetén az N elektronból álló rendszerre, de az $N-1$ vagy $N+1$ elektronból álló ionra is. Ezt szemlélteti a 1.2. ábra. Figyelembe véve az előzőeket, definiálni lehet egy univerzális funkcionált a

$$F_{HK}[\rho] := \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (1.8)$$

módon, mely univerzális abban az értelemben, hogy nem függ a külső potenciáltól (csak a figyelembe vett kölcsönhatástól), így atomok, molekulák, kristályok esetében ugyanolyan alakú. Ezt a funkcionált nevezik Hohenberg–Kohn-funkcionálnak, és

segítségével a (1.6) képlettel definiált energiafunkcionál az alábbi alakban írható:

$$E[\rho] := F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad . \quad (1.9)$$

A definíció egyértelműségét az I. Hohenberg—Kohn-tétel biztosítja. A II. Hohenberg—Kohn-tétel egy variációs elvet mond ki az ily módon bevezetett energiafunkcionálra.

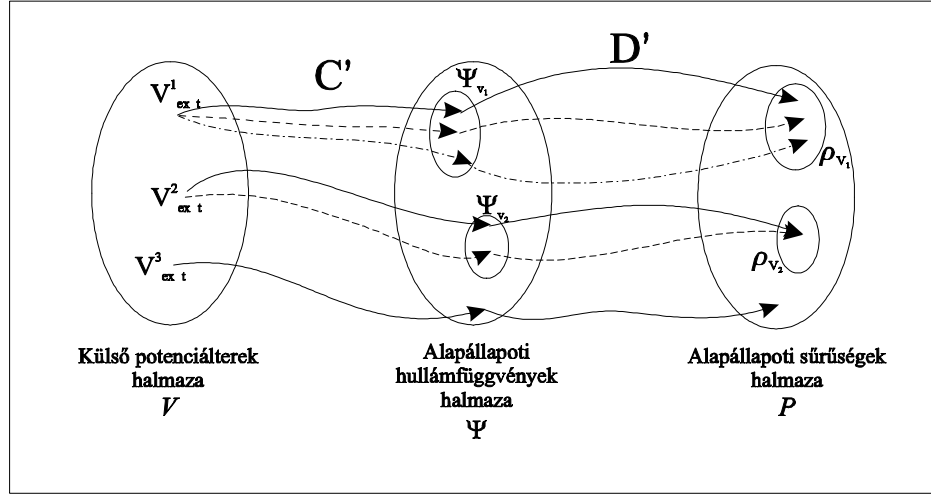
2. Tétel. (II. Hohenberg—Kohn) *A (1.9) képlettel definiált energiafunkcionálra igaz, hogy a $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ feltételeket kielégítő sűrűségek (azaz $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ a teljes téren) esetén a funkcionálnak a V_{ext} -hoz tartozó sűrűségnél minimuma van, és ennek a minimumnak az értéke épp a rendszer alapállapot energiája.*

Bizonyítás. A feltételeket kielégítő sűrűségek esetén az I. Hohenberg—Kohn-tétel kölcsönös egyértelműséget biztosít a $\rho(\mathbf{r})$ és a rendszer alapállapot hullámfüggvénye között. (A $\rho(\mathbf{r})$ -nek egyértelműen megfeleltethető egy külső potenciál, az meghatározza a rendszer Hamilton-operátorát, ami pedig az alapállapot hullámfüggvényét.) Felhasználva ezt a kapcsolatot, valamint a (1.8) és (1.9) definíciókat, felírható a következő egyenlőtlenség:

$$\begin{aligned} E[\rho'] &= F_{HK}[\rho'] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \rho'(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \langle \Psi[\rho'] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho'] \rangle > \\ &> \langle \Psi_{alap}^{V_{ext}} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_{alap}^{V_{ext}} \rangle = F_{HK}[\rho_{alap}^{V_{ext}}] + \int v(\mathbf{r}) \cdot \rho_{alap}^{V_{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = E_{alap}^{V_{ext}} \quad , \\ &\text{ahol } \rho' \neq \rho_{alap}^{V_{ext}} \end{aligned}$$

Az egyenlőtlenség során ismét felhasználtuk a Ritz-féle variációs elvet, mely minden próba hullámfüggvényre igaz. Amennyiben a (1.9) funkcionálba a rendszer $\rho_{alap}^{V_{ext}}$ alapállapot sűrűsége van behelyettesítve, úgy az előző kifejezésben egyenlőség van, és a funkcionál értéke épp a rendszer alapállapot energiája. Ezzel beláttuk a tételt. ■

A továbbiakban a degeneráció következményeit szeretném megvizsgálni. Ha megengedett a degeneráció, úgy az 1.1. ábra a 1.3. ábrának megfelelően módosul. Nyilvánvaló, hogy a C' és a D' leképezések nem kölcsönösen egyértelműek, így az invertálhatóság nem biztosítható. Definiálva a ρ_v halmazokat P -ben, mint adott külső potenciálhoz tartozó, az összes degenerációt magába foglaló alapállapot sűrűségek halmazát, belátható az I. Hohenberg—Kohn-tételnek egy olyan kiterjesztése, mely szerint két konstanstól jobban különböző potenciál esetében a ρ_v és $\rho_{v'}$ halmazok diszjunktak. Ez a tétel azonban nem elég a (1.8) képlettel definiált Hohenberg—Kohn-funkcionál egyértelműségéhez, és így a II. Hohenberg—Kohn-tétel sem tartható. További problémát jelent az is, hogy a Hohenberg—Kohn-tételek csak olyan próbasűrűségekre alkalmazhatóak, melyek valamely V_{ext} külső potenciálhoz tartozó alapállapot sűrűségek.



1.3. ábra. A degeneráció hatása az I. Hohenberg-Kohn-tételben szereplő leképezésekre. V a magok elhelyezkedéséből származó külső potenciálok halmaza, Ψ a V -beli külső potenciálokhoz tartozó alapállapotú hullámfüggvények halmaza, P pedig az ezen hullámfüggvényekből előállítható alapállapotú sűrűségek összességének halmaza. Ψ_{v_i} és ρ_{v_i} halmazok az egy degeneráción belüli hullámfüggvények illetve sűrűségek halmazait jelentik.

Ezt a problémát nevezi a szakirodalom V reprezentabilitási kérdésnek. A két problémát együttesen lehet kezelni a DFT elméletének Levy és Lieb [42], [43], [44] által adott általánosításával, az ún. korlátozott keresés módszerével. Első lépésben az I Hohenberg–Kohn-tételnél a Ψ alapállapotú függvények halmaza helyett bevezetjük a

$$D := \left\{ \hat{D} \in D \mid \hat{D} := \sum_{i=1}^g d_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right\} \quad \left(\sum_{i=1}^g d_i = 1, \quad d_i^* = d_i \leq 1 \right)$$

sűrűségmátrixok halmazát, ahol $|\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_g\rangle$ egy v_{ext} külső potenciálhoz tartozó, g -szeresen degenerált alapállapottal rendelkező Hamilton operátor sajátfüggvényei. Ekkor a sűrűségmátrix segítségével az alapállapotú sűrűség

$$\rho(\mathbf{r}) = Tr (\hat{D} \hat{\rho})$$

módon számolható, ahol $\hat{\rho}$ a sűrűségoperátor. Az I Hohenberg–Kohn-tételnél így Ψ helyett a D halmaz lesz a C leképezés képhalmaza. A V reprezentabilitási kérdés megoldására Levy és Lieb a Hohenberg–Kohn-funkcionált a

$$F_{HK}[\rho] := \inf_{\hat{D} \rightarrow \rho} Tr(\hat{D}(\hat{T} + \hat{V}_{ee}))$$

definícióval terjesztették ki. A kiterjesztés lényege abban van, hogy a próbasűrűségekre csak annyit követelnek meg, hogy előállíthatóak legyenek valamilyen (nem feltétlenül

valamilyen megoldásként előálló) éppen a $\rho(\mathbf{r})$ -t adó \hat{D} sűrűségmátrixból. Nyilvánvalóan az eddigi próbasűrűségek kielégítik ezt a feltételt, azonban a funkcionál értelmezési tartománya bővül, mivel nem kell szükségszerűen a v -reprezentabilitás, és igazak maradnak a II. Hohenberg—Kohn-tételek is.

Számos további kérdés merülhet fel még az alaptétel kapcsán (csak említészerűen felvillantva párat: mágnesség bevonása, spin, relativisztikus hatás, stb), azonban ezekkel kapcsolatban inkább a szakirodalomra utalok [41], [45], [46], [47].

2. fejezet

A Kohn-Sham kép

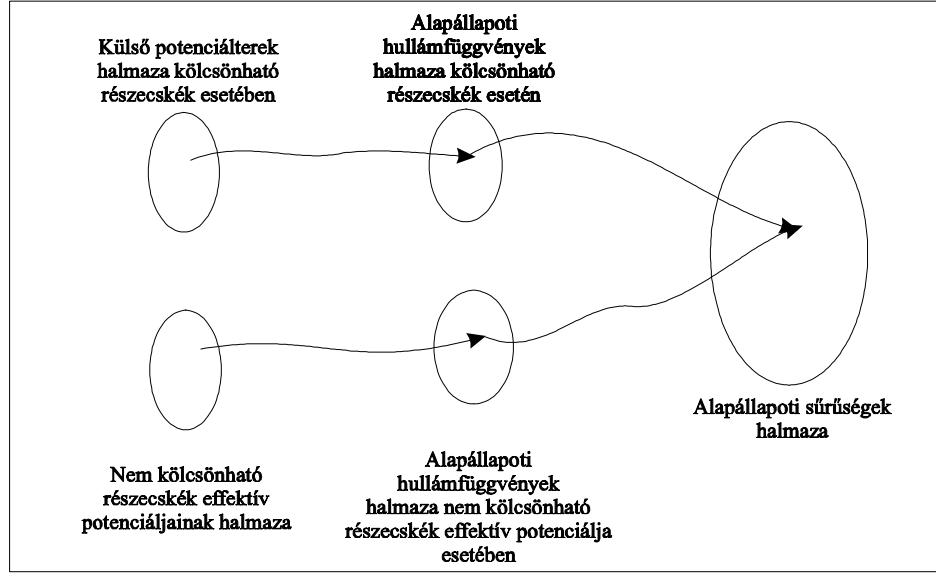
Az előzőekben belátott Hohenberg—Kohn-tételek elvileg egzakt módon szolgáltatják a rendszer alapállapotú energiáját, ám a gyakorlati alkalmazásokban közelítést kell alkalmazni, mivel az energiafunkcionál definíciójában szereplő Hohenberg—Kohn-funkcionál alakja nem ismert. Az alkalmazhatóság érdekében, Kohn és Sham az eredeti kölcsönható N-részecske rendszert egy N darab, nem-kölcsönható elektronokból álló rendszerrel helyettesítette, mely valamilyen V_{eff} potenciáltérben van, és megkövetelte, hogy ezen elméleti rendszer alapállapotú sűrűsége azonos legyen a kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűségével. A megfeleltetés egyértelműségét az I. Hohenberg—Kohn-tétel biztosítja, a megfelelő effektív potenciál létezése viszont mindig csak feltételezett. Az elgondolás alapját rajzzal a 2.1. ábra mutatja. A kérdés az, miként lehet megadni a nem-kölcsönható rendszer potenciálját. A választ az ún. Kohn—Sham-egyenletek adják.

Legyen a nem-kölcsönható rendszer Hamilton-operátora

$$\widehat{H}_s = \widehat{T}_s + \widehat{V}_{eff} \quad , \quad (2.1)$$

ahol \widehat{T}_s a nem-kölcsönható rendszer kinetikus energia operátora, \widehat{V}_{eff} pedig a "külső" potenciált leíró operátor. Tételezzük fel az egyszerűség kedvéért, hogy a kölcsönhatásmentes rendszer alapállapota nem-degenerált, valamint a próbasűrűségek halmazának minden eleme N-re normált. Mivel mind a kinetikus energia operátora, mind az effektív potenciál operátora egyrészecske operátor, a nem-kölcsönható rendszer operátora felírható egyrészecske operátorok összegeként, és ebből következően az ennek megfelelő alapállapotú hullámfüggvény egyrészecske pályák teljes antiszimmetrizált szorzataként. Tételezzük fel továbbá, hogy a kölcsönhatásmentes segédrendszer alapállapotú hullámfüggvénye egyetlen determinánsként írható fel. Ekkor a (2.1) Hamilton operátorhoz tartozó Schrödinger-egyenlet felírható

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad , \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots \quad (2.2)$$



2.1. ábra. A Kohn-Sham-kép sematikus ábrája.

egyrészecske egyenletekkel, ahol a $v_s(\mathbf{r})$ effektív potenciál még ismeretlen. (Az ε_i számok értelmezéséről a későbbiekben még szó lesz.) Az alapállapoti sűrűséget a

$$\rho_{alap}^s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

módon számolhatjuk, a $v_s(\mathbf{r})$ potenciál meghatározásához pedig a II. Hohenberg—Kohn-tételt használjuk, mely az energiafunkcionál stacionárius voltát bizonyítja az alapállapoti sűrűség kis megváltozására nézve. Vegyük az energiafunkcionált

$$E_{v_0}[\rho] = T_s[\rho] + \int v_0(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.4)$$

alakban, ahol $T_s[\rho]$ a nem-kölcsönható rendszer kinetikus energiafunkcionálja, $v_0(\mathbf{r})$ a kölcsönható rendszer külső potenciálja, és a kicserélődési és korrelációs funkcionált a

$$E_{xc}[\rho] := F_{HK}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - T_s[\rho] \quad (2.5)$$

egyenlettel definiáljuk. A sűrűség $\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ megváltozása esetén, a (2.4) funkcionál megváltozása

$$\delta E = E[\rho + \delta\rho] - E[\rho] = T_s[\rho + \delta\rho] - T_s[\rho] + \int v_0(\mathbf{r}) \cdot (\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} - \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned}
& - \int v_0(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{(\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') + \delta\rho(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - \\
& - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho + \delta\rho] - E_{xc}[\rho] = \\
& = \delta T_s + \int v_0(\mathbf{r}) \cdot \delta\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \delta E_{xc} = 0 \quad .
\end{aligned}$$

A második egyenlőségénél elhagytuk a $\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')$ -t tartalmazó tagot a Coulomb integrálból, valamint ugyanitt kihasználtuk az \mathbf{r} , \mathbf{r}' változókbeli szimmetrikusság. A δE_{xc} megváltozását írjuk fel

$$\delta E_{xc} = \int v_{xc}(\mathbf{r}) \cdot \delta\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

alakban, melynél a funkcionálderivált definíciójából következően

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

A kérdés most már csak a δT_s tag. Mivel az irodalomban csak néhány közelítő alak ismert (Thomas—Fermi [1],[2]; Thomas—Fermi—Weizsäcker [3]), így Kohn és Sham javaslatára a kinetikus energia megváltozását a (2.2) egyenletekben szereplő sajátfüggvények megváltozása szerint vizsgáljuk. Ekkor minden $\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ -hez - az I. Hohenberg—Kohn-tételből, valamint a (2.2) Kohn—Sham-egyenletekből következően - egyértelműen meg lehet feleltetni N darab $\varphi_i(\mathbf{r}) + \delta\varphi_i(\mathbf{r})$ sajátfüggvényt, melyekből felépített determináns a nem-kölcsönható rendszer alapállapotú hullámfüggvénye. Így

$$\begin{aligned}
\delta T_s & = T_s[\rho + \delta\rho] - T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left(\langle \varphi_i + \delta\varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i + \delta\varphi_i \rangle - \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle \right) \approx \\
& \approx \sum_{i=1}^N \left(\langle \delta\varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \delta\varphi_i \rangle \right) \quad . \quad (2.8)
\end{aligned}$$

A Green-tétel felhasználásával az utolsó tag átalakítható

$$\begin{aligned}
\iiint \left(\varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \delta\varphi_i(\mathbf{r}) \right) \right) dV & = \iiint \left(\delta\varphi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i^*(\mathbf{r}) \right) \right) dV + \\
& + \frac{1}{2} \oint \left(\varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \delta\varphi_i(\mathbf{r}) - \delta\varphi_i(\mathbf{r}) \nabla \varphi_i^*(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{A} \quad , \quad (2.9)
\end{aligned}$$

ahol a jobb oldalon szereplő felületi integrál eltűnik, mivel a $\varphi_i(\mathbf{r})$ és $\varphi_i(\mathbf{r}) + \delta\varphi_i(\mathbf{r})$ függvények normáltságuk következtében zérusok a határon. Behelyettesítve ezt δT_s -be

$$\begin{aligned}
\delta T_s & = \sum_{i=1}^N \iiint \left(\delta\varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \right) + \delta\varphi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i^*(\mathbf{r}) \right) \right) dV = \\
& = \sum_{i=1}^N \iiint [\delta\varphi_i^*(\mathbf{r}) (\varepsilon_i - v_s(\mathbf{r})) \varphi_i(\mathbf{r}) + \delta\varphi_i(\mathbf{r}) (\varepsilon_i - v_s(\mathbf{r})) \varphi_i^*(\mathbf{r})] dV \quad , \quad (2.10)
\end{aligned}$$

ahol a második egyenlőségnél felhasználtuk a Kohn—Sham-egyenleteket. Figyelembe véve, hogy a sűrűség variációja közelíthető a

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}) &= (\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r}) + \delta\varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \\ &= \sum_{i=1}^N \{\varphi_i\varphi_i^* + \varphi_i(\delta\varphi_i^*) + (\delta\varphi_i)\varphi_i^* + (\delta\varphi_i)(\delta\varphi_i^*) - \varphi_i\varphi_i^*\} \approx \sum_{i=1}^N \{\varphi_i(\delta\varphi_i^*) + (\delta\varphi_i)\varphi_i^*\} \end{aligned}$$

módon, a kinetikus energia megváltozására a

$$\delta T_s = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \iiint \delta\rho(\mathbf{r}) dV - \sum_{i=1}^N \iiint v_s(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) dV \quad (2.11)$$

kifejezés adódik. Mivel mind $\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$, mind $\rho(\mathbf{r})$ N-re normált, így a (2.11) egyenlet első tagja zéró. Behelyettesítve a kapott kifejezést (2.6) utolsó egyenlőségébe kapjuk

$$\int \left[-v_s(\mathbf{r}) + v_0(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}([\rho]; \mathbf{r}) \right] \delta\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0 \quad .$$

A $\delta\rho(\mathbf{r})$ variáció tetszőleges volt, így az egyenlőség csak akkor teljesül, ha

$$v_s(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}([\rho]; \mathbf{r}) \quad .$$

Ezzel meghatároztuk a kölcsönhatásmentes Kohn—Sham-rendszer effektív potenciálját. Mindeddig az ε_i számok az ortonormáltságot biztosító Lagranges multiplikátorok voltak, melyek pusztán matematikai feltételként jelentek meg az elméletben. A Hartree—Fock-elméletben a Koopmans-tétel [48] segítségével megmutatható, hogy a Hartree—Fock-egyenletek megoldásával kapott - a Kohn—Sham-egyenletekben szereplő $\varphi_i(\mathbf{r})$ -kel analóg - sajátfüggvények közül a betöltöttekhez tartozó sajátértékek, negatív előjellel, jó közelítést adják az adott egyrészecske pályáról való elektron eltávolításához szükséges ionizációs energiának. A nem-betöltött, vagy másként virtuálisnak nevezett egyrészecske pályák sajátértékeit az elektronaffinitással szokták kapcsolatba hozni, de a konkrét rendszereken végzett számolások azt mutatják, hogy ez a közelítés sokkal rosszabb a betöltöttekéhez képest.

Sajnos a sűrűségfüggvény elméletben nem ez a helyzet. Mivel az eredeti problémát egy elméleti rendszerrel helyettesítettük, az itt megjelenő Kohn—Sham-pályák elvileg semmiféle módon nem kell, hogy kötődjenek az eredeti rendszer Hartree—Fock egyrészecske pályáihoz. Így a sajátértékek sem interpretálhatóak automatikusan a kölcsönható rendszer ionizációs energiájaként. Ez jól szemléltethető az elsőrendű spinfüggetlen sűrűségmátrix segítségével. Az elsőrendű sűrűségmátrix definíciója egy $\Psi(\sigma_1, \mathbf{r}_1; \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3; \dots; \mathbf{x}_N)$ hullámfüggvény esetén

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := N \int \Psi^*(\sigma, \mathbf{r}; \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3; \dots; \mathbf{x}_N) \cdot \Psi(\sigma, \mathbf{r}'; \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_3; \dots; \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad . \quad (2.12)$$

A definícióból következik, hogy az $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ "diagonális" elem a $\rho(\mathbf{r})$ sűrűség. Amennyiben a hullámfüggvény egydeterminánsból épül fel, úgy a $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ idempotens a

$$\int \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}'' = \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.13)$$

értelemben. Mivel a Kohn—Sham-képben kihasználtuk, hogy egyetlen determinánsból áll a Kohn—Sham-rendszer alapállapotú hullámfüggvénye, így a hozzátartozó $\gamma_s^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ elsőrendű sűrűségmátrix idempotens. A valódi rendszer alapállapotú hullámfüggvényéről viszont nem állíthatjuk, hogy biztosan egydeterminánsból áll, így a hozzátartozó $\gamma^{valódi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sűrűségmátrix nem idempotens. Lövdin 1955-ben [49] megmutatta, hogy a kölcsönható rendszer elsőrendű sűrűségmátrixa felírható

$$\gamma^{valódi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (0 \leq f_i \leq 1 \text{ és } \sum_{i=1}^{\infty} f_i = N)$$

alakban, ahol a $\varphi_i(\mathbf{r})$ -ek az ún. természetes egyrészecske pályák. Kihasználva a $\varphi_i^{KS}(\mathbf{r})$ Kohn—Sham-pályák merőlegességét, valamint, hogy a Ψ^{KS} alapállapotú hullámfüggvény egydeterminánsból áll kapjuk

$$\gamma_s^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \varphi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \cdot \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}')$$

Mivel a Kohn—Sham-rendszer alapállapotú sűrűségének meg kell egyeznie a valódi sűrűséggel, így nyilvánvaló, hogy a $\varphi_i^{KS}(\mathbf{r})$ Kohn—Sham-pályák nem egyezhetnek meg sem a természetes egyrészecske pályákkal, sem a $\varphi_i^{HF}(\mathbf{r})$ Hartree—Fock egyrészecske pályákkal. Így a hozzájuk tartozó sajátértékek sem értelmezhetőek az atom vagy molekula pályae energiájaként. Egyedül kivétel a legfelső betöltött Kohn—Sham-pályához tartozó sajátérték, melyről belátható, hogy kapcsolatba hozható az ionizációs energiával [50], [51], [52].

Amennyiben szükség van a valódi rendszer pályae energiáinak meghatározására, úgy két elvi lehetőség kínálkozik a számolásokban. Az első a totálisenergia különbségen alapszik. Az i -edik elektronpályára vonatkozóan ehhez számolni kell az N elektronos esetet, majd az $N-1$ elektronos esetet, amikor az i -edik pálya nincs betöltve. A két eset totális energiája közötti különbség az elektron eltávolításából következik. Képlettel

$$\Delta E_i = E_N^{tot}(n_i = 1) - E_{N-1}^{tot}(n_i = 0) \quad , \quad (2.14)$$

ahol n_i az i -edik elektronállapot betöltési száma. A második eljárásban Slater a totális energiát, az n_i betöltési számok lineáris függvényének tekintette, és sorbafejtette az $n_i = 1/2$ érték körül. Így

$$E^{tot}(n_i) = E^{tot}(n_i = 1/2) + \left. \frac{\partial E^{tot}}{\partial n_i} \right|_{1/2} (n_i - 1/2) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial n_i^2} \right|_{1/2} (n_i - 1/2)^2 + \dots \quad . \quad (2.15)$$

Behelyettesítve (2.15)-t (2.14)-be ,és elhanyagolva a magasabb rendű tagokat adódik

$$E_N^{tot}(n_i = 1) - E_{N-1}^{tot}(n_i = 0) \approx \left. \frac{\partial E^{tot}}{\partial n_i} \right|_{1/2} = \varepsilon_i \quad . \quad (2.16)$$

A képlet második egyenlőségénél a Kohn—Sham-egyenleteket használtuk fel. Azaz a kérdéses pálya feles betöltésével való számolással jó közelítést kapunk az ionizációs energiára.

3. fejezet

Kicserélődési és korrelációs funkcionálok

3.1. Az X_α , $X_{\alpha\beta}$ és Becke kicserélődési funkcionálok

A Kohn—Sham-formalizmus keretében az ismeretlen Hohenberg—Kohn-funkcionál helyett a (2.5) képlettel egy kicserélődési és korrelációs funkcionált vezetünk be, mely egyrészt az elektronok közötti coulomb kölcsönhatás nem-klasszikus részéből, másrészt a kölcsönható és a kölcsönhatásmentes kinetikus energia közötti különbségből áll. Bár a definíció elvileg egzakt funkcionál felírását teszi lehetővé, mind a mai napig csak közelítő alakok ismertek. Ezen közelítő formulák vizsgálata, pontosítása hagyományosan az egyik legintenzívebb kutatási területe a DFT-nek.

A kicserélődési és korrelációs funkcionál esetében additív módon szokás szétválasztani a kicserélődési és a korrelációs tagokat. Ennek többek között az az előnye, hogy így a klasszikusan nem jelentkező kicserélődési energiát a Hartree—Fock-elmélet segítségével közelíteni lehet, mivel az egydetermináns közelítés eredményeként abban az elméletben is megjelenik ez a tag. 1930-ban Dirac volt az első, akinek sikerült a homogén alapállapotú elektrongáz kicserélődési energiáját kifejeznie, mint a teljes sűrűség funkcionálját [4]. Gondolatmenetének lényege, hogy a Hartree—Fock-elmélet keretében levezetett kicserélődési kifejezésbe, a homogén szabad elektrongáz síkhullám megoldását behelyettesítve, átlagolást végzett a legmélyebben betöltött elektrópályáktól a Fermi-nívóig. 1951-ben a magyar Gáspár Rezső, szintén a homogén elektrongázból indult ki, de az átlagolást csak a Fermi-nívó tetszőlegesen kicsiny környezetére végezte el. A két eredmény csak konstansban tér el egymástól, és a

$$E_x^\sigma[\rho] = -\alpha \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_\sigma(\mathbf{r})^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (3.1)$$

képlettel lehet összefoglalni, ahol σ a spin jelöli. A (3.1) kifejezésben az $\alpha = 1$

értéknek a Dirac-féle kicserélődési energia felel meg, az $\alpha = 2/3$ -nak pedig a Gáspár által javasolt. Slater az 1970-es évek elején megfigyelte, hogy a számítások még jobb eredményt adnak, ha az α értéke sem nem 1, sem nem $2/3$, hanem inkább 0.7 körüli érték. Schwartz az α értékét paraméternek tekintve számításokat végzett különböző atomokra, ahol az $X\alpha$ kicserélődést Hartree—Fock micserélődési energiákhoz illesztette [15]. Az így kapott értékeket néhány atom esetében az 3.1. táblázat mutatja.

atom	He	Li	B	Be	C
$\alpha_{schwartz}$	0.77298	0.78147	0.76531	0.76823	0.75928
atom	N	O	F	Ne	Al
$\alpha_{schwartz}$	0.75197	0.74447	0.73732	0.73081	0.72853

3.1. táblázat. A Schwartz-féle α érték néhány atom esetében.

Az $X\alpha$ energiából a (2.7) módon származtatott potenciált igen sikeresen alkalmazták a 70-es, 80-as években különböző rendszerek (atomok, molekulák, szilárdtestek) anyagtudományi vizsgálatai során, ám az energia számítási pontossága szükségessé tette a közelítő funkcionál továbbfejlesztését. A kutatás egyik legfőbb iránya az N elektron rendszerben levő inhomogenitás explicit figyelembevétele a funkcionál alakjában. Ezzel a lépéssel azonban a

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho] \cdot \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.2)$$

módon értelmezett lokális tulajdonság elveszett, valamint a számolási igények is jelentősen megnövekedtek. Az első ilyen jellegű, a sűrűség gradiensét tartalmazó kifejezésre Herman, Van Dyke és Ortenburger tett javaslatot [16], ahol a lokális tag mellett pusztán dimenzióanalízis alapján a kicserélődési energiát a

$$E_x = E_{x\alpha}^{LDA} - \int \beta \cdot \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \quad (3.3)$$

képlettel számolták. Mivel a lokális tag már tartalmazott egy paramétert (az α -t), így ezt az eljárást $X\alpha\beta$ sémának nevezték el. A β értéke (atomi mértékegység esetén) 0.003 körüli atomi rendszerekre. Bár a kifejezés elméletileg fontos volt, a származtatott potenciál több olyan tulajdonsággal bírt, ami szükségessé tette az alak további módosítását. Egyrészt a potenciál aszimptotikusan divergál a centrumtól távoli, kis sűrűségű helyeken, másrészt a β paraméter erősen függ a választott atomtól, ami az univerzalitásától fosztja meg a kifejezést. Meg kell jegyezni, hogy a divergencia probléma nem pusztán numerikus eredetű. Könnyen belátható ugyanis, hogy kissé patológikus sűrűségek esetén (például lépcsős függvény) is felléphet a divergencia. A

probléma kezelésére Becke módosította az $X\alpha\beta$ elméletbeli funkcionál alakját

$$E_{X\alpha\beta\gamma} = \sum_{\sigma} \left(E_{\sigma}^{LDA} - \int \beta \cdot \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \frac{x_{\sigma}^2}{1 + \gamma x_{\sigma}^2} d^3\mathbf{r} \right) \quad , \quad x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (3.4)$$

módon, ahol σ a spint jelöli. Könnyen ellenőrizhető, hogy a lépcsős függvényre ez az alak nem divergens, és a kifejezésből számolt potenciál már jól viselkedik a sűrűség exponenciálisan lecsengő végénél. A β és γ paramétereket legkisebb négyzetes eltéréssel határozta meg 20 atom (He-Xe) Hartree–Fock kicszerélődési energiájának segítségével. Meg kell jegyezni, hogy a javasolt formula nem az egyetlen lehetőség, de azok közül az egyik legegyszerűbb. Az illesztés eredményeként $\alpha = 2/3$ esetén a $\beta = 0.0036$ és $\gamma = 0.004$ értékek adták a legjobb atomi kicszerélődési energiákat. Érdekes megállapítás a β paraméterrel kapcsolatban, hogy rögzített α és γ értékek mellett a β paraméter atomoktól való függése messze kisebb volt, mint az $X\alpha\beta$ elméletben. Azaz ebben az értelemben az $X\alpha\beta\gamma$ elmélet kifejezése univerzálisabb a Hermann-ék által javasolt kifejezéshez képest. További, a (3.4) képlet által javasolt alakhoz hasonló kifejezést adott DePristo és Kress [22]

$$E_x = \sum_{\sigma} \left(E_{\sigma}^{LDA} + \int \rho_{\sigma}^{4/3} \cdot d_2 \cdot x_{\sigma}^2 \cdot \frac{1 + \beta \cdot x_{\sigma}}{1 + \gamma \cdot x_{\sigma}^2} d^3\mathbf{r} \right) \quad , \quad (3.5)$$

ahol a d_2 , β , γ konstansokat jelölnek, az x_{σ} pedig megegyezik a (3.4) képletbelivel, vagy Becke egy másik javaslata, melynél az $X\alpha\beta\gamma$ formula nevezője a $4/5$ -dik hatványon szerepel [53]. Mindezek az alakok jól illusztrálják azt az állítást, hogy számos rokon közelítés létezik a gradiens figyelembe vételére.

A szabad paraméterek számának csökkentése érdekében Becke tovább módosította a (3.4) kifejezést. Egyrészt felhasználta a sűrűség aszimptotikus alakját

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho_{\sigma} \sim e^{-a_{\sigma} r} \quad , \quad (3.6)$$

ahol az a_{σ} konstans a rendszer ionizációs potenciáljával függ össze. Másrészt igaz, hogy

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_x^{\sigma} \sim -\frac{1}{r} \quad , \quad (3.7)$$

ahol U_x^{σ} potenciál a kicszerélődési töltésből, vagy másként Fermi-lyuk töltésből származó Coulomb-potenciál. (Erről a potenciálról a sűrűség gradienses sorfejtése kapcsán majd még szó lesz.) Mindezek eredményeként Becke a

$$E_x = \sum_{\sigma} \left(E_{\sigma}^{LDA} - \beta \int \rho_{\sigma}^{4/3} \cdot \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \operatorname{arsh}(x_{\sigma})} d^3\mathbf{r} \right) \quad (3.8)$$

kifejezést kapta. Ezen alakok kapcsán fontosnak tartom megjegyezni, hogy a sűrűség gradienesét tartalmazó rész additív módon szerepel a funkcionálalakban, továbbá az alak bevezetésénél olyan megfontolások szerepeltek (dimenzióanalízis, lecsengési tulajdonságok), melyek nem kötődnek az alapállapothoz. Az alapállapotiság ezekben az esetekben a lokális tagban, illetve a paraméterezésben vannak jelen.

3.2. Az általánosított gradienses sorfejtés

Az előzőekben tárgyaltakhoz hasonló, a sűrűséggradienst is figyelembe vevő funkcionálok származtatására létezik egy másik, inkább matematikai megfontoláson alapuló eljárás, mely az eddig empirikus úton meghatározott konstansoktól eltekintve, hasonló kifejezésekhez vezet, mint az $X_{\alpha\beta}$ vagy $X_{\alpha\beta\gamma}$ funkcionál. Ez az eljárás a sűrűség, illetve egész pontosan az elsőrendű sűrűségmátrix felbontásán alapszik. Mivel a további funkcionálok származtatásában is szerepe van ennek a technikának, így fontosnak éreztem, hogy szerepeljen az elméleti összefoglalóban. Tekintsük az alapállapotú, kölcsönhatásmentes rendszer elsőrendű sűrűségmátrix operátorát a következő alakban:

$$\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \sum_{j: \varepsilon_j \leq \varepsilon_F} |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle \langle \varphi_j(\mathbf{r}')| = \sum_{j=1}^{\infty} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j) \cdot |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle \langle \varphi_j(\mathbf{r}')| \quad , \quad (3.9)$$

ahol s a kölcsönhatásmentes rendszert jelöli, $\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j)$ a Heaviside-féle lépcsős-függvényt, ε_F a Fermi-nívó energiáját, ε_j pedig a j -dik Kohn—Sham-pályaenergiát. Koordináta reprezentációt választva, valamint felhasználva, hogy az ε_j , mint szorzó operátor hatása megegyezik a $\hat{t} + \hat{v}_s$ Kohn—Sham-operátor hatásával, (3.9)-t átírhatjuk

$$\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \sum_{j=1}^{\infty} \Theta(\varepsilon_F - (\hat{t} + \hat{v}_s)) \cdot |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle \langle \varphi_j(\mathbf{r}') | \mathbf{r}' \rangle \quad (3.10)$$

módon. Miután a lépcsős-függvény így már független az összegző indextől, ki lehet emelni az összegzésből, és a sajátfüggvények teljességét felhasználva, a nem-kölcsönható rendszer elsőrendű sűrűségmátrixára azt kapjuk, hogy

$$\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \Theta(\varepsilon_F - \hat{t} - \hat{v}_s) | \mathbf{r}' \rangle \quad . \quad (3.11)$$

Vezessük be formálisan az \hat{E}_F operátort, mely a konfigurációs térben a lokális Fermi-energiát reprezentálja.

$$E_F(\mathbf{r}) = \varepsilon_F - v_s(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

Felhasználva a (3.12) kifejezést, valamint a \mathbf{k} hullámszámú síkhullámok teljes rendszerét a (3.11) egyenlet átalakítható

$$\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha=\pm} \int \langle \mathbf{r} | \Theta(\hat{E}_F - \hat{t}) | \alpha \mathbf{k} \rangle \langle \alpha \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad (3.13)$$

alakra. Miután a $|\alpha \mathbf{k}\rangle$ vektorok sajátvektorai a \hat{t} operátornak, így használható a következő matematikai összefüggés [54]

$$f(\hat{a} + \hat{b}) |a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}(a + \hat{b}) \hat{O}_n |a\rangle \quad , \quad (3.14)$$

ahol \hat{a}, \hat{b} két nem-kommutáló operátor, $f^{(n)}$ az f operátorfüggvény n -dik deriváltja, a és $|a\rangle$ pedig az \hat{a} operátor sajátértéke, illetve sajátfüggvénye. Az \hat{O}_n operátort egy

rekurziós eljárással lehet megadni, azonban mivel csak a másodrendig fogjuk használni a későbbiekben, így az egyszerűség kedvéért csak az első három elemét adom meg explicite:

$$\widehat{O}_0 = 1 \quad , \quad \widehat{O}_1 = 0 \quad , \quad \widehat{O}_2 = \frac{1}{2} [\widehat{a}, \widehat{b}] \quad . \quad (3.15)$$

(3.14)-t felhasználva (3.13)-be adódik a $\langle \mathbf{r} | \Theta(\widehat{E}_F - \widehat{t}) | \alpha \mathbf{k} \rangle$ tagra, hogy

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \Theta(\widehat{E}_F - \widehat{t}) | \alpha \mathbf{k} \rangle &= \Theta(E_F(\mathbf{r}) - (\hbar^2 k^2 / 2m_{e^-})) \langle \mathbf{r} | \alpha \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \sum_{n=0}^{\infty} \delta^{(n)}(E_F(\mathbf{r}) - (\hbar^2 k^2 / 2m_{e^-})) \langle \mathbf{r} | \widehat{O}_{n+1} | \alpha \mathbf{k} \rangle . \end{aligned} \quad (3.16)$$

A kapott kifejezést értelmezhetjük a \hbar hatványai szerint. Az első tag a klasszikus határesetet jelenti, mivel ez felel meg a $\hbar \rightarrow 0$ limitnek. Az \widehat{O}_n operátor alakjából következően (ugyanis az $n \geq 2$ esetben mindig szerepel a \widehat{t} és \widehat{E}_F operátorok kommutátora), ha homogén elektrongázról van szó, akkor szintén csak az első tag nem zérus. Így a további tagok az inhomogenitás következtében lesznek nem-eltűnők. A \hbar hatványaiban másodrendig véve a kifejezést ($n=2$ eset) a nem-kölcsönható rendszer elsőrendű sűrűségmátrixa

$$\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \gamma_s^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma_s^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

alakú lesz. Bevezetve a $z := k_F |\mathbf{y}|$ és $\mathbf{y} := \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ jelöléseket, valamint a $k_F = (2m_{e^-} / \hbar^2)^{1/2}$ lokális Fermi-momentumot adódik

$$\begin{aligned} \gamma_s^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\pi^2} k_F^3 \frac{j_1(z)}{z} \\ \gamma_s^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{1}{24} (j_0(z) - z \cdot j_1(z)) \frac{\nabla^2 k_F^2}{k_F} - \frac{1}{4} (z \cdot j_0(z)) \cdot (\nabla k_F^2) \frac{\mathbf{y}}{y} + \right. \\ &+ \frac{1}{12} (z^2 \cdot j_0(z)) \frac{1}{k_F} \nabla \left((\nabla k_F^2) \frac{\mathbf{y}}{y} \right) \frac{\mathbf{y}}{y} - \frac{1}{96} (j_0(z) \cdot (1 + z^2) - \\ &\left. - z \cdot j_1(z)) \frac{(\nabla^2 k_F^2)^2}{k_F^3} + \frac{1}{32} (z^2 j_0(z) - z^3 \cdot j_1(z)) \frac{1}{k_F^3} \left((\nabla^2 k_F^2) \frac{\mathbf{y}}{y} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Itt $j_0(z)$, illetve $j_1(z)$ a szférikus Bessel-függvényeket jelölik, azaz

$$j_0(z) = \frac{\sin(z)}{z} \quad , \quad j_1(z) = \frac{\sin(z)}{z^2} - \frac{\cos(z)}{z}$$

Végül $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ esetet véve megadható a mátrix "diagonálisa", ami nem más, mint a sűrűség:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \left(1 + \frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \left(\frac{1}{8} \frac{\nabla^2 E_F}{E_F^2} - \frac{1}{32} \frac{(\nabla E_F)^2}{E_F^3} \right) \right) .$$

A kicserélődési energiánál szokás az energiasűrűséget megadni, melyet az

$$E_x^{KS} = \int e_x^{KS}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$$

egyenlet definiál. A kitevőben levő jel arra utal, hogy itt a Kohn—Sham-kép által kapott kicserélődési energiáról van szó. Mivel ebben az esetben a teljes hullámfüggvényt független részecskék egyetlen determinánsával állítjuk elő, így felírható az elsőrendű sűrűségmátrix segítségével, nevezetesen

$$E_x^{KS} = -\frac{1}{4} \int \int \frac{|\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad . \quad (3.17)$$

Ezt a képletet, valamint a gradiens tagokat tartalmazó $\gamma_s^{(0)}$, illetve $\gamma_s^{(2)}$ alakot felhasználva belátható a kicserélődési energiasűrűsége, hogy

$$e_s^{(0)} = -d_0 \rho^{4/3} \quad , \text{ ahol } d_0 = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.18a)$$

$$e_s^{(2)} = -d_2 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^{4/3}} \quad , \text{ ahol } d_2 = \frac{7}{432\pi (3\pi)^{1/3}} \quad (3.18b)$$

másodrendig menve \hbar -ban, majd $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ esetet véve. Ami a legszembetűnőbb, hogy a sűrűség gradiensét tartalmazó tag a konstanstól eltekintve megegyezik az $X\alpha\beta$ elmélet korrekciós tagjával. Azaz a gradiens ily módon való megjelenése általánosabb érvényű. Megjegyzem, hogy a szakirodalomban nem csak ez az egyfajta sorfejtéses felbontása ismert a sűrűségmátrixnak. Részletes képet kaphatunk erről pl. [41]-ben.

3.3. A Perdew-Wang funkcionál

A kicserélődési energia egy további (de a gradienses sorfejtés eredményét használó) közelítése adható meg a Fermi-lyuk segítségével. A Fermi-lyuk definíciója azon a képen alapszik, hogy a kicserélődési energia integrálját a klasszikus Coulomb-integrálhoz hasonló alakban írjuk fel. Formálisan ez a

$$E_x = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (3.19)$$

módon tehető meg, ahol a (3.17) képletből következően

$$\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := -\frac{1}{2} \frac{|\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad . \quad (3.20)$$

Érdekes következménye a definíciónak, hogy alkalmazva ismét az $\mathbf{y} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ jelölést (3.19) átírható a

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \left(\int \frac{\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y})}{y} d^3\mathbf{y} \right) d^3\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \left(4\pi \int y \left(\frac{1}{4\pi} \int \int \rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y}) d\Omega_y \right) dy \right) d^3\mathbf{r} \\ &= 2\pi \int \rho(\mathbf{r}) \left(\int y \cdot \tilde{\rho}_{fh}(\mathbf{r}, y) dy \right) d^3\mathbf{r} \end{aligned}$$

módon, melyből az következik, hogy a kicserélődési energiához elég a Fermi-lyuk \mathbf{y} változó szerinti gömbi átlagát ($\tilde{\rho}_{fh}(\mathbf{r}, y)$) ismerni. A (3.20) definícióból, illetve az elsőrendű sűrűségmátrix idempotenciájából könnyen levezethetőek a Fermi-lyuk következő tulajdonságai:

$$\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \quad (3.21a)$$

$$\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0 \quad (3.21b)$$

$$\int \rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = -1 \quad (3.21c)$$

Feltétlenül érdemes megemlíteni, hogy Becke például az $X\alpha\beta\gamma$ elmélet funkcionáljának kissé módosított alakját javasolta ezen tulajdonságok felhasználásával, továbbá a $\tilde{\rho}_{fh}(\mathbf{r}, y)$ -nek az $y = 0$ környezetében való sorfejtésének és a kicserélődési energiasűrűség nagy gradiensekre vonatkozó határértékének a segítségével. Szintén a Fermi-lyukra vonatkozó tulajdonságokból indult ki Langreth, Mehl, Perdew és Wang mely a gradienses funkcionáloknak egy elméletileg az előzőektől eltérő csoportját alkotják. A lényeges momentum ebben az esetben az, hogy a gradienses sorfejtésre vonatkozó eredményeket a Fermi-lyukra vonatkozóan használták fel szintén másodrendig úgy, hogy közben megpróbálták kielégíteni a (3.21)-s tulajdonságokat. Ehhez a Fermi-lyukat a

$$\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y}) \equiv \rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r})h(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y}) \quad (3.22)$$

alakban vették fel, ahol $h(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y})$ a változók gradiensét is tartalmazó kifejezés. Ez kielégítette ugyan a (3.21a) tulajdonságot, de nem teljesítette a (3.21b,3.21c)-t. Ezen elméleti alap segítségével az első, számolásokban is jól használható alakot Langreth és Mehl származtatta [19], melyet sokszor gradienses sorfejtéses közelítésnek is neveznek (Gradient Expanded Approximation, GEA), mivel a Fermi-lyuk (3.20) alakjánál az előző fejezet eredményét használták fel. Az eljárást Perdew és Wang fejlesztette tovább az általánosított gradienses sorfejtés keretében (Generalized Gradient Approximation, GGA), melynek eredménye a Perdew—Wang kicserélődési potenciál. A lényeges kérdés láthatóan a $h(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y})$ függvény, mely kezdetben igen bonyolult volt, és mely nemcsak a sűrűség gradiensétől, hanem a második deriválttól is függött. Jelentősen egyszerűsödik $h(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y})$ alakja abban az esetben, ha a $\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y})$ Fermi-lyuk definíciójában az \mathbf{r} változó szerint parciális integrálás végzünk el. Ekkor az $\mathbf{s} = \nabla\rho/(2k_F\rho)$

, $k_F \equiv k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, $\vec{\mathbf{y}} = \mathbf{y} / y$ és $z = 2k_F y$ jelöléseket bevezetve

$$\begin{aligned}
 h(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y}) &= J + \frac{4}{3}L \cdot (\vec{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{s}) - \frac{16}{27}M \cdot (\vec{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{s})^2 - \frac{16}{3}N \mathbf{s}^2, \text{ ahol} & (3.23) \\
 J &= 72 \frac{4 + z^2 - (4 - z^2) \cos z - 4z \sin z}{z^6} \\
 L &= 9 \frac{2 - 2 \cos z - z \sin z}{z^3} \\
 M &= 9 \frac{-z \cos z + \sin z}{16z} \\
 N &= 3 \frac{8 - (8 - 4z^2) \cos z - (8z - 4z^3) \sin z}{z^4}
 \end{aligned}$$

Annak érdekében, hogy a Fermi-lyuk (3.22) alakjában is teljesítse az összes feltételt, Perdew megszorozta két lépcsősfüggvénnyel a (3.23)-s függvényt [55]. Így a Fermi-lyukra vonatkozó kifejezés a

$$\rho_{fh}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y}) = -\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \cdot h(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{y}) \cdot \Theta(h) \cdot \Theta(y_c(r) - y)$$

alakra módosult. Az első lépcsősfüggvény a (3.21b)-s tulajdonságot, a második pedig a (3.21c)-t hivatott biztosítani. Az utóbbi tulajdonságot az $y_c(r)$ levágási sugár bevezetésével lehet elérni, melynek különböző meghatározási módja adja a Langreth—Mehl, illetve a Perdew—Wang funkcionálok közötti különbséget. Langreth és Mehl a levágást a reciproktérben végezte el, míg Perdew és Wang a valós térben. Amennyiben a kicszerélődési energiafunkcionált

$$E_x[\rho] = A_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} F^{mag}(s) d^3\mathbf{r}$$

alakban vesszük fel, ahol A_x az $X\alpha$ lokális funkcionál konstansa, úgy az előzőek felhasználásával, valamint az \mathbf{y} változó radiálisának numerikus integráljára illesztve közelítő függvényalakokat, számolásokban jól használható formulákat kaptak. Nevezetesen, Langreth és Mehl illesztett magfüggvénye

$$F^{LM}(s) = 1 + 1.521(0.0864 \cdot s^2), \quad (3.24)$$

míg a Perdew—Wang által javasolté

$$\begin{aligned}
 F^{PW}(s) &= (1 + 0.0864 \cdot s^2/m + b \cdot s^4 + c \cdot s^6)^m, \text{ ahol} & (3.25) \\
 m &= 1/15, \quad b = 14, \quad c = 0.2
 \end{aligned}$$

Az alakokból jól látható, hogy mindkét funkcionál esetében homogén elektrongázra az $X\alpha$ funkcionált kapjuk vissza. Különbség van azonban az $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ esetben, melynél a Langreth—Mehl funkcionál divergál, míg a Perdew—Wang egzaktul nullához tart.

A tisztán kicserélődési funkcionálokra vonatkozóan számos további közelítés is ismert, melyekre terjedelmi okokból nem térnék ki, azonban feltétlenül meg szeretném jegyezni, hogy ezek közül több is már nem csak a teljes sűrűség funkcionálja, hanem a pályasűrűségek segítségével van felírva. Ez lehetővé teszi például azt, hogy az önkölcsönhatási részt a Coulomb-tagból teljes egészében kikompenzálják. Ezen a megfontoláson alapszik például a Perdew—Zunger-funkcionál [31], mely LDA totális sűrűség kicserélődési funkcionálokot korrigál pályasűrűségek segítségével oly módon, hogy az elektronok önkölcsönhatása teljesen kiessen a Coulomb és a kicserélődési tag különbségének következtében. További fontos pályafüggő alakot adott meg Krieger, Lie és Iafrate [24], akik az egyrézecskepályák szerinti közvetett funkcionálderiválásakor megjelenő, a pályáknak a sűrűség szerinti funkcionáljára adtak közelítést, és tudták ezáltal meghatározni a kicserélődést.

3.4. Korrelációs funkcionálok

Bár nagyságrendileg a korrelációs energia a legkisebb az összes energiátagot figyelembe véve, mégis a sűrűségfunkcionál elmélet népszerűsége elsősorban annak köszönhető, hogy segítségével más módszerekhez képest jóval kisebb számítási igénnyel juthatunk a Hartree—Fock módszer elméleti határánál pontosabb eredményhez. A későbbiekben ugyan nem fogom módosítani a korreláció alapállapot formáját, mégis mindenképp lényegesnek gondolok egy rövid áttekintést a korrelációs funkcionálokkal kapcsolatban. Fontos megjegyezni, hogy a korreláció a DFT-ben elméletileg is más eredetű a Hartree—Fock-eljáráshoz képest. Ott a közelítés lényege abban áll, hogy a teljes rendszert egyetlen determináns segítségével kívánjuk közelíteni, ami természetesen nem egzakt. Ezzel szemben a DFT-nél és ezen belül a Kohn—Sham-képből, noha szintén egyetlen determináns jelenik meg, mivel ez egy modellrendszerhez tartozik (melytől megköveteljük, hogy az alapállapot sűrűsége pontosan megegyezzen a valódi rendszer alapállapot sűrűségével), a feltétel miatt mégis az egzakt energiát kaphatjuk elvileg. Ehhez viszont tudni kéne a Hohenberg—Kohn-funkcionál konkrét alakját, ami azonban ismeretlen. A funkcionál a (1.8) definícióból láthatóan lényegében két részből áll: egyrészt tartalmazza a kölcsönható rendszer kinetikus energiefunkcionálját, másrészt az elektronok közötti kölcsönhatás funkcionálját. A kicserélődési és korrelációs funkcionál definíciójából következően ((2.5) formula) a kicserélődés és korrelációs részben az elektronok közötti kölcsönhatás nem-klasszikus részéből, részben a kölcsönható és a nem-kölcsönható rendszer kinetikus energiájának különbségéből származik. Ez utóbbiból szokás leválasztani a tisztán kicserélődési tagot valamilyen közelítő kifejezéssel, és a maradékot együtt kezelve nevezni korrelációnak.

A korrelációra vonatkozóan a legelső formula Wigner nevéhez fűződik[25], aki a

a híg elektrongáz-folyadék alacsony sűrűségű határesetére vonatkozó megfontolással vezette le a

$$E_{korr}^{Wigner}[\rho] = E_{korr}^{Wigner}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \frac{-0.44}{7.8 + r_s(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} = \int \frac{-0.056\rho^{4/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} d^3\mathbf{r} \quad (3.26)$$

képletet. (A konstansok atomi egységre vonatkoznak.) A lényeges lépés az volt, hogy sikerült az egyrészecskére eső teljes energiát kifejeznie a Fermi-lyuk sugár ($r_s = (3/(4\pi\rho))^{1/3}$) függvényeként, majd ezen keresztül a korrelációs energiát.

Ugyanezen gondolatmeneten elindulva, azonban a Coulomb-potenciál közeli és távoli tartományát eltérően közelítve, Nozières és Pines [56] az 50-es években a

$$\begin{aligned} E_{korr}^{N-P}[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r}) \cdot (-0.0575 + 0.0155 \ln(r_s(\mathbf{r}))) d^3\mathbf{r} \\ &= - \int \rho(0.5972 + 0.0155 \ln(\rho^{1/3})) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.27)$$

alakot javasolták. Összevetve a lokális közelítés (3.2)-s definíciójával nyilvánvaló, hogy mind a két korreláció LDA típusú közelítés. Ebből következően, a korrelációs funkcionálok fejlesztésére vonatkozóan egyrészről különböző fizikai megfontoláson alapuló LDA közelítéseket próbáltak meg származtatni, másrészt a sűrűség inhomogenitásának a funkcionál alakjában való figyelembevételével kísérelték meg növelni az energiaszámolás pontosságát.

Az LDA közelítés keretein belül, a spin következményeinek figyelembevételével részletesen von Barth és Hedin [10] foglalkozott, akik az N részecskéből álló rendszert elektron-folyadéknak tekintve az ún. random fázis közelítés (Random Phase Approximation, RPA) segítségével származtattak egy kifejezést a korrelációra. Ugyanezen modellrendszerre Gunnarsson és Lundqvist másképp közelítette a korrelációt [29], és adott az előzőtől kissé eltérő kifejezést. Gunnarssonék az elektron-folyadékban (N elektron idealizált rendszere, melyet konstans pozitív háttértöltéssel semlegesítenek, és az r_s -sel valamint az $\zeta := (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho$ spinpolarizáltsági paraméterrel karakterizálnak) a totális energiasűrűség és az egy elektron spektrum közötti összefüggést használták fel. Az egyelektron-spektrum számolásához az önkölcsönhatási energiát úgy közelítették, hogy a kicserélődési részt egzaktul, a korrelációt pedig lineáris válaszfüggvény segítségével vették figyelembe. Így a para- ($\zeta = 0$), illetve ferromágneses ($\zeta = 1$) esetben a kicserélődési és korrelációs energiasűrűségekre a

$$\begin{aligned} e_i^{xc}(r_s) &= e_i^x(r_s) - c_i [(1 + x_i^3) \ln(1 + 1/x_i) + \frac{1}{2}x_i - x_i^2 + \frac{1}{3}] \cdot \frac{3}{4\pi r_s^3}, \text{ ahol} \\ i &= \{para, ferro\} \\ x_i &= r_s/r_i \quad r_{para} = 11.4, \quad r_{ferro} = 15.9; \quad c_{para} = 0.0666, \quad c_{ferro} = 0.0406 \\ e_{para}^x(r_s) &= e_{Slater-Gáspár}^x, \quad e_{ferro}^x(r_s) = 2^{1/3} e_{para}^x(r_s) \end{aligned} \quad (3.28)$$

kifejezést kapták. Az elektronfolyadék elméletben a kicszerélődési és korrelációs tag a virtuális plasmon részecskék legalacsonyabb módusú gerjesztésére szolgálnak. A számítások egyszerűsítése érdekében a potenciálra egy illesztett alakot adtak, mely az $r_s = 1 - 9$ tartományon 2%-nál kisebb eltérést produkált az energiakifejezésből adódó alakhoz képest. A kapott alakkal kapcsolatban meg lehet említeni, hogy paramágneses esetre már korábban is kaptak hasonló kifejezést (Hedin—Lundqvist, [28]), de a két esetben eltérő a paraméterezés.

További javulást ért el még mindig az LDA keretein belül maradva Vosko, Wilk és Nusiar [30]. Ők Ceperley és Alder [57] Monte Carlo szimulációs eredményeinek felhasználásával újra paraméterezték von Barth és Hedin korrelációs kifejezését. Hasonló módon járt el Perdew és Zunger is [31].

A sűrűség gradiensek figyelembe vételére is további számos kifejezés ismeretes. Ezek közül az egyik leggyakrabban használt Lee, Young és Parr nevéhez fűződik [32]. Kiindulási alapjuk a Colle és Salvetti [58] által levezetett

$$E_{korr}^{C-S} = -4a \int \frac{\gamma_2(\mathbf{r}, \mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \left[\frac{1 + b\rho(\mathbf{r})^{-8/3} [\nabla^2 \gamma_2(r_1, r_2)]_{r_1=r_2=r} \exp(-c\rho^{-1/3}(\mathbf{r}))}{1 + d\rho^{-1/3}(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r}$$

korrelációs energia kifejezés volt, mely a sűrűség mellett a másodrendű sűrűségmátrixot, illetve annak második gradiensét is tartalmazta. A szabad paramétereket hélium atomra való illesztés segítségével határozták meg ($a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$, $d = 0.349$). Lee, Young és Parr a $\nabla^2 \gamma_2$ tagot sikeresen fejezte ki a Hartree—Fock és a Weizsäcker kinetikus energia különbségeként, és mivel az integrál elején szereplő γ_2 sűrűségmátrixnak csak az átlós része szerepel (ami könnyen kifejezhető ebben az esetben a sűrűséggel) így fel tudtak írni egy olyan kifejezést, melyben csak a sűrűség, vagy legfeljebb annak gradiense szerepel. A Hartree—Fock-kinetikus energiát a Thomas—Fermi-féle alakkal közelítve, illetve felhasználva erre a gradienses sorfejtés eredményét másodrendig, kapták meg a végső alakját a funkcionálnak. Így a korrelációs energiára a

$$\begin{aligned} E_{korr}^{LYP} &= -a \int \frac{4}{1 + d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int \omega \{ \rho_\alpha \rho_\beta [2^{11/3} C_{TF} (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + (\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta) |\nabla(\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2)] \\ &\quad - (\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right)] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \\ &\quad + (\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2) |\nabla \rho_\beta|^2 + (\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2) |\nabla \rho_\alpha|^2 \} \quad , \quad \text{ahol} \\ \omega &= \frac{\exp(-c\rho^{-1/3}(\mathbf{r}))}{1 + d\rho^{-1/3}(\mathbf{r})} \quad , \quad \delta = c\rho^{-1/3}(\mathbf{r}) + \frac{d\rho^{-1/3}(\mathbf{r})}{1 + d\rho^{-1/3}(\mathbf{r})} \quad , \quad C_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \end{aligned}$$

és az a, b, c, d konstansok megegyeznek a Colle—Salvetti-alak konstansaival. A formulából jól látható, hogy spinfüggetlen esetben az első tag a Wigner-korrelációhoz hasonló kifejezést ad, illetve könnyen belátható az is, hogy egyetlen részecskéből álló rendszerre azonosan nullává válik a kifejezés.

3.5. Hibrid funkcionálok

A kicszerélődési és korrelációs funkcionálokról szóló rész zárásaként napjaink egyik leggyakrabban használt funkcionál típusáról, az ún. hibrid funkcionálokról szeretnék említést tenni [59],[60]. Ebben az esetben a kicszerélődési tagot a Kohn—Sham pályákból felépített Hartree—Fock kifejezés és valamely közelítő kicszerélődési funkcionál súlyozott átlagaként veszik, a korrelációt pedig a szokásos DFT-s módon számolják. Az elmélet alapját az adiabatikus konnekción képezi, mely egyébként a Kohn—Sham elmélet egyik alternatív származtatási módja. Lényege, hogy az elektronok közötti kölcsönhatási operátort megszorozva egy λ "csatolási" paraméterrel

$$\widehat{H}^\lambda = \widehat{T} + \sum_i \widehat{v}_{eff}^\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \widehat{V}_{e^-e^-}, \text{ ahol } v_{eff}^{\lambda=1} = v_{ext}, \text{ illetve } v_{eff}^{\lambda=0} = v_{Kohn-Sham}$$

megköveteljük, hogy a $\lambda = 1$, illetve $\lambda = 0$ határesetek között a paraméter folytonos változtatása mellett a sűrűség ne változzon. Felhasználva, hogy a sűrűség állandóságának következtében a totális energiafunkcionál értéke nem változik, illetve alkalmazva a Hellman—Feynman-tételt, a kicszerélődési és korrelációs funkcionálra fennáll a

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle \Psi^\lambda | V_{e^-e^-} | \Psi^\lambda \rangle d\lambda - E_{Coulomb}[\rho]$$

összefüggés. Feltéve, hogy a jobb oldal első tagja lineárisan változik a λ függvényében, az integrált közelíthetjük a $\lambda = 1$, illetve $\lambda = 0$ eset számtani átlagával. Így kapjuk a

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} (\langle V_{e^-e^-} \rangle_{\lambda=1} - E_{Coulomb}[\rho]) + \frac{1}{2} (\langle V_{e^-e^-} \rangle_{\lambda=0} - E_{Coulomb}[\rho]) = \frac{1}{2} E_x^{HF} + \frac{1}{2} \widetilde{E}_{xc}$$

kifejezést, ahol a hullámos vonallal jelölt kicszerélődési és korrelációs funkcionál csak az elektronok közötti kölcsönhatás nem-klasszikus részét jelöli, azaz itt nincs benne a kinetikus tagból származó korreláció. Becke az \widetilde{E}_{xc} tagra először a Slater—Gáspár—Kohn—Sham-kicszerélődést javasolta a Vosko—Wilk—Nusiar-féle korrelációval, illetve később kidolgozta a hibrid funkcionál 3 paraméterrel súlyozott formáját, melyben már gradienses korrekciót tartalmazó funkcionálok is szerepelnek, nevezetesen

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = (1-a)E_x^{SGKS}[\rho] + aE_x^{HF}[\rho] + bE_x^{B88}[\rho] + cE_c^{LYP}[\rho] + (1-c)E_c^{VWN}[\rho] .$$

A képletben a Gáspár—Kohn—Sham, Hartree—Fock és Becke 1988-as ((3.8)-s formula) kicszerélődési funkcionálja mellett a Lee—Young—Parr és Vosko—Wilk—Nusiar korreláció szerepel, valamint a konstansokra Becke az $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$ értékeket javasolta kísérleti adatokra való illesztések segítségével.

4. fejezet

Gerjesztett állapotú rendszerek

4.1. A Slater-féle átmeneti állapot elmélet és a lineáris válasz elmélet

Az eddigiekben tárgyalt elmélet több szállal is kötődik a rendszer legalacsonyabb energiájú állapotához. Elég, ha csak a második Hohenberg—Kohn-tételre, vagy a Kohn—Sham-képre gondolunk. A 60-as évek óta számos elmélet született az alapelmélet gerjesztett állapotú rendszerekre való kiterjesztésére vonatkozóan, melyek közül a dolgozatban közölt saját eredmények az ún. sokasági sűrűségfüggvény elmélet keretébe tartoznak. A következőkben a nem-alapállapotú rendszerekre vonatkozó egyéb elméletek rövid bemutatása után részletesebben a sokasági DFT-re vonatkozó főbb tételeket és eddigi eredményeket kívánom ismertetni. Terjedelmi okokból a bizonyításoktól eltekintek, mivel több esetben is az eddigiekkel teljesen hasonló gondolatmenettel adódnak, de mindig utalni fogok a szakirodalomra, ahol ezek részletesen megtalálhatóak.

A kiterjesztésre való első próbálkozás igazából nem is egy direkt elméletként valósult meg, hanem a Hohenberg—Kohn-tételek megszületése után nem sokkal közölt véges hőmérsékletű rendszerekre való általánosítás [61] egyfajta folyományaként. Ekkor ugyanis az abszolút nulla hőmérséklettől (azaz alapállapottól) való eltérés esetében az alap és gerjesztett állapotú rendszerek egyfajta statisztikus keverékére vonatkozó elméletet kapunk. Noha az analógia miatt a sokasági DFT keretében is használták a véges hőmérsékletre vonatkozó formalizmust, pár demonstratív számolást leszámítva nem igen jön szóba, mint egy a gyakorlatban is jól használható eljárás. Az első szélesebb körben is használt közelítés gerjesztési energiaszámolására vonatkozóan a Slater-féle átmeneti állapot elmélete volt. Ez a pályaenergia számolásnál megismert feles betöltési számmal való eljárás alkalmazása volt oly módon, hogy a $j \rightarrow q$ átmenet közelítésére $1/2$ elektront elveszünk a j . pályáról, és ezzel töltjük be a q . pályát. Így egyetlen önkonzisztens számolás pályaenergia különbségéből közelíteni lehet a ger-

jesztési energiát. Hangsúlyozni szeretném, hogy ez az eljárás csak egy közelítő módszer, melynél a hagyományos kicserélődési és korrelációs funkcionál használatával is számos további elvi gond van. Az egyik első elméletileg is megalapozott eltérés az alapállapottól Gunnarsson és Lundqvist nevéhez fűződik, akik az eredeti Hohenberg—Kohn-tételeket általánosították bizonyos típusú gerjesztett állapotokra, nevezetesen az adott N elektron rendszer különböző szimmetria osztályainak legalacsonyabb energiájú állapotaira [29]. Végül általános, tetszőleges állapotra vonatkozó, matematikailag is jól megalapozott elméletet legelőször Theophilou-nak [34] sikerült alkotni 1978-ban, melynek általánosítása a sokasági DFT. A 90-es években több új elmélet is született, melyek közül az egyik legsikeresebbnek az időfüggő DFT-n [12] alapuló lineáris válasz elmélet tűnik. Mivel számos rendszerre alkalmazták már (pl.: [62], [63], [64]), így fontosnak gondolom az elméleti háttér kicsit részletesebb ismertetését. Az időfüggő sűrűség-funkcionál elmélet lényege, hogy egy tisztán időfüggő tagtól eltekintve, kölcsönösen egyértelmű megfeleltetést lehet biztosítani az időben változó külső potenciáltér, illetve valamely fix állapotból kifejlődő időfüggő sűrűség között. Mivel az időfüggő külső potenciál esetében nincs minimum elvünk, így helyette a stacionárius hatás elvét használjuk. E szerint a

$$A := \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle dt \quad (4.1)$$

kvantummechanikai hatásintegrál stacionárius a megfelelő időfüggő sűrűség esetén, és ezen hatáselv segítségével származtatni lehet az időfüggő Kohn—Sham-egyenleteket. Meg szeretném jegyezni, hogy bizonyos kauzalitási és peremfeltételi problémák miatt van Leeuwen [65] egy másik hatásintegrált javasolt (4.1) helyett, mely mentes az előbb említett hibáktól. Tekintsük a továbbiakban a potenciál időfüggését perturbációnak valamely kiindulási potenciálhoz képest, azaz $v(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t)$. A potenciál és a sűrűség kölcsönösen egyértelmű megfeleltetésének következtében képezhető a $v[\rho](\mathbf{r}, t)$ funkcionál inverze $\rho[v](\mathbf{r}, t)$, melynek segítségével a külső potenciál megváltozását első rendben közelítve a rendszer lineáris válaszfüggvényét a

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') := \frac{\delta \rho[v](\mathbf{r}, t)}{\delta v(\mathbf{r}', t')}$$

módon definiálhatjuk. Természetesen a kölcsönös egyértelműség igaz nem-kölcsönható rendszerre is, így hasonlóan lehet definiálni a nem-kölcsönható rendszer $\chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ lineáris válaszfüggvényét is. A kétféle válaszfüggvény egy Dyson-típusú egyenleten keresztül kapcsolható össze, melyben megjelenik egy időfüggő kicserélődési és korrelációs magfüggvény, mint a kicserélődési és korrelációs potenciál sűrűség szerinti funkcionál deriváltja. Az időben változó sűrűséget $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) + \rho_1(\mathbf{r}, t)$ alakban véve, a kölcsönható rendszer lineáris válaszfüggvénye segítségével kifejezhető $\rho_1(\mathbf{r}, t)$,

nevezetesen

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') v_1(\mathbf{r}', t')$$

Véve az elsőrendű perturbációs sűrűség Fourier-transzformáltját az időre nézve, kifejezhető a perturbációs sűrűség a nem-kölcsönható rendszer lineáris válaszfüggvényével, ami pedig a

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{j,k} (f_j - f_k) \frac{u_j(\mathbf{r}) u_k^*(\mathbf{r}') u_k(\mathbf{r}') u_j^*(\mathbf{r})}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta}$$

képleten keresztül az időfüggő Kohn—Sham-egyenlet sajátértékeivel (ε) sajátfüggvényeivel ($u(\mathbf{r})$) és a betöltési számokkal (f) fejezhető ki. Petersilka, Gossmann és Gross - felhasználva, hogy véges rendszer frekvencia függő lineáris válaszfüggvényének a gerjesztési energiáknál pólushelyei vannak - meghatározták, hogy a Kohn—Sham pályák különbségéből miként lehet közelíteni a gerjesztési energiát. Az alkalmazás nehézségei az alapállapotú esethez hasonlóan az elméletben megjelenő kicserélődési és korrelációs tag megadásából adódnak elsősorban. Az időfüggő DFT megszületése óta számos közelítő eljárást dolgoztak ki az alapállapotú esetben megismert technikákból kiindulva, így például Gross és Kohn kidolgozott egy lokális típusú közelítést, az adiabatikus LDA-t [66], illetve Ullrich *at al.* [67] az optimalizált effektív potenciálok (TD-OEP) módszerének alkalmazásával. Petersilka és társai a TD-OEP linearizált változatával [68] egy alternatív lokális közelítést javasoltak a kicserélődési és korrelációs magfüggvényre a gerjesztési energia számolásához, míg a gradienses korrekciók, illetve a hibrid funkcionál közelítés hatását Bauernshmitt *at all.* vizsgálta N_2 molekula esetében. Az időfüggő lineáris válasz elmélet sikeres gerjesztési energia meghatározása mellett mindenképp szólni kell a modell hiányosságairól. Így egyrészt matematikailag nem egyszerű a meghatározandó pólushely környezetének kezelése, hiszen lényegében ott egy szinguláris helyet kell egyre pontosabban meghatározni, ami a praktikus számolásokban alkalmazott sorfejtések jogosságát kérdőjelezi meg. További probléma, hogy a lineáris közelítés miatt erős külső terek esetén nem alkalmazható ez a módszer, és a számolási eljárások csak a gerjesztési energiát tudják meghatározni általában, a gerjesztett rendszer sűrűségét nem.

Végezetül két további elméleti eredményre szeretném felhívni a figyelmet a DFT nem-alapállapotú rendszerekre való kiterjesztése kapcsán. A. Görling megmutatta, hogy amennyiben a Kohn—Sham-pályaenergiák sorrendje nem változik a kölcsönható és a kölcsönhatásmentes rendszer adiabatikus kapcsolása során, úgy a gerjesztési energiát közelíthetjük a Kohn—Sham-energiák különbségével, melyet a Görling—Levy-féle perturbációs elméleten [69] alapuló tagokkal egészít ki. Módszerében megadja a kicserélődési és korrelációs energia Kohn—Sham-pályákkal és pályaenergiákkal kifejezett magasabb rendű perturbációs alakját. A másik eljárásban M. Levy és Nagy Á. megmutatta, hogy az egyes gerjesztett állapotokra létezik egy minimum elvvel ellátott

variációs Kohn—Sham-elmélet [40]. Így egy rendszer gerjesztési energiáját egy alapállapot, illetve ezen új Kohn—Sham-elmélet keretében való számolás eredményeként kapott legmagasabban betöltött pályae energiák különbségeként tudták számolni. Természetesen ezeknél az elméleteknél is a legfőbb gondot a kicserélődési és korrelációs tag megadása jelenti, de úgy tűnik, hogy a pályafüggő kifejezések felhasználásával (Pl: Krieger—Li—Iafate-potenciál) végzett számítások jó eredményeket adnak [79].

4.2. A sokasági sűrűségfunkcionál elmélet

Theophilou 1979-ben azt javasolta, hogy az alapállapot sűrűség helyett vizsgáljuk meg az összes, az I-edik energiaállapot E_I sajátértékénél alacsonyabb, vagy esetleg azzal megegyező energiájú állapotokból képzett átlagsűrűség és a magok elrendezéséből származó külső potenciál kapcsolatát. Sikertült bizonyítani, hogy a két mennyiség között - az alapállapothoz hasonlóan - kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés létesíthető. Megmutatta továbbá azt is, hogy az M darab sűrűség átlagából nyert sűrűségek közül az energiafunkcionált épp a legalacsonyabb állapotok sűrűségével számolt átlagsűrűség minimalizálja. Elméletéhez kidolgozta a gyakorlati alkalmazáshoz szükséges Kohn—Sham-eljárást, és a 90-es évek végére a kicserélődési és korrelációs rész számolásához is adott közelítést [70]. Elméletét, melyet altér DFT-nek, vagy a későbbiek miatt ekvisokasági DFT-nek is szoktak hívni Gross, Oliviera és Kohn általánosították oly módon, hogy az átlagolt sűrűségben az egyes tagok nem egyforma súllyal szerepelnek, hanem az alacsonyabb energiájú állapotokhoz tartozóak a magasabbakhoz képest megegyező vagy nagyobb súlyfaktossal. Ehhez azonban általánosítani kellett a minimum tulajdonságnál használt Rayleigh—Ritz-féle variációs elvet. A továbbiakban bizonyítások nélkül ismertetem a Gross, Oliviera, Kohn elmélet alapját a legáltalánosabb formájában.

Először az általánosított Rayleigh—Ritz-féle variációs elvről néhány szó. Legyen M pozitív egész szám, és $\omega_1 \geq \omega_2 \geq \dots \geq \omega_M > 0$ M db valós szám, valamint vegyük az N elektron rendszer Schrödinger-egyenletét

$$\hat{H} |k\rangle = E_k |k\rangle, \text{ ahol } k = 1, \dots, M \text{ és } E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_M \quad . \quad (4.2)$$

Jelöljük L_m -mel azt az alteret, melyet azok a $|k\rangle$ sajátállapotok feszítenek ki, melyekre igaz, hogy $E_k < E_m$, tetszőlegesen rögzített $m \leq M$ esetén minden k -ra. Jelölje továbbá U_m azt az alteret, melyet azok a sajátvektorok feszítenek ki, melyekre az igaz, hogy $E_k \leq E_m$. Nyilvánvaló, hogy $L_m \subset U_m$. Ekkor bizonyítani lehet [35] a következő két állítást:

3. Tétel. *i*, Legyenek $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_M$ egy N elektron rendszer \hat{H} operátorának legmélyebb sajátértékei, valamint $\omega_1 \geq \omega_2 \geq \dots \geq \omega_M > 0$ M db valós szám. Ekkor

valamely próba $\{|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_M\rangle\}$ ortonormált függvényhalmaz esetében igaz a következő egyenlőtlenség:

$$\omega_1 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + \dots + \omega_M \langle \phi_M | \hat{H} | \phi_M \rangle \geq \omega_1 E_1 + \dots + \omega_M E_M \quad (4.3)$$

ii. Az egyenlőség akkor és csak akkor áll fenn, ha a próbafüggvény halmaz olyan, hogy minden olyan m -nél, ahol $\omega_m \neq \omega_{m+1}$ továbbá az $m = M$ esetben a $\{|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_m\rangle\}$ vektorok által kifeszített $[|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_m\rangle]$ altérre igaz, hogy

$$L_m \subset [|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_m\rangle] \subset U_m \quad .$$

A (4.3) egyenlőtlenség mutatja, hogy miért lehet ezt a tételt az általánosított Rayleigh—Ritz-féle variációs elvnek tekinteni: Az $M=1$, azaz az alapállapotú eset épp a hagyományos variációs elvet jelenti.

Ezután Gross, Oliviera és Kohn első lépésben a kölcsönös egyértelműséget biztosító Hohenberg—Kohn-tételt általánosította: Vegyük továbbra is a (4.2) Schrödinger-egyenletet, és jelölje $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_M$ a $|1\rangle, \dots, |M\rangle$ sajátállapotokhoz tartozó sűrűséget. Definiáljuk a következő, ún. sokasági sűrűségmátrixot a rendszer M legmélyebb energiájú állapotjaival

$$\hat{D}^{g,M}(\omega) := \sum_{i=1}^M \omega_i |i\rangle \langle i| \quad . \quad (4.4)$$

Itt $1 \leq g < M$ pozitív egész szám, és az ω_i -ket az általánosított variációs elvnek megfelelően

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_2 = \dots = \omega_{M-g} := \frac{1 - \omega g}{M - g} \\ \omega_{M-g+1} &= \dots = \omega_M := \omega \quad , \text{ ahol } 0 \leq \omega \leq 1/M \end{aligned} \quad (4.5)$$

tesszük egyparaméteressé. Láthatóan az ω paraméter az M és az $M-g$ darab állapotot tartalmazó ekvisokasági rendszer között biztosít egy lineáris interpolációt. Noha a tételek ezt nem teszik szükségessé, általában az I -edik multiplett energiaállapotig tekintett sokaság esetében

$$M \equiv M_I = \sum_{i=1}^I g_i \quad \text{és} \quad g := g_I \quad ,$$

ahol g_1, g_2, \dots, g_I az alap, az 1. gerjesztett állapot, ..., az $(I-1)$. gerjesztett állapot (azaz az I -edik multiplett energiaállapot) degenerációját jelenti. Végül a sokasági sűrűségmátrixszal a sokasági sűrűséget a

$$\begin{aligned} n^\omega(\mathbf{r}) &: = Tr \left(\hat{D}^{g,M}(\omega) \cdot \hat{\rho} \right) = \frac{1 - \omega g}{M - g} \sum_{i=1}^{M-g} \langle i | \hat{\rho} | i \rangle + \omega \sum_{i=M-g+1}^M \langle i | \hat{\rho} | i \rangle = \\ &= \frac{1 - \omega g}{M - g} \sum_{i=1}^{M-g} \rho_i(\mathbf{r}) + \omega \sum_{i=M-g+1}^M \rho_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

módon számolhatjuk, ahol $\hat{\rho}$ a sűrűség operátor. Hasonlóan lehet definiálni a rendszer sokasági energiáját

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) & : = Tr \left(\hat{D}^{g,M}(\omega) \cdot \hat{H} \right) = \frac{1-\omega g}{M-g} \sum_{i=1}^{M-g} E_i + \omega \sum_{i=M-g+1}^M E_i = \\ & = \frac{1-\omega g}{M-g} \left(g_1 \tilde{E}_1 + \dots + g_{I-1} \tilde{E}_{I-1} \right) + \omega g \tilde{E}_I \end{aligned} \quad (4.7)$$

mely természetesen szintén függ az M, g, ω választásától. Az $\tilde{E}_1, \dots, \tilde{E}_I$ energiák az 1., ... , I. multiplett totális energiáját jelölik.

Jelöljük a V'_{ext} külső potenciálhoz tartozó Hamilton-operátort $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$ -vel, és a hozzá tartozó sajátértékeket valamint sajátvektorokat E'_i -vel és $|i'\rangle$ -vel. A (4.4)-es definíció alapján így \hat{H} és \hat{H}' -höz két sokasági sűrűségmátrixot rendelhetünk, $\hat{D}^{g,M}(\omega)$ és $\hat{D}'^{g,M}(\omega)$ -t, melyekből számolt sokasági sűrűség $n^\omega(\mathbf{r})$, $n^{\omega'}(\mathbf{r})$. Ezen megnyiságok segítségével Gross, Oliviera és Kohn a következő Hohenberg—Kohn jellegű tételt bizonyította:

4. Tétel. *(Sokasági I. Hohenberg—Kohn) Rögzített M, g, ω esetén amennyiben $n^\omega(\mathbf{r}) \neq n^{\omega'}(\mathbf{r})$, úgy V_{ext} és V'_{ext} külső potenciálok több mint egy konstans faktorban különböznek. Azaz a sokasági sűrűségek, illetve a külső potenciálok halmaza közötti megfeleltetés kölcsönösen egyértelmű.*

A bizonyítás lényegében megegyezik az alapállapotú esetben megismertével, csak a vesszős és vesszőtlen tagok közötti egyenlőtlenségnél az általánosított Rayleigh—Ritz-eltvet kell alkalmazni. A második Hohenberg—Kohn-tétel kimondásához be kell vezetni a sokasági Hohenberg—Kohn funkcionált. Figyelembe véve a degenerációt, valamint az alapállapotú eset kapcsán említett V -reprezentabilitási problémát, a legáltalánosabb alak a Levy-féle korlátozott keresés szerint

$$F^{M,g}[\omega; n(\mathbf{r})] := \min_{D^{g,M}(\omega) \rightarrow n(\mathbf{r})} Tr \left(\hat{D}^{g,M}(\omega) (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) \right) .$$

Itt a sokasági sűrűségmátrixot az (4.4) képlethez hasonlóan állítjuk ellő egy tetszőleges ortonormált N -részcseke függvény rendszerből, valamint a $D^{g,M}(\omega) \rightarrow n(\mathbf{r})$ jelölés azt jelzi, hogy a minimum keresés során a sűrűségmátrixok mindig az $n(\mathbf{r})$ sokasági sűrűséget adják. Ezek után már definiálni lehet a sokasági energiafunkcionált

$$E^{M,g}[\omega; n(\mathbf{r})] \equiv E[\omega; n(\mathbf{r})] := F^{M,g}[\omega; n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad , \quad (4.8)$$

melyre igaz a következő tétel:

5. Tétel. *(Sokasági II. Hohenberg—Kohn) Rögzített M, g és ω mellett, tetszőleges ortonormált N -részcseke próba függvény rendszerből a (4.6) definícióval a sokasági*

sűrűségmátrixon keresztül előállított sűrűségek esetén a (4.8) képlettel definiált energia funkcionálnak a $V_{ext}(\mathbf{r})$ potenciálhoz tartozó, M db legmélyebb energiájú állapotból előállított sokasági sűrűségnél minimuma van, és ez a minimum megegyezik az ezen rendszerhez tartozó sokasági energiával.

Természetesen ahogy az alapállapotú esetben, itt is eddig a pontig semmiféle közelítés nem történt. Például első gerjesztés esetében, ha egzaktul ismerjük az alapállapotú energiát valamint sűrűséget, és számolni tudjuk a sokasági energiát, illetve sűrűséget, akkor meg tudjuk határozni a gerjesztési energiát és az első gerjesztett állapot sűrűségét. Kérdés, hogy miként lehet számolni ezeket a mennyiségeket. Gross, Oliviera és Kohn az alapállapotú esethez hasonlóan a kölcsönható részecskékből álló rendszert egy független részecske rendszerrel helyettesítette, melyben az elektronok a többi elektron és a magok által keltett effektív potenciáltérben mozognak. Ettől a nem-kölcsönható rendszertől megkövetelték, hogy a legmélyebb energiájú M állapotából (melyek egyetlen Slater determinánsból állnak) számolt sokasági sűrűség egyezzen meg a kölcsönható rendszer sokasági sűrűségével. Azaz lényegében egy Kohn—Sham képről van szó, melyhez definiálni kell még a nem-kölcsönható rendszer sokasági kinetikus energia funkcionálját, valamint a sokasági kicserélődési és korrelációs energiafunkcionált. A kölcsönhatásmentes rendszer kinetikus energiafunkcionálja

$$T_s^{M,g}[\omega; n(\mathbf{r})] \equiv T_s[\omega; n(\mathbf{r})] := \min_{D_s^{g,M}(\omega) \rightarrow n(\mathbf{r})} Tr \left(\widehat{D}_s^{g,M}(\omega) \widehat{T} \right) \quad ,$$

ahol az s index a kölcsönhatásmentes rendszert jelöli. Ezek után a kicserélődési és korrelációs energiafunkcionál definíciója

$$E_{xc}[\omega; n(\mathbf{r})] \equiv E_{xc}^{M,g}[\omega; n(\mathbf{r})] := F^{M,g}[\omega; n(\mathbf{r})] - T_s[\omega; n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad . \quad (4.9)$$

A sokasági II. Hohenberg—Kohn-tétel következtében - az alapállapotú esethez hasonlóan - az egyrészecske egyenleteket a nem-kölcsönható rendszer sokasági totális energiafunkcionáljának a sokasági sűrűség kis megváltozásával szembeni invarianciájából származtatható. Ezek segítségével levezethető, hogy a Kohn—Sham egyenletekben szereplő effektív potenciál alakja

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}[\omega; n(\mathbf{r})] \quad , \quad (4.10)$$

ahol a kicserélődési és korrelációs potenciál a kicserélődési és korrelációs energiafunkcionál sűrűség szerinti funkcionálderiváltja, azaz

$$v_{xc}[\omega; n(\mathbf{r})] := \frac{\delta E_{xc}[\omega; n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad . \quad (4.11)$$

A kicserélődési és korrelációs energia kifejezés, illetve az imént megadott potenciál definíciójának legfontosabb következménye, hogy mind a két mennyiség *explicite* függ az ω paramétertől, mely tulajdonságnak fontos következményei lesznek a gerjesztési energia számolásnál. A Kohn—Sham-kép keretében tehát meg kell oldani a

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\omega; n(\mathbf{r}))\right\}\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (j = 1, \dots, N + M - 1) \quad (4.12)$$

egyrészeske egyenleteket. A sokasági sűrűséget, valamint a sokasági totális energiát ezek segítségével a

$$n^\omega(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N-1} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 + \frac{1-\omega g}{M-g} \sum_{j=N}^{N-1+M-g} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 + \omega \sum_{j=N+M-g}^{N-1+M} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) = & \sum_{j=1}^{N-1} \varepsilon_j + \frac{1-\omega g}{M-g} \sum_{j=N}^{N-1+M-g} \varepsilon_j + \omega \sum_{j=N+M-g}^{N-1+M} \varepsilon_j - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \\ & - \int n(\mathbf{r}) v_{xc}(\omega; n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} + E_{xc}(\omega; n(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (4.14)$$

módon számolhatjuk. A Kohn—Sham egyenleteket az alapállapotú esettel teljesen hasonló gondolatmenettel lehet megkapni [36].

A gerjesztési energia számolására többféle lehetőség is van. Legegyszerűbb a direkt módszer, ahol az (4.7) képlet, valamint a totális energiák segítségével lehet meghatározni a gerjesztési energiát. Például nem-degenerált alapállapotú és első gerjesztett állapotú rendszer esetében

$$\varepsilon(\omega) = (1-\omega)E_1 + \omega E_2 \quad (0 < \omega \leq 1/2 \text{ a feltétel miatt})$$

↓

$$E_2 - E_1 = (\varepsilon(\omega) - E_1) / \omega \quad (4.15)$$

azaz az első gerjesztési energia meghatározásához két számolásra van szükség: egy alapállapotú valamint egy sokasági futtatásra. Könnyen levezethető, hogy két különböző paraméter értékre való számolás esetén (ω', ω) a gerjesztési energiát az $E_2 - E_1 = (\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\omega')) / (\omega - \omega')$ módon számolhatjuk. Véve az $\omega' \rightarrow \omega$ határátmenetet, a gerjesztési energiára a

$$E_2 - E_1 = \frac{d\varepsilon(\omega)}{d\omega} \quad (4.16)$$

kifejezést kapjuk. Általános, I -edik energiaállapot esetében, a (4.15) képlet megfelelőjét a (4.7) kifejezés multipllett energiás alakjából származtatható, valamint a (4.16) általánosítása

$$\tilde{E}_I - \tilde{E}_1 = \frac{1}{g} \frac{d\varepsilon^I(\omega)}{d\omega} + \sum_{i=1}^{I-1} \frac{1}{M_i} \frac{d\varepsilon^i(\omega)}{d\omega} \quad (4.17)$$

adja a gerjesztési energiát. A derivált kifejezhető az egyrészecske sajátértékekkel és a kicserélődési és korrelációs energia ω paraméter szerinti deriváltjával, nevezetesen

$$\frac{d\varepsilon^I(\omega)}{d\omega} = \sum_{j=N+M-g}^{N-1+M} \varepsilon_j - \frac{g}{M-g} \sum_{j=N}^{N-1+M-g} \varepsilon_j + \frac{\partial E_{xc}(\omega; n(\mathbf{r}))}{\partial \omega} . \quad (4.18)$$

A deriváltas kifejezés előnye a totális energia különbséggel szemben, hogy abszolút értékekben jóval kisebb mennyiségek szerepelnek benne, ráadásul a pályaeenergia értékek sokkal kevésbé érzékenyek az iterációs eljárásra. Explicite szerepel viszont benne a kicserélődési és korrelációs energiafunkcionál paraméter szerinti parciális deriváltja, aminek a konkrét alakjáról igen keveset tudunk. 1995-ben Levy származtatott az eddigiektől eltérő gerjesztési energia számolási módszert [71], mely a legfelső nem-nulla betöltésű Kohn—Sham-pályaeenergia illetve az ionizációs potenciál közötti - a pályeenergiák értelmezésénél már említett - kapcsolatot használja ki. A levezetés kulcslépése, hogy gerjesztett állapotú esetre használták azt az alapállapotra bizonyított tényt, hogy a sűrűség aszimptotikus lecsengése összefüggésbe hozható a kémiai potenciállal, ez pedig a legnagyobb nullától eltérő betöltési számú pályaeenergiával [50], [45]. Levezetve a sokasági formalizmus keretében a sűrűség aszimptotikus alakját, például az első gerjesztési energiát a

$$E_2 - E_1 = \varepsilon_{N+1}^\omega - \varepsilon_N^0 \quad (4.19)$$

módon lehet meghatározni. Itt ε_{N+1}^ω egy rögzített ω melletti sokasági számolás legnagyobb Kohn—Sham-pályaeenergia értéke, ε_N^0 pedig az alapállapotú számolásban betöltött legmagasabb egyrészecske sajátenergia érték. Előnye ennek a számolási módszernek, hogy két kis abszolút értékű mennyiség különbségeként határozza meg a gerjesztési energiát, szemben a totális energia számolási módszerrel, és nem szükséges hozzá a paraméter szerinti derivált, mint ahogy azt megköveteli a (4.17) formula. Mindazonáltal nyilvánvalóan következik a Kohn—Sham-képből, illetve a sokasági energia számolásból, hogy egyik eset sem tudja megkerülni a kicserélődési és korrelációs funkcionál problémáját. Nevezetesen, ennek a tagnak köszönhetően az energia kifejezésében (és így a funkcionál deriváltan keresztül a potenciál tagban is) explicite megjelenik az ω paramétertől való függés, mellyel kapcsolatban az alapállapotú eset természetesen semmiféle információval nem szolgál. Így a számolásokban használható kifejezés megadása mindenképp központi kutatási területe az elméletnek.

Természetesen történtek próbálkozások megfelelő funkcionál meghatározására, azonban ezek legtöbbje csak az ekvisokasági elméletre vonatkoztak. További tény, hogy gradiens korrekciót egyik esetben sem tartalmaztak, noha például az ω súlyparaméter változtatása épp leginkább a sűrűség gradiensét befolyásolja. A legelső, ekvisokasági állapotra vonatkozó, lokális típusú kicserélődést Stoddart és Davis [72] javasolta, a formula viszont csak nem-degenerált rendszer első gerjesztési energia számolására al-

kalmas az ekvisokasági esetben. Ezt követően Kohn adott egy eljárást, melyben a sokasági paraméter és a hőmérséklet közötti analógiát felhasználva, a DFT nem abszolút zéró hőmérsékletre vonatkozó, statisztikus fizikai formájának eredményeit felhasználva próbálta meg meghatározni a kérdéses energia tagot. Eljárását kvázi lokális közelítésnek (Quasi Local Approximation, QLA) nevezte [73], azonban nehézsége miatt a gyakorlatban való alkalmazhatósága igen korlátozott. Az $X\alpha$ potenciálok kapcsán említettem Nagy Á. eljárását [14], melyben az α paraméter értékét pályafüggő módon határozta meg. Nyilvánvalónak tűnt a sokasági DFT-re való alkalmazása ennek a módszernek, hiszen a sokasági Kohn—Sham-kép lényegében egy parciális betöltésű alapállapotú rendszernek felel meg. Noha az ω paramétertől való függést ez a módszer sem tudja explicit módon figyelembe venni, a pályabetöltésre való érzékenysége hasznos a gerjesztett állapotú számolásban. A nátrium és kálium atomok esetében végzett számolások azt mutatták, hogy még magasabb gerjesztett állapotok esetében is igen jó eredményt ad ez a közelítés. Számos vizsgálat tárgya egyébként az alapállapotú funkcionálokkal végzett gerjesztési számolás [74], [75], és bár sokszor igen jó közelítést adnak, általánosságban szükségesnek látszik a megváltoztatásuk. Továbbra is a lokális közelítés keretei között maradva, Nagy Á. a sokasági paraméter explicit függésének meghatározásához - a Schwarzs eljáráshoz hasonlóan - azt elemezte, hogy miként kéne változtatni ahhoz az α paramétert az $X\alpha$ potenciálban, hogy egzakt gerjesztési energiát kapjunk az ω értékek különböző választása esetén [76],[77]. Vizsgálatát első gerjesztési állapotokra elvégezve azt tapasztalta, hogy az $\alpha(\omega)$ függvény legtöbbször lineáris, illetve néhány esetben (pl.: F, Na, Cl) minimuma van. Ez utóbbi tulajdonság fontos következménye, hogy léteznek olyan ω_0 értékek ahol a (4.17)-s képletből eltűnik a kicserélődési és korrelációs energia paraméter szerinti parciális deriváltja, azaz a gerjesztési energiát pusztán a sokasági Kohn—Sham pályae energiák különbségeként lehet számolni.

Theophilou és munkatársai a von Barth és Hedin féle funkcionál [10] Hedin és Lundqvist által [28] paraméterezett alakjában az alapállapotú esettől eltérően értelmezték a spinpolarizációs paramétert, így az ekvisokasági elméletnek megfelelő kicserélődési és korrelációs kifejezéshez jutottak [70]. Ezzel a funkcionálalakkal - az eddigihez hasonlóan - a lokális közelítés keretein belül maradtak, azonban elméletük nagy hiányossága, hogy csak gömbszimmetrikus esetekre alkalmazható, azaz elsősorban atomokra, molekulákra kevésbé.

A probléma egy, az eddigiektől teljesen eltérő megközelítést tekintette Nagy Á. Az alapállapotú esetben is voltak próbálkozások pályafüggő potenciál alakok származtatására, melyek közül az egyik legismertebb a Krieger, Li és Iafrate által javasolt alak (KLI potenciál, [24]). Nagy Á. a sokasági DFT-re sikeresen terjesztette ki az optimalizált effektív potenciál (OEP) módszert [78], ahol a kicserélődési részt a KLI po-

tenciál adja, a korrelációt pedig például a szintén pályafüggő Colle—Salvetti-formula szolgáltathatja. Gidopoulos, Papaconstantinou és Gross hívta fel a figyelmet arra, hogy az OEP formalizmus kiterjesztése közben az eredetileg egzaktul önkölcsönhatás menetes elmélet a sokasági DFT keretében elveszti ezt a tulajdonságát, amit azonban egy további tag bevezetésével korrigálni lehet [79]. Noha a cikkben közölt eredmények az ekvisokasági esetre vonatkoztak, az OEP közelítésnek köszönhetően már az explicit paraméter függés is megjelenik a pályák betöltési számán keresztül.

Remélem a bevezető jól illusztrálta, hogy mekkora utat tett meg a DFT elmélet az eredeti Hohenberg—Kohn-elmülethez képest. Látható, hogy akár alap, akár gerjesztett állapotú esetben mennyire lényeges kérdés a kicserélődési és korrelációs tag vizsgálata. Több különböző elméleti megfontoláson alapuló közelítést dolgoztak ki, és hangsúlyoznám, hogy az itt ismertetett közelítéseken kívül még számos más eljárás létezik, melyeket terjedelmi okokból kellett kihagynom. Az elmélet eddigi legteljesebb összefoglalását két könyv [41], [45] adja, ezen kívül nagyon hasznos a NATO ASI sorozatának két DFT-vel foglalkozó kötete [46], [47], valamint a Physics Reports két átfogó cikke [80], [81].

III. rész

Saját eredmények

A dolgozatnak ebben a részében a sűrűségfucionál elmélettel összefüggő kutatásaim eredményeit fogom ismertetni. Az elméleti bevezetőhöz hasonlóan, ezen vizsgálatok eredményeit is két nagyobb egységre lehet bontani: egyrészt az alapállapotú rendszerek vizsgálatával kapcsolatos számolásokról [82], [83], [84], másrészt a gerjesztett állapotú elméletek közül a sokasági DFT-re vonatkozó kutatásokról [85], [86]. Konkrétan, az alapállapotú számolások esetében az Al kristályból kivágott, növekvő méretű klaszterek közepén elhelyezkedő alumínium atom 1s, 2s, 2p törzselektronjainak a környező atomok hatására bekövetkező ionizációs energia eltolódását vizsgálom, másrészt a nukleinsavak bázisainak ("nukleobázisok") két molekulájából felépülő dimer, illetve három molekulájából álló triplex rendszerét elemzem *ab initio* szinten. Az igen különböző alkalmazások közös kérdése, hogy mennyire érzékenyek az eredmények a különböző kicserélődési és korrelációs funkcionálokra, illetve hogyan viszonyulnak a sűrűségfucionál elmélet eredményei egy másik *ab initio* módszer, a Hartree—Fock számolások eredményeihez.

A DFT törzsnívó eltolódásra való alkalmazásával - a korábban is Szegeden végzett számolásoktól eltekintve [87], [88] - alig találkozunk a szakirodalomban, noha a számolási tapasztalatok azt mutatják, hogy igen jól használható a Hartree—Fock eljárás mellett. A dimer rendszerek esetében már nagyobb szakirodalma van a sűrűségfucionál elméleti számolásoknak [89], azonban a hipoxantin molekulával végzett vizsgálatok hiányoznak. Részben ezt a hiányt pótolják az általam végzett vizsgálatok, de fontos az a tény is, hogy a kötési energia sorrendre vonatkozóan kísérleti eredmények is rendelkezésre állnak, ami nagyon hasznos a modellrendszer érvényességének az ellenőrzésében. A triplex rendszerekre vonatkozóan nincsenek kísérleti eredmények, a vizsgálatok újdonsága azonban nem csak abban nyilvánul meg, hogy új anyagokra alkalmazom az elméletet, hanem tudomásom szerint *ab initio* szintű vizsgálatokat eddig még egyáltalán nem végeztek ilyen típusú rendszerekre. Ezért is fontos első lépésként a DFT és HF számolások összehasonlító vizsgálata.

Az utolsó fejezet fő témája a gerjesztett állapotú rendszerek kezelésére kifejlesztett sokasági DFT elméletben megjelenő kicserélődési és korrelációs funkcionálok vizsgálata. Ehhez az alapállapotú számolásokra kifejlesztett funkcionálokot terjesztem ki, az alakjukban szereplő konstans megváltoztatásával. Az új konstans meghatározását először kísérleti adatokhoz való rögzítés segítségével végezem el. Megvizsgálom, miként viselkednek az illesztés eredményei az alapállapotú gradieneses, illetve korrelációs korrekciókra, valamint az egyes energia tagok hogyan változnak az illesztés során. Az elméletben megjelenő különböző gerjesztési energia számolási módszereket is vizsgálom, majd ezek közül az egyik módszer alapját adó képlet néhány következményét fogom elemezni.

5. fejezet

Alapállapotú rendszerek vizsgálata

5.1. Alumínium törzsnívóinak eltolódása különböző méretű klaszterekben

A DFT elméletében a kicserélődési és korrelációs funkcionál megválasztása a számolásokban az egyik legfontosabb kérdés. Az elméleti áttekintésben remélem sikerült érzékeltetnem, hogy mennyire sokféle lehetőség kínálkozik, mindaddig nem említve, hogy a konkrét számolások során olyan technikai eredetű problémákat is figyelmet kell fordítani, mint az önkonzisztens eljárás konvergenciája, illetve a számolásokhoz szükséges futási időt. Például egy LDA közelítéshez képest a gradienses tagot tartalmazó funkcionál jelentősen megnövelheti a számítási időt, valamint a numerikus gradiens számolások ronthatják az önkonzisztens eljárás konvergenciáját.

Fémek elméleti vizsgálata kapcsán gyakran merül fel a kérdés, hogy mivel a kísérleti adatok legtöbbször a kristályra vonatkoznak, mekkora véges rendszeren végzett számolás segítségével lehet már jól közelíteni a kristálytulajdonságokat. További kérdés lehet, hogy a kristályrész méretének növelésével hogyan változik egy adott fizikai mennyiség az atomi értékről a kristálybeli értékre. Nyilvánvaló, hogy a számolásokban alkalmazott módszerek megválasztásának nagy jelentősége van ezeknél a problémáknál. Ebben a fejezetben az alumínium atom törzsnívó eltolódására vonatkozó eredményeimet [82] ismertetem. Azt vizsgáltam, miként változnak a törzselektronok ionizációs energiái a rendszer mérete, az alkalmazott kicserélődési és korrelációs funkcionál, a választott energiameghatározási módszer függvényében, illetve hogy miként viszonyulnak ezek az eredmények a Hartree-Fock (HF) eredményekhez. Ennek érdekében az Al atom 1s, 2s, 2p pályáinak (törzsnívóinak) eltolódását számoltam az előbb említett módszerek

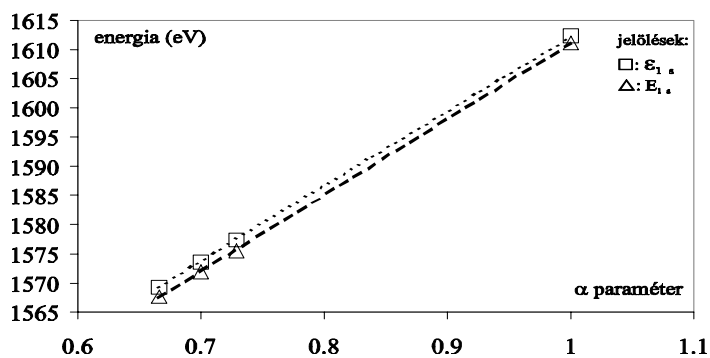
		X α potenciálok				kísérleti érték
		$\alpha_{Dirac}=1$	$\alpha_{GKS}=2/3$	$\alpha_{Slater emp.}=0.7$	$\alpha_{Sch}=0.72853$	
1s pályaeerg. (eV)	E_{1s}	1611.27	1567.62	1571.86	1575.50	1568 [90],[91]
	ε_{1s}	1612.48	1569.34	1573.66	1577.40	
2s pályaeerg. (eV)	E_{2s}	130.51	118.09	119.14	120.16	117.99 [?]
	ε_{2s}	131.34	119.58	120.73	121.71	
2p pályaeerg. (eV)	E_{2p}	93.64	81.34	82.38	83.33	72.84 [92]
	ε_{2p}	94.50	82.90	84.03	84.99	

5.1. táblázat. Alumínium atom 1s, 2s, 2p törzselektron ionizációs energiái eV-ban az X α potenciál Dirac [4], Gáspár—Kohn—Sham [5],[7], Slater-féle empirikus illetve Schwartz-féle [15] választása esetén. Az E_{1s} , E_{2s} , E_{2p} sorok a totális energiák különbségével, az ε_{1s} , ε_{2s} , ε_{2p} pedig a Slater-féle átmeneti állapot (1/2-es betöltés) módon számolt értékeket mutatják

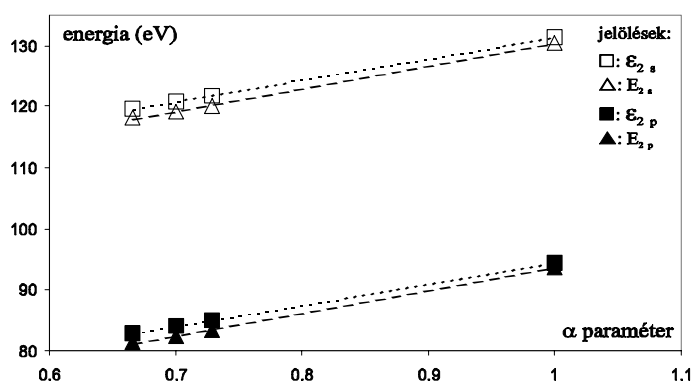
segítségével.

Egy atom törzsnívóit a maximális betöltöttségű héjakhoz tartozó pályák összessége alkotja, és az ezeket betöltő elektronokat nevezzük törzselektronoknak. Törzsnívó eltolódáson lényegében egy törzselektron atomi, illetve klaszterbeli ionizációs energiájának a különbségét értjük. Az elméleti összefoglalónak megfelelően kétféle módon is meghatároztam az ionizációs energiákat: totális energia különbségekkel ((2.14) képlet), illetve a Slater-féle átmeneti állapot segítségével ((2.16) képlet). A 5.1. táblázat az X α -potenciál különböző elméleti α értékekkel számolt alumínium atom törzselektron ionizációs energiáit tartalmazza. Látható, hogy a 0.7 körüli α értékek közelebb vannak a kísérleti energiákhoz, mint a Dirac-féle $\alpha = 1$. Az 5.1. és 5.2. ábrák jól szemléltetik, hogy az ionizációs energiák lényegében lineárisan változnak az α értékével, ami megfelel a Hellmann-Feynman-tételnek. Megfigyelhető továbbá az is, hogy a feles betöltéssel számolt esetben 1-2 eV-tal mindig magasabb ionizációs energiát kaptunk. A 5.2. táblázat gradienses (Langreth—Mehl (LM), Perdew—Wang (PW)) csak kicserélődési tagot tartalmazó, valamint korrelálatlan lokális (X α Schwartz paraméterrel) és korrelációs, lokális közelítésű (Gunnarsson—Lundquist (GL)) számolások eredményeit tartalmazza. Hasonlításként az utolsó oszlopban a Hartree—Fock (HF, 6-311G*) számolások eredményeit is bemutatom, ahol az ionizációs energiákat a Koopmans-tétel segítségével határoztam meg. Itt is megfigyelhető ugyanaz a néhány elektronvoltos eltérés a kétféle számolás között, mint az X α potenciálok esetében. Látható továbbá, hogy a gradienses potenciálok a külső héjon (2s, 2p) pontosabb eredményt adnak, mint a belsónél (1s).

Fémek esetében klaszteren a kristályrácsból kivágott, pár atomból álló csoportot értünk. Alumíniumnál lapcentrált köbös (fcc) kristály esetében a középső atomot 12



5.1. ábra. Al atom 1s ionizációs energia (eV-ban) függése az α értékétől, totális energiakülönbséggel E_{1s} illetve Slater-féle átmeneti állapottal ϵ_{1s} való számolás mellett.



5.2. ábra. Al atom 2s, 2p ionizációs energia (eV-ban) függése az α értékétől, totális energiakülönbséggel (E_{2s} , E_{2p}) illetve Slater-féle átmeneti állapottal (ϵ_{1s} , ϵ_{2p}) való számolás mellett.

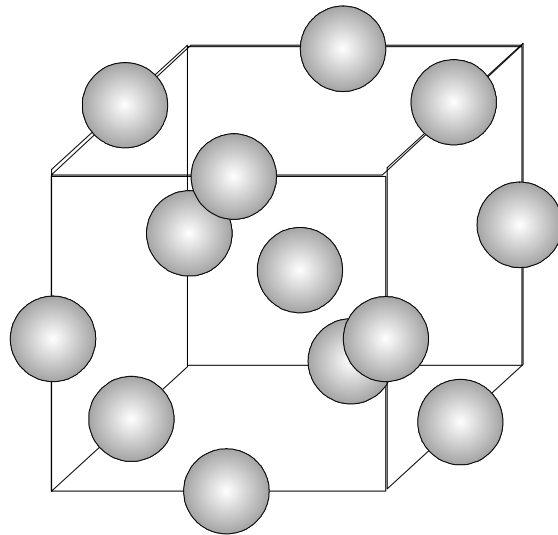
		$X\alpha$	G.-L.	L.-M.	P.-W.	H.-F.	kís. érték
1s pályaeerg. (eV)	E_{1s}	1575.50	1569.80	1573.62	1578.21	1591.90	1568
	$ \varepsilon_{1s} $	1577.40	1571.56	1575.75	1580.15		[90],[91]
2s pályaeerg. (eV)	E_{2s}	120.16	119.63	118.85	119.10	133.55	117.99
	$ \varepsilon_{2s} $	121.71	121.09	120.57	120.50		[92]
2p pályaeerg. (eV)	E_{2p}	83.33	83.12	81.26	81.65	87.70	72.84
	$ \varepsilon_{2p} $	84.99	84.42	83.20	83.16		[92]

5.2. táblázat. Alumínium atom 1s, 2s, 2p törzselektronjainak ionizációs energiái (eV-ban) $X\alpha_{Schw}$, Gunnarsson-Lundquist, Langreth-Mehl, Perdew-Wang potenciálok esetén, valamint Hartree-Fock számolásnál 6-311G* bázisválasztással. Az E_{1s} , E_{2s} , E_{2p} sorok a totális energiák különbségével, az ε_{1s} , ε_{2s} , ε_{2p} pedig a Slater-féle átmeneti állapot (1/2-es betöltés) módon számolt értékeket mutatják. A Hartree-Fock esetben a Koopmans-tételt alkalmaztam az ionizációs energia meghatározására.

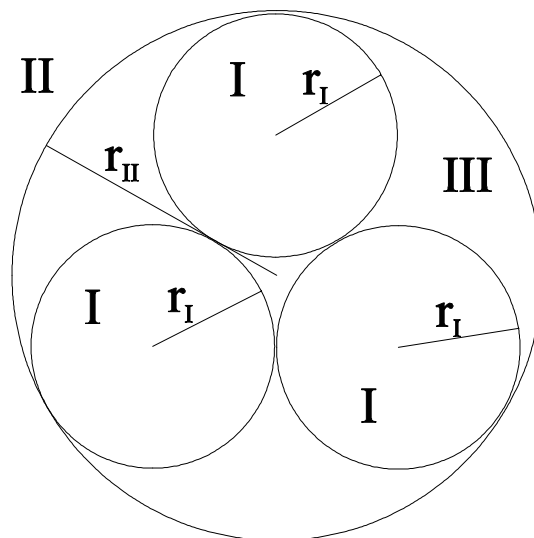
első szomszéd ($AlAl_{12}$) veszi körül, és ezek együtt alkotják az Al_{13} klasztert. A kristály elrendezését a 5.3. ábra mutatja. A kérdés az, miként befolyásolja a klaszter közép-pontjában elhelyezkedő Al atom törzsnívóit a környezetében levő többi Al atom. A számításokat többféleképpen is elvégeztem, nevezetesen a sűrűségfüggvény elmélet keretében különböző funkcionált alkalmaztam: az $X\alpha$ alakot a Schwartz paraméterrel, a Gunnarsson-Lundqvist és végül a Perdew-Wang potenciált. Kisebb molekulákra (SF_6 , H_2O) sikeres teszt számításokat végeztem a Langreth—Mehl funkcionállal is, azonban az alumínium klaszter esetében konvergencia gondok léptek fel használatakor, így értékelhető eredményt nem kaptam a törzsnívó eltolódásra. Kontrol számolásként Hartree-Fock módszerrel a Koopmans-tétel segítségével kapott ionizációs energiákból is meghatároztam az eltolódást. A Hartree—Fock számításokat minden esetben a Gaussian98 [93] programcsomaggal végeztem. A DFT-s számításokhoz a Szegeden továbbfejlesztett ún. többszörös $X\alpha$ módszert alkalmazó programcsomagba [87], [94] építettem bele az új funkcionálok, és ezzel végeztem a számításokat. A többszörös $X\alpha$ módszer alapját a 70-es években kifejlesztett Green-függvényes vagy másképp KKR (Korringa, Kohn, Rostocker) módszer adja [95], [96]. Az eljárás lényege, hogy a molekula potenciálját három tartományra bontjuk fel az ún. *muffin tin* közelítés segítségével (5.4. ábra):

- I Az atomokat körülvevő gömbszimmetrikus tartományra.
- II Az atomi gömböket magába foglaló, szintén gömbszimmetrikus külső tartományra.
- III Az atomi gömbök közötti konstans potenciálú térrészre.

Az $X\alpha$ funkcionál esetén mindegyik tartományon az $\alpha_{Schwartz} = 0.72853$ értéket használtam. Különböző atomokat tartalmazó molekulák esetén az egyes atomok $\alpha_{Schwartz}$



5.3. ábra. Lapcentrálalt köbös (*fcc*) elrendezésű Al_{13} klaszter geometriája.



5.4. ábra. A *muffin tin* közelítés sematikus ábrája. r_I az atomi, r_{II} a külső gömb sugarát jelöli. III-mal a konstans potenciálú atomközi tartományt jelöltem.

értékének a súlyozott átlagát használjuk az atomközi térrészre, illetve a külső térrészre. A 7.64 Bohr nagyságú rácsállandó alapján az alumínium atomokra az atomi gömbök sugarának 2.7011 Bohr-t kaptam, az első szomszédokat magába foglaló, 13 atomból álló klaszter külső sugara pedig 8.1034 Bohr. Az $\text{AlAl}_{13}\text{Al}_6$ klaszter számolásakor átfedő atomi gömböket alkalmaztam (15%-os átfedettséget tekintve), mellyel a felmerülő konvergencia gondokon lehetett segíteni. Önkonzisztencia határnak a totális potenciál 10^{-5} -es relatív változásnál kisebb eltérést tekintettem. A számolások során - a nagyobb klaszter esetében - átfedő atomi gömbök használata volt szükséges az eredeti *muffin tin* eljárás egymást érintő atomi gömbtartományaihoz képest. Megjegyzem, hogy az atomi tartományba eső elektronszámra, illetve a viriál tételre alapozva Norman [97] tett javaslatot az átfedés optimális mértékére. A 10^{-5} -es konvergencia kritérium 1-2 eV-os bizonytalanságot jelentett a totális energiában, ezért volt fontos az ionizációs energia Slater-féle feles betöltésű számolása is. A számolások szempontjából fontos tapasztalat, hogy az ionizációs energia értékek jóval kevésbé fluktuáltak a Slater esetben a totális energiához képest. A törzsnívók ionizációs energia eltolódását ennek megfelelően a következőképp lehet számolni: Egyrészt a totális energiakülönbségek segítségével számolt elektron ionizációs energiák különbségeként

$$\Delta = E_c^{atom} - E_c^{cluster} \quad (5.1)$$

(Δ SCF eljárás [98],[99]), másrészt a Slater-féle átmeneti állapot számolásokból kapott ionizációs energiák különbségeként

$$\delta = \left| \varepsilon_c^{atom} \right| - \left| \varepsilon_c^{klaszter} \right| \quad (5.2)$$

A 5.3. táblázatban az AlAl_{12} klaszter középső atomjának 1s, 2s, 2p törzsnívók ionizációs energiáira végzett számolások eredményét foglalom össze. Mivel kísérleti adat nem állt rendelkezésemre, kontrollszámításként HF számolásokból Koopmans tétellel meghatározott adatokat adok meg. Fontosnak tartom itt megjegyezni, hogy a DFT módszer szofisztikáltabb a HF eredményekhez képest abban az értelemben, hogy a DFT esetében a rendszer relaxációja valamennyire figyelembe van véve, míg a HF számolásokban nem.

Látható, hogy a nívók különböző módszerekkel számolt energia értékei hasonlóan viszonyulnak egymáshoz, mint az atomi esetben. A legnagyobb ionizációs energiát minden esetben a HF módszer adta. Lényegesebb eltérés a különböző alkalmazott funkcionálok esetében főként az 1s atomi nívóhoz tartozó elektronnál tapasztaltam. A 2s, 2p pályák esetében sem az atomi esetben, sem a klaszternél nem befolyásolta lényegesen a gradienses korrekció, illetve a korreláció az eredményeket. Lényegesebbnek tűnik ezeknek a tagoknak a hatása az alkalmazott ionizációs energia számításai

pálya		$X\alpha_{schwartz}$	G.-L.	P.-W.	HF/6-31G*
1s	E_{1s}	1572.00	1566.78	1575.01	1589.91
	$ \varepsilon_{1s} $	1570.86	1566.57	1575.28	
2s	E_{2s}	118.17	117.67	117.01	132.13
	$ \varepsilon_{2s} $	116.60	117.27	117.01	
2p	E_{2p}	81.34	80.94	79.66	86.23
	$ \varepsilon_{2p} $	79.77	80.49	79.53	

5.3. táblázat. Al_{13} klaszter centrális atomjának 1s, 2s, 2p törzsnívók ionizációs energiái (eV-ban) különböző funkciókkal, valamint HF módszerrel számolva. E-vel jelöltem a totális energiák különbségével végzett számolásokat és ε -nal a Slater-féle törtbetöltés eredményeit. A HF esetben a Koopmans-tételt alkalmaztam a pályaionizációs energiák meghatározásához.

módszerek tekintetében. Azt tapasztaltam, hogy míg az atomi esetben a Slater-féle átmeneti állapotú számolások következetesen 1-2 eV-tal nagyobb ionizációs energiát jósoltak a totális energia különbséggel kapott eredményekhez képest, addig a klaszter számolásokban épp az ellenkező eset fordult elő: mindig kisebb ionizációs energiát kaptam a Slater-féle törtbetöltésű számolással. Az atomi eset tekintetében ez azért meglepő, mert így a kísérleti értékekhez viszonyítva a Slater-féle módszer adja a rosszabb eredményeket, pedig elvárásaink alapján inkább a totális energia különbségével számolt eredmények kéne a pontatlanabbnak lennie. A 5.4. táblázatban az $AlAl_{12}$ klaszter centrális atomjának különböző elméleti módszerekkel meghatározott, szabad atom törzsnívóira vonatkozó eltolódását foglalom össze. A táblázatból

pálya		$X\alpha_{schwartz}$	G.-L.	P.-W.	HF/6-31G*	kísérlet
1s	E_{1s}	3.50	3.02	3.20	1.99	6.15 [100]
	$ \varepsilon_{1s} $	6.54	4.99	4.87		6.30 [101]
2s	E_{2s}	1.99	1.96	2.09	1.42	5.71 [101]
	$ \varepsilon_{2s} $	5.11	3.82	3.49		
2p	E_{2p}	1.99	2.18	1.99	1.47	5.80 [100]
	$ \varepsilon_{2p} $	5.22	3.93	3.63		5.74 [101]

5.4. táblázat. Al_{13} klaszter centrális atomjának 1s, 2s, 2p törzsnívóinak eltolódása (eV-ban) a szabad atomra vonatkozóan, különböző funkciókkal, valamint HF módszerrel számolva. Az E-vel jelölt sorok jelentik a Δ SCF, az ε -nal jelöltek pedig a Slater-féle törtbetöltésű számolás eredményét. A HF esetben a Koopmans-tételt alkalmaztam, a kísérleti eredmények pedig az Al atom/fém eltolódást jelentik.

az látszik, hogy a Schwartz-értékkel alkalmazott $X\alpha$ potenciál a Slater-féle átmeneti állapottal számolva meglepően közeli eredményt ad a kísérleti értékhez. A Δ SCF számolások eredményei minden esetben lényegesen kisebb eltolódást mutattak. A

	$X\alpha$		HF	
	$ \varepsilon_{Slater} $	δ	$ \varepsilon_{Koopmans} $	$\Delta \varepsilon_{Koopmans} $
1s	1573.24	4.16	1591.88	0.02
2s	119.15	2.56	133.61	-0.06
2p	82.29	2.70	87.89	-0.19

5.5. táblázat. $AlAl_{12}Al_6$ centrális atomjának 1s, 2s, 2p törzselektronjainak ionizációs energiái (eV-ban) $X\alpha_{Schw}$ és HF módszerrel számolva. A Hartree-Fock számolásnál 6-311G* bázist használtam. Az ionizációs energiákat a DFT-s eljárásnál a Slater-féle átmeneti állapot segítségével határoztam meg, míg a HF esetében a Koopmans-tétellel.

funkcionál választásra kevésbé voltak érzékenyek az eredmények, és a HF módszer eredményei mindig szignifikánsan kisebbek voltak. Ez következménye lehet annak, hogy a Koopmans-szintű számolások relaxációs hatást nem vesznek figyelembe, míg a DFT-s módszerek igen. A kísérleti eredményekből az is látszik, hogy a 2p pálya eltolódása kicsivel nagyobb a 2s-hez képest. Ezt a tapasztalatot a HF módszernél és az átmeneti állapoti számolásoknál minden funkcionál esetében visszakaptam. A P.-W. valamint az $X\alpha$ funkcionállal végzett Δ SCF számolásnál azonban megváltozott sorrendet tapasztaltam. Végezetül a 5.5. táblázatban az $AlAl_{12}Al_6$ klaszter centrális atomjának törzsnívó ionizációs energiái, illetve a szabad atomra vonatkoztatott eltolódása található. A számolásokban $X\alpha$ potenciált alkalmaztam és a Slater-módszerrel számoltam az ionizációs energiákat, valamint referencia számolásként a HF módszerrel is meghatároztam az eltolódást. Az eredmény első ránézésre meglepő. Mindegyik esetben az $AlAl_{12}$ klaszterbeli eredményhez képest csökkent az eltolódás, azaz a törzsnívó eltolódás nem monoton függvénye a klaszter méretének. A jelenséget fizikailag a környezet árnyékolási hatásának a megváltozásával lehet értelmezni. Nevezetesen, az $AlAl_{12}$ klaszter esetében a környező atomok árnyékolják a centrális atom atommagjának a hatását, ezért a törzsnívót alkotó elektronok pályája kissé magasabb energiájú lesz. Az újabb 6 atom ezt az árnyékolási hatást csökkenti, ezért toldhatnak el kevésbé a centrális atom törzsnívói az $AlAl_{12}Al_6$ klaszternél. Jól egyezik ezzel a képpel a HF számolásoknál végzett töltésanalízis.

Számos módszer létezik a molekulákban elhelyezkedő atomok töltésviszonyainak a meghatározására, melyek közül a potenciál illesztéses eljárást [102] használtam. Ennek lényege, hogy a molekulában szereplő atomokat az atommagok helyére tett ponttöltésekkel helyettesítik úgy, hogy minél pontosabban visszkapják a molekula potenciálterét. A vizsgálatok azt mutatták, hogy mindkét klaszternél a centrális atom össztöltése -1 körüli (elektrontöltés egységben), az első szomszédokat tartalmazó Al_{12} héjon levő atomok viszont pozitív töltésűek (0.1 körüli a kisebbik klaszternél és 0.05 körüliek a nagyobbbanál), míg a második héjon elhelyezkedő atomok újra negatív

össztöltésűek voltak, mégpedig -0.05 körüli értékkel. Ez valóban azt mutatja, hogy az első héj hatását a második csökkenti. Sajnos a többi funkcionál esetében konvergencia gondok léptek fel, így ezekre vonatkozóan nincsenek eredményeim.

Összegzésül megállapítható, hogy sikeresen alkalmaztam a DFT elméletét Al klaszterek törzsnívó eltolódásának meghatározására, valamint az AlAl_{12} klaszter esetében különböző kicserélődési potenciálokra ($X\alpha_{Schwartz}$, G.-L. és P.-W.) is meghatároztam az eltolódását. A törzsnívó ionizációs energiáknál jelentősebb különbség mutatkozott a különböző potenciálok használata között (itt is elsősorban az 1s nívó kapcsán), azonban a nívóeltolódásnál az alkalmazott ionizációs energia számolási módszer (totális energiák különbsége, vagy Slater-féle átmeneti állapot) eredményezett nagyobb eltérést az eredményekben. A HF számolások azt mutatták, hogy a Koopmans-tétellel kapott eredmények elmaradnak a DFT-s számolásokhoz képest, ráadásul a *muffin-tin* típusú DFT számolás sokkal kisebb gépi erőforrást igényel (futás idő és memória tekintetében egyaránt) a Gauss-bázisos HF módszerhez viszonyítva. A klaszter méretének a növelésével mind az $X\alpha$, mind a HF számolások konklúziója az volt, hogy az eltolódás nem monoton függvénye a méretnövekedésnek.

5.2. Hidrogénhidrkötést tartalmazó rendszerek vizsgálata

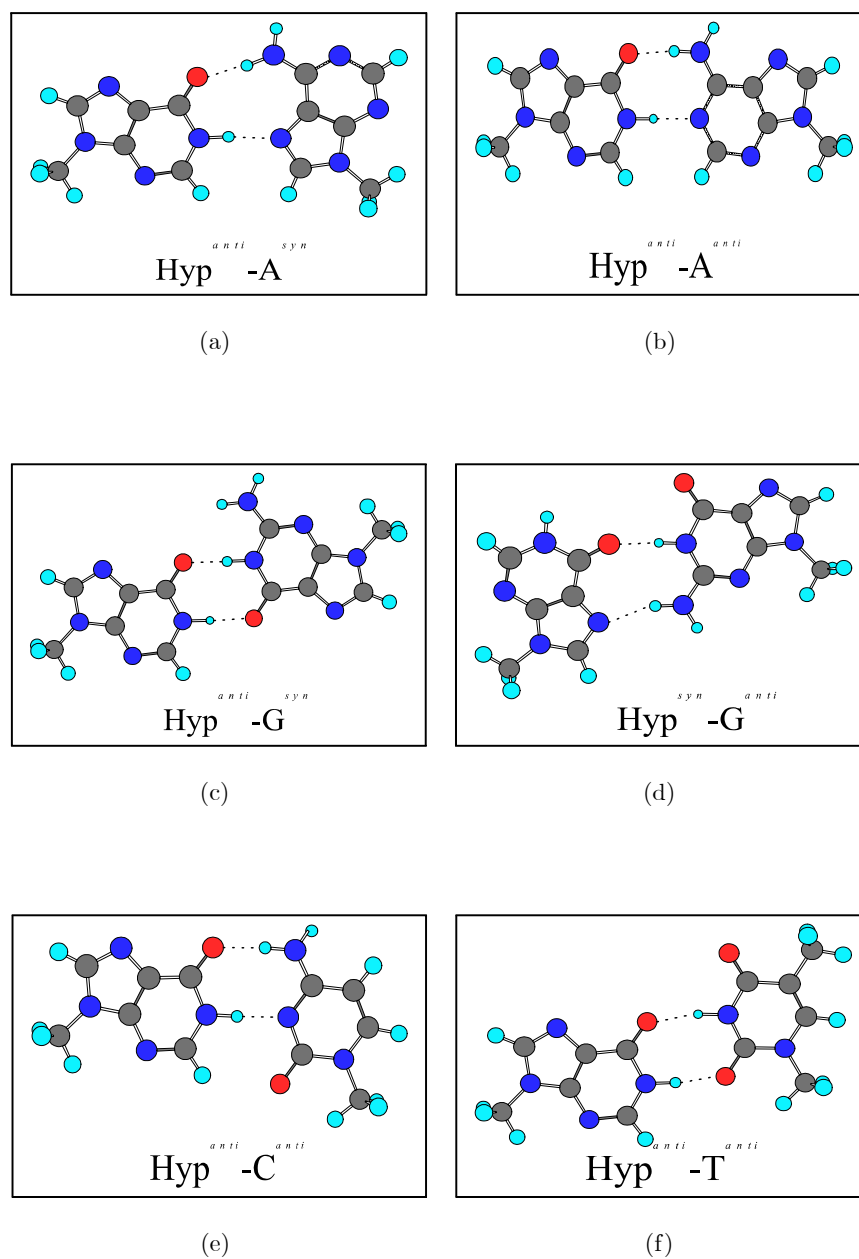
A rendkívül dinamikus fejlődő számítástechnikának köszönhetően az utóbbi években egyre nagyobb, akár biológiailag is érdekes rendszerek vizsgálata vált lehetővé. Ezeknél a rendszereknél a molekulaképződés mellett alapvető kérdés a különböző molekulák közötti kölcsönhatások vizsgálata, mely leginkább felelős a nagyobb szerkezeti struktúrák (pl. fehérjeszerkezet, DNS szerkezet, stb) kialakulásáért. Ez az ún. másodrendű struktúra elsősorban a heteroatomokhoz (O, N) kapcsolódó hidrogén, illetve a másik molekula heteroatomja közötti kölcsönhatás, az ún. hidrogénhid eredményeként alakul ki. Vannak további (például a molekula polarizáltságából következő) kölcsönhatások is, ám a tapasztalat szerint a stabil másodrendű struktúráért elsősorban a hidrogénhid a felelős. Szép példája ennek a DNS lánc kettős spirálja, mely a két cukorfoszfát vázról lenyúló bázisok ("nukleobázisok") között fellépő hidrogénhid eredményeként áll elő. Egyelőre még a mai számítógépes kapacitások mellett sem lehetséges hosszabb DNS lánc kizárólag kvantumozott szintű vizsgálata, ám egyszerűsített modellrendszerek segítségével számos kérdés tárgyalható a kvantummechanika segítségével. Éppen ezért igen nagy jelentősége van az atom- és molekulafizikában kifejlesztett módszerek alkalmazásának ezekben az esetekben. További kérdés, hogy a másodrendű struktúrák tanulmányozása mennyire függ a választott vizsgálati módszertől. Vizsgálataim során különböző anyagok természetes nukleobázisokkal (citozin, timin, guanin, adenin) való kölcsönhatását tanulmányoztam. Mindegyik esetben a lehető legegyszerűbb modellrendszert vettem, nevezetesen a DNS-nek csak a nukleobázis részét tartottam meg, és arra kerestem a választ, hogy kialakulhat-e stabil konformáció ezekben az esetekben. Megvizsgáltam, mennyire függ a számolás eredménye az alkalmazott módszertől (DFT, HF), a korreláció figyelembevételétől (Becke, B3LYP), illetve a számításokhoz választott Gauss-bázis nagyságától. További kérdés volt, hogy a mesterséges anyagok mennyire erős kölcsönhatást alakítanak ki a természetben előforduló DNS bázisokkal, milyen kötési sorrendet lehet felállítani az egyes rendszerek között. Két fő modellrendszerem volt: az elsőben hipoxantin molekula adeninnel, timinnel, citozinnal és guaninnal alkotott bázispár rendszerét vizsgáltam [83], a második esetben pedig heterociklusos vegyületek és bázispárok által alkotott triplex rendszerekre végeztem számításokat [84].

5.2.1. Hipoxantin (Hyp) és DNS nukleobázisok által alkotott párok vizsgálata

A Hyp, mint az inozin nukleobázisa igen intenzíven kutatott vegyület az utóbbi évtizedben. Ennek oka az, hogy ellentétben a korábbi felfogással - mely szerint természetes

úton nincs jelen az élő szervezetben az inozin molekula - bizonyos anyagok jelenléte valószínűsítette az inozin meglétét a mRNS-ben (ld pl.: [103], [104]). A természetes nukleobázispárok elméleti szintű vizsgálatát már a 80-as években megkezdték, a 90-es évek végére pedig jelentős számolási eredmény állt a kutatók rendelkezésére. Az inozinról alkotott korábbi vélemény miatt a hipoxantinra vonatkozóan nem végeztek kimerítő elméleti vizsgálatokat. A számítógépes szimuláció legfőbb kérdése így az volt, hogy ha a Hyp jelen van a szervezetben (elsősorban a mRNS építőköveként), akkor mennyire erősen hat kölcsön az egyes nukleobázisokkal, milyen kötési preferencia sorrendet lehet felállítani az egyes természetes nukleobázisokkal való kölcsönhatását tekintve. A 5.5. ábrán a vizsgált modellrendszereket mutatom be, nevezetesen a Hyp molekula adeninnal (A), citozinnal (C), timinnel (T) és guaninnal (G) alkotott nukleobázis párrendszerét.

A cukorfoszfatláncához való kapcsolódási pontot CH_3 csoporttal zártam le minden esetben, a timin esetében pedig a hármas számú nitrogén atomhoz kapcsolódó metil csoport a kapcsolódási pont. Attól függően, hogy a kettős gyűrűből felépülő nukleobázisoknak (purin váz) mely része vesz részt a kölcsönhatásban, meg lehet különböztetni egy *syn*, illetve egy *anti* térállást. Az ábrán a jobb felső sarokban levő indexszel jelöltem, hogy melyik típusról van szó az adott esetben. A kémiai, biológiai szakirodalomban ezen alapulva szokás beszélni Watson—Crick (W-C), illetve Hoogsteen típusú hidrogénkötésről. Az 5.5. ábrán a W-C-nek a (b), (c) jelűek felelnek meg, míg az (a), (d) jelűek pedig a Hoogsteen-nak. A számítási módszerek kiválasztásában a következő szempontok játszottak szerepet: 1, Vizsgálni szerettem volna a számításokban alkalmazott bázisfüggvény választásának, elsősorban a polarizációs függvények hatását az eredményekre. 2, Össze akartam vetni a Hartree-Fock, illetve a DFT-s számolások eredményeit. 3, Legalább egy esetben látni kívántam a korreláció figyelembevételének a hatását. Ezeknek megfelelően (valamint figyelembe véve a rendelkezésre álló számítógépes kapacitást) három módszert választottam ki: Hartree-Fock, DFT Becke kicserélődéssel valamint DFT B3LYP kicserélődési és korrelációs potenciállal. Bázisnak először 6-311G Gauss-bázist választottam, majd ugyanezt a bázist polarizációs függvényekkel egészítettem ki (6-311G**). (A bázis nevében szereplő számok azt jelentik, hogy a törzselektronok hullámfüggvénye 6 Gauss-függvény lineárkombinációjaként áll elő, a vegyérték elektronoknál pedig az s típusú pályák 3 Gauss-függvény kontrakciójaként állnak elő, a p és d pályák pedig 1-1, a pályának megfelelő szorzófaktorral ellátott Gauss-függvényből áll. A polarizációs függvények további d pályás típusú Gauss-függvényt jelentenek az első és második sor atomjai esetében, illetve a második csillaggal további p típusú polarizációs függvényt alkalmazunk a hidrogén atomokra.) A 5.5. ábrán feltüntetett 6 bázispárra vonatkozó, a különböző módszerek segítségével meghatározott optimalizált geometriák hidrogénhíd-kötéstávolságait a 5.6.



5.5. ábra. Hipoxantin és természetes DNS nukleobázisok (A,G,C,T) közötti hidrogénhídkötés geometriája. Az optimalizált kötéshosszértékeket a 5.6. táblázat tartalmazza.

táblázatban foglalom össze.

Hidrogénhíd	UHF	UHF**	Becke	Becke**	B3LYP	B3LYP**
(Hyp)O ⁶ -HN ¹ (T)	1.885	1.995	2.023	2.111	1.789	1.843
(Hyp)N ¹ H-O ² (T)	1.821	1.923	1.944	2.025	1.746	1.805
(Hyp)O ⁶ -HN ¹ (G)	1.772	1.864	1.959	1.959	1.700	1.745
(Hyp)N ¹ H-O ⁶ (G)	1.798	1.895	1.962	1.962	1.706	1.751
(Hyp)O ⁶ -HN ⁶ (C)	1.898	1.993	1.967	2.04	1.782	1.835
(Hyp)N ¹ H-N ¹ (C)	1.855	1.951	1.952	2.031	1.746	1.816
(Hyp)O ⁶ -HN ⁶ (A)	1.912	1.995	1.982	2.052	1.797	1.844
(Hyp)N ¹ H-N ¹ (A)	1.962	2.067	2.033	2.121	1.814	1.894
(Hyp)O ⁶ -HN ⁶ (A)	1.908	2.000	1.987	2.064	1.800	1.857
(Hyp)N ¹ H-N ⁷ (A)	1.984	2.080	2.042	2.129	1.834	1.909
(Hyp)O ⁶ -HN ¹ (G)	-	-	2.157	2.255	1.891	1.952
(Hyp)N ⁷ -HN ² (G)	-	-	2.408	2.459	2.141	2.186

5.6. táblázat. A hidrogénhidak hossza (Å-ben) különböző elméleti módszerekkel (Hartree-Fock; DFT Becke és B3LYP kicserélődési, illetve kicserélődési és korrelációs funkcionállal) optimalizálva a hipoxantinnak természetes nukleobázisokkal (adenin, guanin, citozin és timin) kialakított dimereiben. A csillag azt jelöli, hogy abban az esetben polarizációs bázisfüggvényeket is használtam. Az alap számolási gauss bázisfüggvény halmaz minden esetben 6-31G volt.

Látható, hogy minden esetben az értékek a szakirodalomnak megfelelő 1.7-2.5Å tartományba esnek. A guanin esetében a Hoogsteen típusú hidrogénhidkötésnél (5.5.(d) ábra) bármilyen Gauss-bázist választottam is, a geometriát a HF módszerrel nem sikerült optimalizálni. Ugyanebben az esetben a DFT-s módszerek találtak stabil konformációt, a HF pedig még akkor sem, ha a DFT által megtalált optimumból indítottam a számításokat. A 5.6. táblázatból látszik, hogy a sűrűségfunkcionál elméleti módszerek mindegyike ennek (Hip^{syn}-G^{anti}) valamint a timint (Hip^{anti}-T^{anti}) tartalmazó rendszernek jósolta a leghosszabb kötéstávolságokat. Ennek egyenes következményeként itt kaptuk a leggyengébb kötési energiákat. A 5.6. táblázatból egyértelműen látszik az is, hogy bármely módszert vagy Gauss-bázist alkalmazva a hipoxantinnak a guaninnal alkotott W-C típusú kötést tartalmazó elrendezéséhez (5.5.(c) ábra) tartozik a legrövidebb kötéstávolság, és így a legerősebb kötési energia. A 5.7. táblázat a dimerek különböző módszerekkel számolt kötési energia értékeit nagyság szerint sorba rendezve mutatja be.

A kötési energiát a

$$E^{köt} = E_{pár}^{tot.} - (E_{Hip}^{tot.} + E_{nukleobázis}^{tot.}) \quad (5.3)$$

képlet alapján határoztam meg, és a számolásánál figyelembe vettem a bázis szuper-

Hartree-Fock		DFT with Becke		B3LYP	
6-311	6-311**	6-311	6-311**	6-311	6-311**
$G_{-26.09}^{syn}$	$G_{-20.32}^{syn}$	$G_{-16.36}^{syn}$	$G_{-12.70}^{syn}$	$G_{-27.29}^{syn}$	$G_{-23.00}^{syn}$
$C_{-23.95}^{anti}$	$C_{-18.64}^{anti}$	$C_{-15.19}^{anti}$	$C_{-11.92}^{anti}$	$C_{-25.70}^{anti}$	$C_{-21.02}^{anti}$
$T_{-15.12}^{anti}$	$A_{-11.79}^{anti}$	$A_{-10.48}^{anti}$	$A_{-8.17}^{anti}$	$A_{-18.63}^{anti}$	$A_{-15.29}^{anti}$
$A_{-14.86}^{anti}$	$T_{-11.12}^{syn}$	$A_{-10.16}^{syn}$	$A_{-7.75}^{syn}$	$A_{-17.95}^{syn}$	$A_{-14.49}^{syn}$
$A_{-14.14}^{syn}$	$A_{-11.02}^{syn}$	$G_{-8.04}^{anti}$	$G_{-6.32}^{anti}$	$T_{-16.38}^{anti}$	$T_{-13.21}^{anti}$
-	-	$T_{-8.02}^{anti}$	$T_{-5.99}^{anti}$	$G_{-14.42}^{anti}$	$G_{-11.61}^{anti}$

5.7. táblázat. Különböző nukleobázisok és hipoxantin kötéseenergia szerinti sorrendje HF, Becke és B3LYP módszerek esetében, polarizációs bázist tartalmazó (**) illetve nem tartalmazó számolásokban. A vizsgált rendszerek geometriai elrendezését a (5.5) ábra mutatja. A nukleobázisok jobb alsó sarkában a kötési energia értéke található (kJ/mol).

pozíciós hibát (Basis Set Superposition Error, BSSE) [105]. Ez a hiba abból ered, hogy a nukleobázispárra, illetve az egyes összetevőkre vonatkozóan végzett számításoknál összességében eltérő számú Gauss-bázisfüggvényt használ alapértelmezésben a program. Ezeknél a - valamilyen bázisfüggvény kifejtésen alapuló - programoknál ugyanis a választott bázisfüggvény halmazból (pl: 6-311G, polarizációs függvények) adódó teljes bázisfüggvényszámot az atomok száma határozza meg. Ez viszont azt jelenti, hogy a nukleobázispárra, illetve az egyes összetevőkre végzett számítások két különböző altéren történnek. Ekkor azonban a 5.3. képlettel számolt különbség nem csak a "kötött" - "nem kötött" rendszer közötti energiakülönbségből származhat, hanem abból is, hogy különböző altereken hajtjuk végre a két számolást. A megoldás az, hogy ún. szellem-atomok segítségével az egyes komponensek számolása során megtartjuk azokat a Gauss-bázisokat is, melyek az éppen nem számolt komponens eredményeként lennének jelen.

A kapott értékek alapján megállapítható, hogy két, jól elhatárolható csoportba sorolható a hipoxantin természetes bázispárokkal való kölcsönhatása: Az első csoportba a guaninnal való W—C típusú elrendezés és a citozinnal képzett nukleobázispár tartozik, a másodikba a maradék négy konformáció. A két csoport közötti energiakülönbség lényegesen nagyobbak mondható a csoportokon belüli energiakülönbségekhez képest. Az első csoportba tartozó párok esetén mindegyik módszer és mindegyik Gauss-bázis a guaninnal való W—C típusú kölcsönhatást mutatta a legerősebbnek. A második csoport esetében a sűrűségfüggvény elméleti eljárások következtében - a Gauss-bázis választástól függetlenül - az adenin W—C típusú (5.5.(b) ábra), majd ezt követően a Hoogsteen típusú kölcsönhatását (5.5.(a) ábra) mutatták legerősebbnek. A timin, illetve a guanin Hoogsteen típusú rendszere a polarizációs függvények

használatára nem mutatott érzékenységet, azonban a Becke, illetve a B3LYP esetben eltérő kötési sorrendet adott. Meg szeretném azonban jegyezni, hogy a tisztán kicserélődést tartalmazó Becke számításokban a sorrendet 1% (polarizációs függvény nélkül), illetve 5% (polarizációs függvénnel) alatti relatív különbség határozta meg. A HF módszernél az adenin Hoogsteen típusú kötést tartalmazó esete adta a leggyengébb kötési energiát, míg a timin, illetve az adenin W—C típusú kötése közül a polarizációs függvények nélküli számításokban a timin, a polarizációs függvényeket tartalmazó számításoknál pedig az adenin mutatott erősebb kötési energiát. Az eredményekből egyértelműen megállapíthatjuk tehát, hogy a W—C típusú kötés mindig erősebben kötött rendszert eredményezett a Hoogsteen típusú kötéssel összevetve. A számítási módszerek kapcsán az eddigi eredményekből az szűrhető le, hogy a lényeges sorrendet nem befolyásolta sem a számítási módszer választás (HF vagy DFT, DFT-n belül a kicserélődési és korrelációs funkcionál választás), sem a polarizációs függvények használata.

A számításoknál mindig fontos, ha valamilyen kísérleti eredménnyel össze lehet vetni a kapott eredményt. A hipoxantin DNS bázisokkal való hibridizációjára vonatkozóan két, kísérleti eredményeket tartalmazó cikk ismert [106], [107]. A kötéserősségi sorrend meghatározásához a szabad entalpia változását számolták a kísérletek alapján. A szabad entalpiát a

$$G := E^{tot} - T \cdot S$$

képlet definiálja, ahol E^{tot} a totális energiát, T az abszolút hőmérsékletet, S pedig az entrópiát jelenti. Meg szeretném jegyezni, hogy az *ab initio* szintű számításoknál (alapállapotú esetben) a második tagot nem kell figyelembe venni, hiszen a számításokat a $T=0^\circ\text{K}$ hőmérsékleten végezzük. Így a ΔE^{tot} alapján számolt kötési energia sorrend összevethető a kísérleti eredménnyel. A kísérletek alapján a következő sorrendet lehetett felállítani a hipoxantinhoz való kötődésre vonatkozóan:

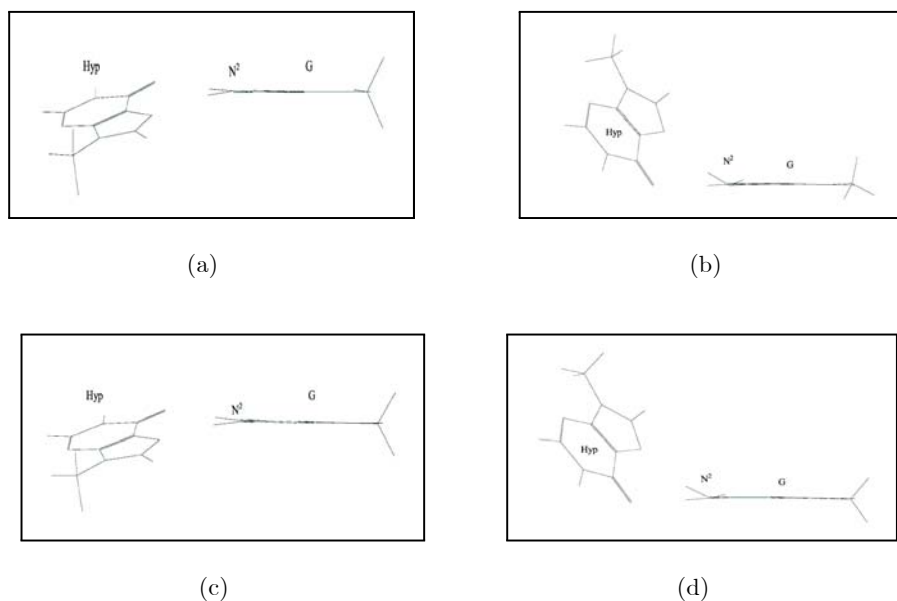
$$C > A > T > G \quad \text{vagy} \quad A > G > C > T \quad \text{ref. [106]}$$

$$C > A > T > G \quad \text{vagy} \quad C > A > G > T \quad \text{ref. [107]} \quad .$$

Összevetve a 5.7. táblázatbeli eredményekkel látható, hogy 3 esetben igen jól egyezik az eredmény a számoltakkal. A modellrendszerben legerősebben kötődő, W—C típusú kötést kialakító guanin hiánya a kísérleti eredményekben azzal magyarázható, hogy a többféle nukleobázist tartalmazó DNS szál nem elég hajlékony ahhoz, hogy ki tudjon alakulni a W—C típusú kötés a guaninnál.

A nukleobázisok között kialakuló kötések esetében igen fontos még a kötésben résztvevő két nukleobázis (a nukleobázisok gyűrűi által meghatározott) síkjainak egymáshoz való elrendeződése. (Például a DNS szál kettős spirál alakjáért is ezek a viszonyok a felelősek.) A legegyszerűbb eset az, amikor a két nukleobázis gyűrűt alkotó

atomjai körülbelül egy síkba esnek. Ezt nevezik planáris elrendezésnek. Ezt két hatás változtathatja meg: egyrészt amikor a két sík egymáshoz képest nem párhuzamos ("dőlés"), illetve ha az egymáshoz képest dőlt síkok közül az egyik elfordul egy a síkjába eső, a dőlés metszésvonlával szöveget bezáró tengely körül ("csavarás"). A hipoxantint tartalmazó párok esetén a legtöbb esetben planáris optimum geometriát kaptam, nagyobb eltérés ettől csak a guaninnál a Hoogsteen típusú kötés esetében fordult elő (5.6.ábra).



5.6. ábra. Becke (a,b) és B3LYP (c,d) funkcionálokkal optimalizált Hyp^{syn}-G^{anti} pár geometriája polarizációs függvénnyel (b,d) és polarizációs függvény nélkül (a,c) végzett számolások esetén.

A 5.6.ábrán nagy különbség mutatkozik az optimalizált geometriában a polarizációs függvények alkalmazása, illetve mellőzése esetén. Meg kell azonban jegyezni, hogy az összes többi esetben az optimum geometria közel planáris szerkezetű volt, a polarizációs függvények használata pedig elhanyagolható méretű változást okozott a geometriában. A 5.7.táblázatból is az következik, hogy a polarizációs függvények lényegében nem voltak befolyással a kötési sorrendre. Természetesen végeztem kontroll számolásokat oly módon, hogy mi történik akkor, ha a polarizációs függvények használatával kapott geometriából indítom a polarizációs függvények nélküli számolásokat. Eredményként azt kaptam, hogy a rendszer visszaállt a korábban kapott dőlési és csavarási értékekhez. Ebben az esetben tehát az alkalmazott módszer túlbecsülte a dőlési és csavarási értékeket.

Végezetül a 5.8. táblázatban a különböző elméleti módszerek esetén egy adott

geometriai elrendezéshez tartozó energiaszámolás időigényét mutatom be. Látható,

	Hartree-Fock		DFT / Becke		DFT / B3LYP	
	6-311	6-311**	6-311	6-311**	6-311	6-311**
iterációk száma	16	16	15	13	17	16
idő	3281	12433	9444	18665	11569	27536

5.8. táblázat. Egy önkonzisztens energiaszámoláshoz szükséges idő (mp.-ben) a Hyp-G pár esetében. Az "iterció" sorban az önkonzisztencia határ eléréséhez szükséges iterációk száma található.

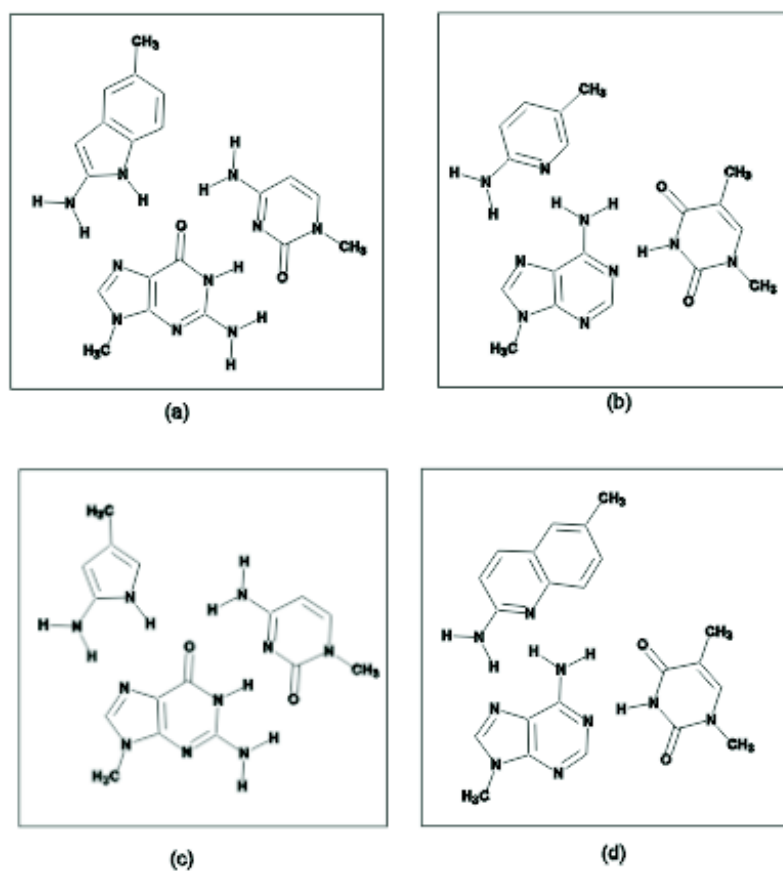
hogy a polarizációs függvények használata igen jelentősen megnövelte a számítások időigényét. A DFT-s módszerek jóval hosszabb idő alatt érték el a konvergencia küszöböt a HF-hez képest, ami elsősorban a funkcionál alakjában megjelenő sűrűséggradiens számolásnak a következménye. Jól mutatják a számok azt is, ami a DFT módszer egyik legfőbb erőssége, hogy a korreláció figyelembevétele nem követel akkora időnövekedést, mint ami egy full-CI vagy MP2, MP4 szintű korrelációnál várható. Valószínűleg lokális típusú potenciálok használata esetén a sűrűségfunkcionál elméleti megközelítés a HF módszerhez közeli időigénnyel rendelkezne.

Összegzésül megállapítható, hogy a DFT-s módszerek eredményei hasonlóak voltak a HF számításokéhoz. A kötési sorrendet a kísérleti eredményekkel megegyezően adták vissza, és a polarizációs bázisok használatára nem volt érzékeny egyik funkcionál sem. Az optimalizáció során a DFT-s módszer talált olyan optimum helyzeteket is, melyeket a HF számolással nem sikerült kimutatni. Az optimum geometriák - egy esettől eltekintve - mindegyik módszer szerint közel planáris elrendezésűek. Az kivétellel kapcsolatban érdemes megjegyezni azt a tényt, hogy ez volt az az egyetlen eset, ahol a kötésekben résztvevő hidrogéneket ugyanaz a molekula szolgáltatta. Az összes többi esetben mindkét molekula 1-1 hidrogént adott a kötéshez. Végezetül módszertől független eredmény az is, hogy W—C, illetve Hoogsteen típusú kötések kialakítására egyaránt alkalmas rendszerek esetén mindig a Hoogsteen típusú bizonyult a gyengébb kötésnek.

5.2.2. Nukleobázis pár és heterociklusos vegyületek által alkotott triplex rendszerek vizsgálata

Az előző fejezet legfőbb eredménye az volt, hogy megmutatta, igen egyszerű modellrendszerek esetén a HF módszer mellett igen hatásos eszköz a sűrűségfunkcionál elmélet. A DNS működési mechanizmusának megértése során derült ki, hogy a nukleobázisoknak nem csak a dimer (azaz két nukleobázist tartalmazó pár) elrendezése, hanem három bázist tartalmazó (azaz triplex) rendszere is létezik. Jelen esetben négy

heterociklusos vegyület természetes (azaz a DNS-ben előforduló) nukleobázispárral alkotott triplex rendszerét vizsgálom meg DFT és HF módszerek segítségével. A négy vizsgált anyag a 2-aminopiridin (AP), 2-aminoquinolin (AQ), 2-aminopirol (AY) és a 2-aminoindol (AI). A rendszerek semiempirikus módszerekkel való vizsgálatát Fenyő R. és társai [108] kezdték el, ám nyilvánvaló volt már akkor is, hogy magasabb szintű vizsgálatokra mindenképp szükség van. A 5.7. ábrán a vizsgált triplex rendszerek kiindulási helyzete látható. A vizsgálatok fő kérdései a következők voltak: 1, Az előző



5.7. ábra. A 2-aminopiridin (AP), 2-aminoquinolin (AQ), 2-aminopirol (AY) és a 2-aminoindol (AI) heterociklusos vegyület természetes nukleobázisokkal (adenin (A), guanin (G), citozin (C) és timin (T)) alkotott triplex rendszere. Az ábrákon a bal felső sarokban mindig a heterociklikus vegyületek egyike található ((a) AI, (b) AP, (c) AY, (d) AQ), a másik kettő vegyület pedig a C-G (a,c) illetve az A-T (b,d) nukleobázisból képezett pár.

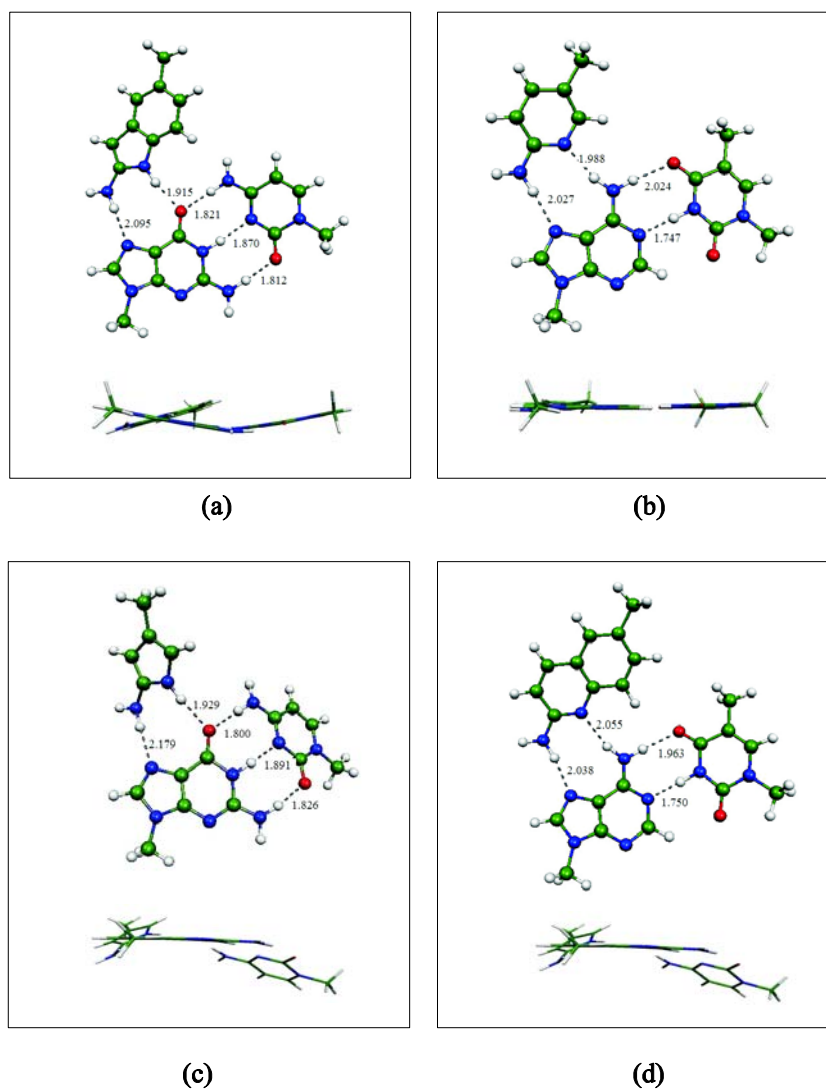
fejezetben tárgyalt modellhez hasonló modellben képes-e stabil konformációt kialakítani a hidrogénhidkötések segítségével a három molekula. 2, Mennyire érzékeny a kapott eredmény a számolási módszer megválasztására. 3, Ha talállok stabil konformá-

ciót, akkor vizsgáljam meg, hogy milyen kötési erősséget adnak az egyes rendszerek, illetve egymáshoz képest milyen kötési sorrend állítható fel közöttük. Mivel az előző fejezet eredményeként azt kaptam, hogy ezekben a rendszerekben a kötési sorrend nem érzékeny különösebben a Gauss-bázis választásra, így a bázistól való függést csak egy esetben vizsgáltam részletesebben. A rendszer legegyszerűbb, informatív értékű elméleti megközelítése a 3-21 Gauss-bázis mellett alkalmazott HF módszer. Ebben a megközelítésben elvégezve az optimalizációt mindegyik esetben kaptam stabil konformációt. Az eredményeket a 5.8. ábra foglalja össze.

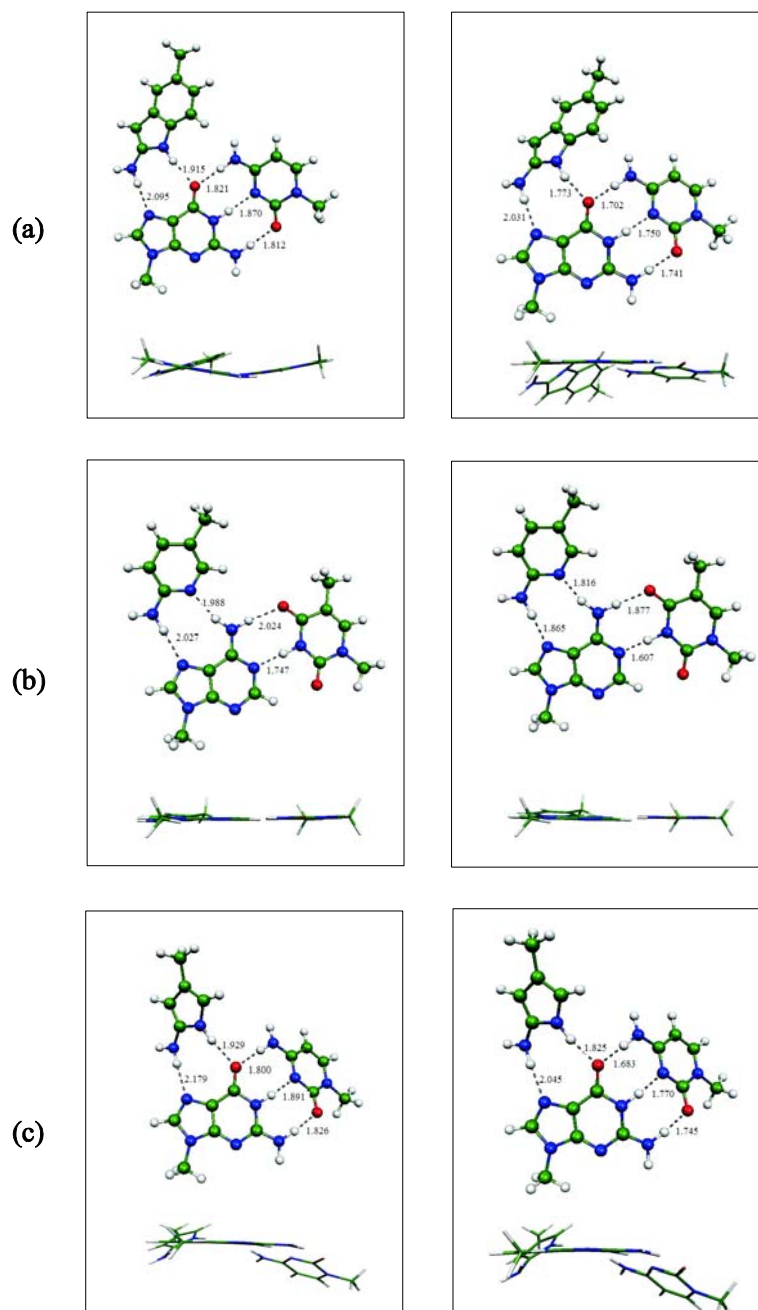
Az optimalizációt minden esetben planáris elrendezésből indítottam, és jól látható az oldalnézeti képekből, hogy ezt leginkább a 2-aminopiridin rendszer tartotta meg. Ez jó összhangban van az előző fejezet végén tett megjegyzéssel, mely szerint a planáris geometriától akkor tér el az optimális konformáció, ha a hidrogénkötésekben résztvevő hidrogéneket ugyanaz a molekula szolgáltatja. Az optimumok stabil jellegét minden esetben frekvencia analízis segítségével ellenőriztem. Amennyiben a spektrum negatív frekvencia értékeket tartalmaz, az átmeneti állapotnak megfelelő konformációt jelent, ami instabil egyensúlyi helyzetnek felel meg. Ezt az analízist mindig érdemes elvégezni, ugyanis a *Gaussian98* programcsomag, melyet ezeknél a számolásoknál használtam, az átmeneti állapot, illetve az optimum geometria közötti különbséget automatikusan nem vizsgálja.

A DFT-s módszerek közül a B3LYP kicserélődési funkcionált választottam, noha az előző részből következően erre nem lett volna szükség, ha csak a kötési energiák sorrendjét akartam volna megállapítani. A fő ok az, hogy a közeljövőben ezen számolások eredményeit felhasználva meg szeretném vizsgálni a hidrogénkötés bizonyos tulajdonságát (pl. polarizáltság, töltéssűrűség eloszlás, stb.), a dőlési és rotációs hatás mélyebb megértése céljából. Ekkor a korreláció figyelembe vétele már lényeges lehet, így kicsit ezt a célt is szem előtt tartva döntöttem a nagyobb számolási igényű hibrid funkcionál mellett. Először a kötési sorrendet kívántam meghatározni úgy, hogy összehasonlítható legyen a HF eredményekkel, így először 3-21G Gauss-bázist használtam a számolások során. Sajnos egy esetben nem sikerült a HF által megjósolt stabil konformációt megtalálnom a DFT-s módszerrel, nevezetesen az AQ anyag által alkotott triplex rendszer esetében. A HF és DFT/B3LYP számolások eredményeinek összehasonlító bemutatása található a 5.9. ábrán.

A 5.9. ábra alapján az állapítható meg, hogy azonos bázis esetén, a DFT-s módszer a B3LYP funkcionállal mindig rövidebb hidrogénhíd-kötéshosszat jósolt, mint a HF elmélet. Következésképp erősebb kötési energiát is, mely jól látható a 5.9. táblázatból. A 5.9. táblázatból leolvasható, hogy a HF számolás alapján legerősebben az AI molekula kapcsolódott a választott bázispárokhoz, majd az AY, aztán az AP és végül az AQ. A DFT számolások is ugyanezt a sorrendet mutatták, amennyiben si-



5.8. ábra. Heterociklikus molekulák ((a) AI; (b) AP; (c) AY; (d) AQ) és természetes DNS nukleobázispárok (A-T (a,c); G-C (b,d)) HF/3-21 módszerrel optimalizált geometriája. Az ábrán látható kötéshossz értékek Å-ben vannak megadva. A keret alsó felében a rendszerek oldalnézeti képe látható.



5.9. ábra. A HF (bal oldali ábrák) és a B3LYP (jobb oldali ábrák) módszerekkel számolt optimalizációk eredményeinek összehasonlítása. A hidrogénkötések hossza Å-ben van megadva. Az (a), (b), (c) rendszerek az AI, AP, AY molekulákhoz tartozó triplexeket jelölik, ebben a sorrendben. Az egyes ábrák alatt az optimalizált rendszer oldalnézeti képe látható.

		HF/3-21G (kcal/mol)	B3LYP/3-21G (kcal/mol)
triplex AI	2-aminoindol	-15.153	-19.116
	citozin	-34.319	-42.247
	guanin	-47.422	-54.941
triplex AP	2-aminopiridin	-9.592	-15.480
	timin	-13.373	-18.345
	adenin	-23.915	-35.447
triplex AY	2-aminopirrol	-12.244	-14.523
	citozin	-33.125	-38.257
	guanin	-43.092	-50.156
triplex AQ	2-aminoquinoline	-9.000	-
	timin	-13.584	-
	adenin	-22.746	-

5.9. táblázat. Különböző triplex rendszerek egyes összetevőinek kötési energiája (kcal/mol -ban). A számolások során HF és B3LYP módszert, valamint minden esetben 3-21G bázis alkalmaztunk

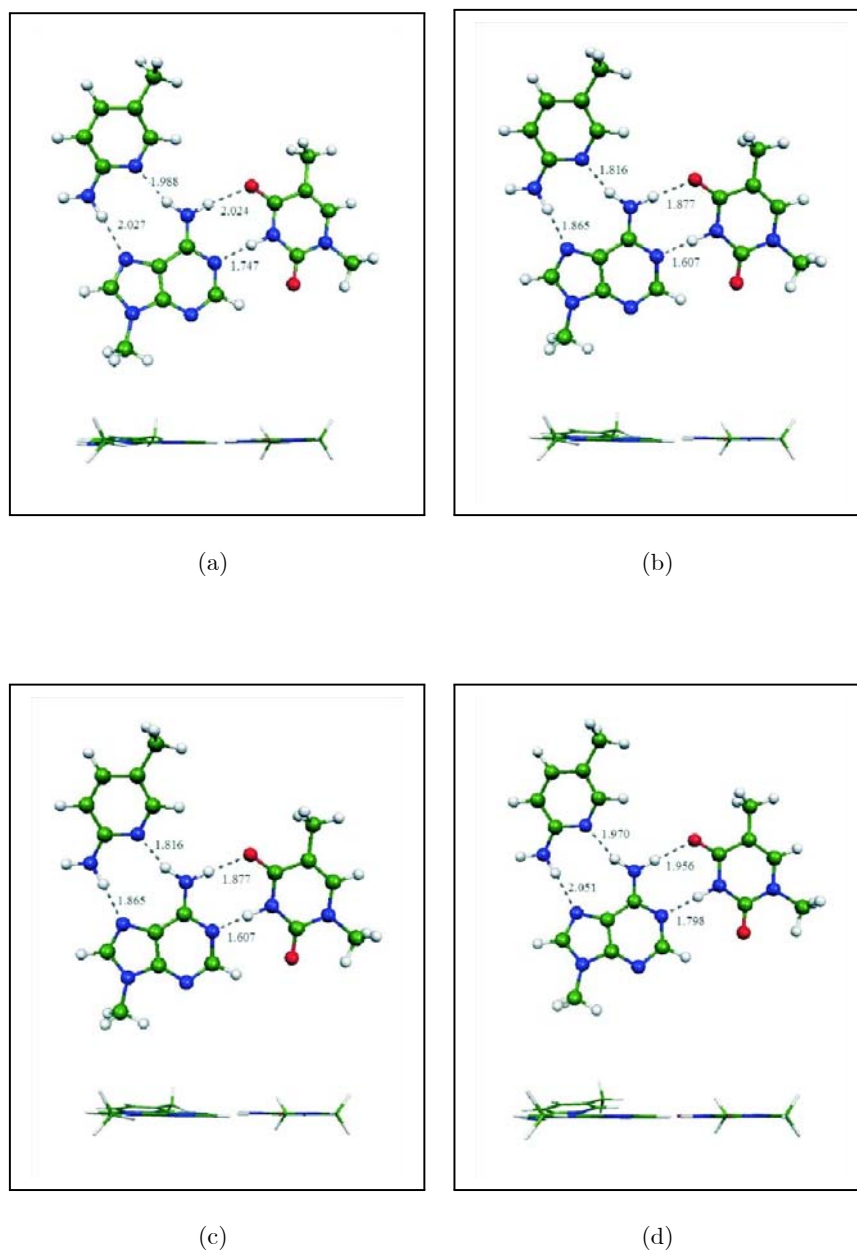
került optimalizálni a geometriát. Látható továbbá az is, hogy a középen elhelyezkedő molekulák kötési energiája - guanin az AI és az AY rendszernél, illetve adenin a másik két esetben - nagyjából megegyezik a triplex rendszer másik két összetevőjének kötési energia összegével. A különbség a polarizációs hatások eredménye. A számadatokkal kapcsolatban megállapítható, hogy a tapasztalat szerint a hidrogénhidkötés energiája nagyságrendileg az 5-10 kcal/mol tartományba esik, ezért a mesterséges bázisok 9-20 kcal/mol erősségű kötődése a rendszerhez elfogadható mértékű, hiszen mindegyik két hidrogénhidon keresztül kapcsolódik a DNS nukleobázis párhoz.

Végezetül, az AP molekult tartalmazó rendszerre végeztem egy összehasonlító számolást a HF/3-21, B3LYP/3-21, HF/6-31G** és B3LYP/6-31G** módszerekre nézve. Az optimalizált geometriákat a 5.10. ábra, a hozzá tartozó kötési energiákat pedig a 5.10. táblázat foglalja össze.

	HF/3-21G (kcal/mol)	B3LYP/3-21G (kcal/mol)	HF/6-31G** (kcal/mol)	B3LYP/6-31G** (kcal/mol)
2-aminopiridin	-9.592	-15.480	-6.619	-10.028
timin	-13.373	-18.345	-9.691	-13.032
adenin	-23.915	-35.447	-17.054	-24.388

5.10. táblázat. Az AP molekult tartalmazó triplex rendszer egyes összetevőinek kötési energiája (kcal/mol -ban)

Az azonos Gauss-bázissal való számoláshoz tartozó távolságokat összevetve látható,



5.10. ábra. Az AP molekula triplex rendszerének optimalizált geometriája (a) HF/3-21, (b) B3LYP/3-21, (c) HF/6-31** és (d) B3LYP/6-31** módszerekkel végzett számolások esetén. A hidrogénhíd távolságok Å-ben vannak megadva, az ábrákon levő alsó kép pedig az optimalizált geometriák oldalnézetét mutatja.

hogy az eddigi megállapításnak megfelelően a B3LYP-es számolás mindig rövidebb kötéhosszt eredményezett. Ez a megállapítás jó összhangban van az előző fejezet 5.6. táblázatában látható eredményekkel. Amennyiben nem a módszert, hanem a számolásban alkalmazott Gauss-bázist változtatom, úgy azt tapasztaltam, hogy nagyobb Gauss-bázis esetén mindig nőtt a kötéhossz. Ez szintén jól látható a 5.6. táblázatból is. Ennek a két ténynek érdekes következménye az, hogy a HF/3-21-es számolások eredményei a B3LYP/6-31** - jóval nagyobb erőforrást igénylő - számolásokhoz képest a kötéhossz tekintetében 1- 3% körüli eltérést mutattak csupán, a kötési energiánál pedig 5-7%-os különbséget. (Az energiaeltérés és a kötéhosszeltérés közötti különbség jól egyezik azzal a képpel, hogy a hidrogénhíd kötési energiája igen érzékeny a kötéstávolságra.)

Összegzésül megállapítható, hogy mindegyik vizsgált triplex rendszer esetében sikerült stabil konformációt kimutatni. A rendszereket alkotó molekulák közötti hidrogénhíd-kötéhossza minden esetben csökkent a HF számolások eredményéhez képest, ha azonos bázis mellett B3LYP funkcionált alkalmaztam a DFT-s számolásokban. Amennyiben a Gauss-bázist növeltem, és az alkalmazott elméletet hagytam változatlanul, úgy mindig nőtt az optimális kötéhossz. A két hatás eredményeként a HF/3-21 típusú számolások, és az elméletileg jóval pontosabb, ám lényegesen nagyobb hely és időigényű B3LYP/6-31** számolások eredményei igen hasonlóak voltak.

6. fejezet

Gerjesztett állapotú rendszerek vizsgálata

A törzsnívó eltolódásra szigorú értelemben nem lenne használható az alapállapotú elmélet. Amikor ugyanis a törzsnívók ionizációs energiáját számoltuk a totális energiák különbségének segítségével, az egy elektronnal kevesebb rendszer esetében végzett számolásánál nem alapállapotú rendszerünk volt, hanem egy magasan gerjesztett, egyszerűen pozitív töltésű ion. Ráadásul az $X\alpha$ típusú funkcionálok levezetésében is igen erősen kihasználjuk a rendszer alapállapotú tulajdonságát. Az elméleti bevezetőben bemutatottam a jelenleg ismert legfontosabb kiterjesztési kísérleteket, melyek közül kutatásaim során a sokasági sűrűségfüggvény elmélettel foglalkoztam, azon belül a sokasági paraméter és a kicserélődési és korrelációs funkcionálok kapcsolatának vizsgálatával [85], [86].

6.1. Lokális tag paraméterében módosított kicserélődési funkcionálok a sokasági DFT-ben

A bevezetőben részletesebben ismerttettem a gerjesztett állapotok sokasági sűrűségfüggvény elméletét, illetve, hogy milyen próbálkozások történtek a kicserélődési és korrelációs kifejezés (4.5) képletben definiált sokasági paramétertől való függésének a meghatározására. Tudomásom szerint Nagy Á. gerjesztett rendszerekre végzett illesztési vizsgálatai [76], [77] jelentették az első lépéseket ebbe az irányba. Eredményei további kérdéseket vetnek fel: *i*, Az illesztett görbékre tett megállapítások mennyire őrződnek meg magasabb gerjesztés esetében (monotonitás, minimum tulajdonság)? *ii*, Mennyiben befolyásolja a lokális tag konstansának illesztését a gradienses korrekció vagy a korreláció jelenléte? *iii*, Hogyan viselkednek a különböző energiaszám-

molási módszerek az illesztésre vonatkozóan? Vizsgálataim során elsősorban ezekre a kérdésekre próbáltam meg választ találni.

Az α paraméter illesztéssel való megváltoztatása többféle elméleti megfontolás alapján is jogosnak látszik. Egyrésztől dimenzionális okokból az egyetlen módosítható paraméter a legegyszerűbb lokális kifejezésben, másrészt a bevezetőben is több példát láthattunk arra, hogy különböző elméleti megközelítések eredményeként csak az α konstansban történt változás. További tény, hogy az $X\alpha$ típusú kicserélődés minden gradiens korrekciót tartalmazó alakban szerepel, így ha leválasztunk egy tisztán lokális additív tagot, úgy láthatóvá válik a gradiens korrekciók hatása. Figyelembe véve ezeket a körülményeket, az alapállapotú potenciálok egy olyan általános kiterjesztését kerestem, mely ezeket a feltételeket minél jobban figyelembe tudja venni. Egy lehetséges módja ennek a

$$\begin{aligned} E_X(n^\omega(\mathbf{r}); \gamma) &= \gamma(\omega) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega) + (E_X(n^\omega) - E_X^{LDA}(n^\omega)) = \\ &= E_X(n^\omega) + (\gamma(\omega) - 1) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega) \end{aligned} \quad (6.1)$$

módon felírt kifejezés, ahol E_X valamely alapállapotú kicserélődési funkcionál, E_X^{LDA} az alapállapotú $X\alpha$ funkcionál a Gáspár-féle 2/3-os értékkel, n^ω pedig a sokasági sűrűséget jelenti. Látható, hogy a $\gamma = 1$ eset az alapállapotú kifejezésnek felel meg, illetve ha a választott alapállapotú funkcionál az $X\alpha$ kifejezés, akkor lényegében a Nagy Á. által korábban végzett illesztésekhez hasonló alak áll elő, mellyel a saját kifejezésem a

$$\begin{aligned} E_X^{Nagy}(n^\omega(\mathbf{r}); \omega) &= \int \alpha^{Nagy}(\omega) C_X(n^\omega(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r} = \\ &= E_{X\alpha} + (\gamma - 1) E_{X\alpha^{LDA}} = \int (\alpha_{X\alpha} + (\gamma(\omega) - 1) \cdot 2/3) C_X(n^\omega(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

módon áll kapcsolatban. Nyilvánvaló az $\alpha^{Nagy}(\omega) = \alpha_{X\alpha} + (\gamma(\omega) - 1) \cdot 2/3$ egyenlőségből, hogy az $\alpha^{Nagy}(\omega)$ és a $\gamma(\omega)$ függvény jellege (monotonitása, minimum tulajdonsága) megegyező, azaz az ott megállapított tulajdonságok ebben az esetben is érvényesek lesznek. A sokasági Kohn—Sham-egyenletekben használt kicserélődési potenciált a (6.1) kifejezés funkcionál deriváltjaként áll elő, nevezetesen

$$v_X^{K-S}(n^\omega(\mathbf{r}); \gamma) = v_X(n^\omega) + (\gamma(\omega) - 1) \cdot v_X^{LDA}(n^\omega) \quad .$$

Ily módon a Kohn—Sham-egyenleteken keresztül a többi mennyiség (például a sokasági totális energia, a sokasági sűrűség, stb.) is függ a γ értékétől. A konkrét számolások úgy történtek, hogy a kísérleti eredmények felhasználásával, egy adott ω értéknél kiszámoltam az ún. empirikus sokasági totális energiát, majd a γ értéket addig változtattam rögzített ω mellett, míg a sokasági Kohn—Sham-egyenletek megoldásából meghatározható totális energia meg nem egyezett az empirikus sokasági energiával. Mivel elsősorban a gerjesztés hatását szerettem volna vizsgálni, ezért minden esetben

az alapállapotnál a γ értékét a kísérleti alapállapotú totális energiához illeszttem. Az így kapott értéket γ_0 -al jelöltem, és a sokasági paraméter függvényében való megváltozás jobb szemléltetése érdekében a $\gamma(\omega) - \gamma_0$ függvényt ábrázoltam. Nyilvánvaló, hogy ha az egzakt kicserélődési-korrelációs funkcionált használnánk, akkor alapállapotra $\gamma_0 = 1$ kapnánk. A konkrét vizsgálatokat három atom (He, Be, B) első, második és harmadik gerjesztésére végeztem el. Az empirikus sokasági totális energia számolásához szükséges kísérleti adatokat a 6.1. táblázat foglalja össze. Az alapállapotú

	Alapállapot		1. gerjesztett állapot	
	Konfiguráció	Energia	Konfiguráció	Energia
He	$1^1S \ 1s^2$	-5.806	$3^1S \ 1s^1 2s^1$	-4.350
Be	$1^1S \ 1s^2 2s^2$	-29.336	$3^1P \ 1s^2 2s^1 2p^1$	-29.136
B	$2^1P \ 1s^2 2s^2 2p^1$	-49.315	$4^1P \ 1s^2 2s^1 2p^2$	-49.053

	2. gerjesztett állapot		3. gerjesztett állapot	
	Konfiguráció	Energia	Konfiguráció	Energia
He	$1^1S \ 1s^1 2s^1$	-4.291	$3^1P \ 1s^1 2p^1$	-4.266
Be	$1^1P \ 1s^2 2s^1 2p^1$	-28.949	$3^1S \ 1s^2 2s^1 3s^1$	-28.862
B	$2^1D \ 1s^2 2s^1 2p^1 3s^1$	-48.950	$2^1S \ 1s^2 2s^1 2p^2$	-48.479

6.1. táblázat. He, Be és B kísérleti totális energiája (Rydbergben) alapállapotban, illetve első, második és harmadik gerjesztés esetén, a [109]-ban található diagramok alapján számolva.

potenciálalakok kiválasztásánál a fő szempont az volt, hogy meg lehessen vizsgálni az alapállapotú gradienses korrekció hatását a gerjesztett állapotok esetében. Ennek megfelelően az $X\alpha$ potenciál (Schwartz α -t alkalmazva) mellett a Becke funkcionál (3.8)-s alakját választottam, valamint az eltérő elméleti származtatású, 3.25. képletbeli magfüggvénnyel megadott Perdew—Wang funkcionált (PW). Az első lépés minden esetben a γ_0 meghatározása volt, azaz az alapállapotú kísérleti energiára végeztem illesztést. Az illesztés eredményét a 6.2. táblázat mutatja. A γ_0 egytől való eltérése

atom	$X\alpha_{schwartz}$	Becke	Perdew—Wang
He	1.0760	1.1009	1.0635
Be	1.0463	1.0532	1.0397
B	1.0447	1.0563	1.0431

6.2. táblázat. He, Be és B atom alapállapotú kísérleti totális energiájához végzett γ paraméter illesztés eredménye $X\alpha$, Becke és Perdew—Wang kicserélődési funkcionál esetében.

azt mutatja, hogy mennyire kellett módosítani a tisztán lokális additív tagot ahhoz,

hogy a kísérleti értéket kapjam az alapállapotú önkonzisztens eljárás eredményeként. A táblázatból leolvasható, hogy minden atom esetében a Becke kifejezésnél volt a legnagyobb ez a különbség, és a PW-nál pedig a legkisebb. Látható továbbá az is, hogy a PW funkcionál és az $X\alpha$ funkcionál illesztett értékei elég közel estek egymáshoz, illetve az, hogy minden esetben egynél nagyobb az eredmény, ami jó összhangban van azzal a ténnyel, hogy a korreláció és a kicserélődés azonos előjelű. Felhasználva ezeket az értékeket, gerjesztési energiát számoltam a három választott atom első három gerjesztési energiájára, hogy megvizsgáljam milyen eredményre vezet, ha nem veszem figyelembe a sokasági paraméter explicit függését a kicserélődési tagban (6.3. táblázat). Jelen esetben csak a totális energiák különbségével számoltam a gerjesztési energiákat, és kizárólag a (4.5) képletből következő maximális sokasági paraméter esetében (ekvisokasági eset). A táblázatból az állapítható meg, hogy általában a gradienses korrek-

	$X\alpha_{Schwartz}$ (*)			Perdew—Wang		
	1. gerjeszt.	2. gerjeszt.	3. gerjeszt.	1. gerjeszt.	2. gerjeszt.	3. gerjeszt.
He	1.5497	1.6539	1.7534	1.5190	1.6275	1.7260
Be	0.2644	0.2605	0.4016	0.2618	0.2756	0.3906
B	0.4307	0.2504	0.4177	0.4182	0.2534	0.4135

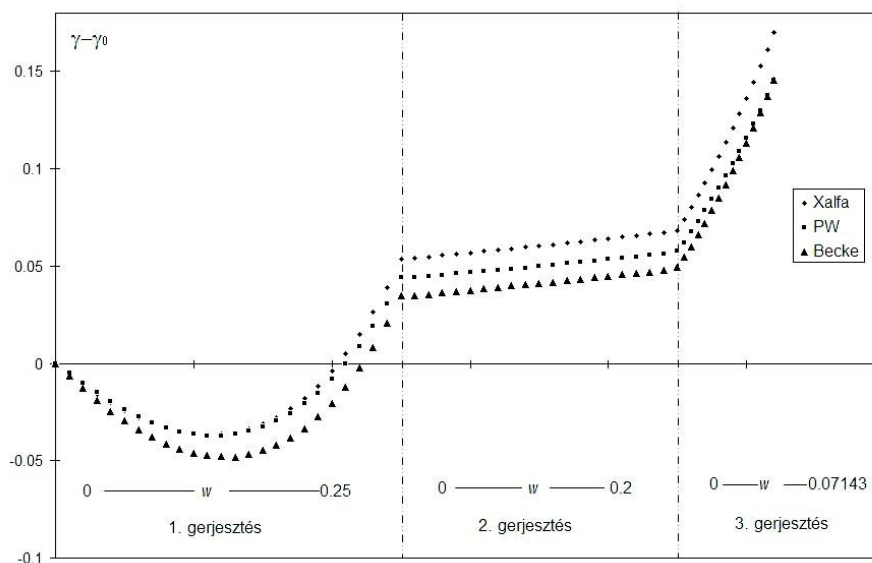
	Becke			kísérleti érték		
	1. gerjeszt.	2. gerjeszt.	3. gerjeszt.	1. gerjeszt.	2. gerjeszt.	3. gerjeszt.
He	1.5029	1.6163	1.7173	1.4566	1.5153	1.5408
Be	0.2598	0.2615	0.4051	0.2003	0.3879	0.4731
B	0.4344	0.2693	0.4155	0.2625	0.3649	0.4361

(*) Az $\alpha_{Schwartz}$ értékeket a 3.1. táblázat tartalmazza

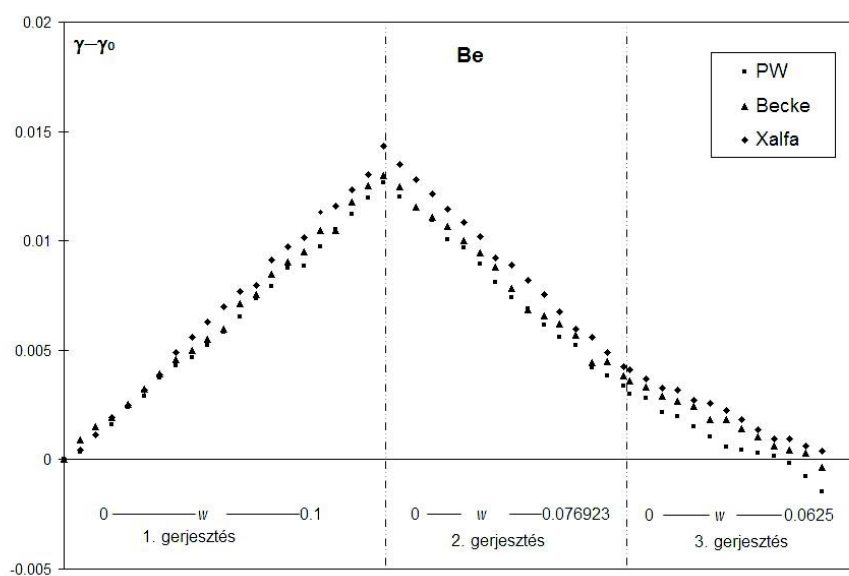
6.3. táblázat. He, Be és B gerjesztési energiája (Rydbergben) első, második és harmadik gerjesztésre a (6.1) képlet szerint γ_0 -al módosított Becke, PW és $X\alpha_{Schwartz}$ funkcionálokra. A gerjesztési energiákat minden esetben a totális energiák különbségéből számoltam az ekvisokasági esetben. A kísérleti értékeket a 6.1. táblázatból határoztam meg.

ciót tartalmazó tagok adták a kísérletihez közelebbi eredményt, valamint a legkisebb eltérés a Be és a B harmadik gerjesztési energiájánál adódott. A három atom első három gerjesztési energiájára végzett illesztés eredményét a 6.1-6.3. ábrák foglalják össze.

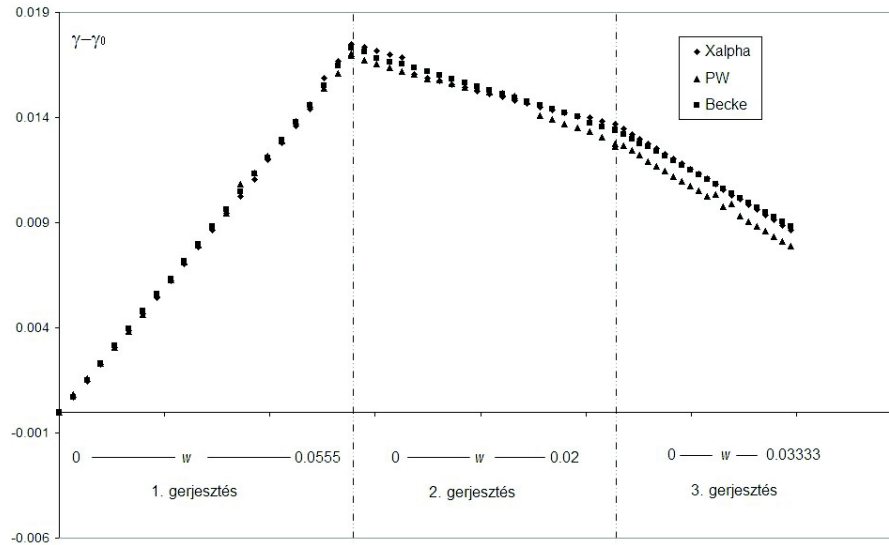
Jól látható, hogy a hélium atom első gerjesztését leszámítva a paramétertől való függés lineáris, ami lehet növekvő (Be és B első gerjesztés, He második és harmadik gerjesztés) vagy csökkenő tendenciájú is (Be és B második illetve harmadik gerjesztés). A hélium első gerjesztése esetén a görbéknek minimum tulajdonsága van mindhárom funkcionálok esetében. Az ábrákból világosan következik, hogy a gradienses kor-



6.1. ábra. He atom illesztett $\gamma - \gamma_0$ együtthatója 1., 2. és 3. gerjesztett állapotot tartalmazó sokaság esetén különböző alapállapotú kicserélődési funkcionálok esetében a sokasági paraméter (ω) függvényében. Az X α esetben az $\alpha_{Schwartz} = 0.77298$ értéket használtam.



6.2. ábra. Be atom illesztett $\gamma - \gamma_0$ együtthatója 1., 2. és 3. gerjesztett állapotot tartalmazó sokaság esetén különböző alapállapotú kicserélődési funkcionálok esetében a sokasági paraméter (ω) függvényében. Az X α esetben az $\alpha_{Schwartz} = 0.76823$ értéket használtam.



6.3. ábra. B atom illesztett $\gamma - \gamma_0$ együtthatója 1., 2. és 3. gerjesztett állapotot tartalmazó sokaság esetén különböző alapállapotú kicserélődési funkcionálok esetében a sokasági paraméter (ω) függvényében. Az $X\alpha$ esetben az $\alpha_{Schwartz} = 0.76531$ értéket használtam.

rekciók nem befolyásolták lényegesen a görbék menetét. Az alapállapotú illesztett γ_0 értékhez képest a He esetében mutatkozott a legnagyobb relatív eltérés, a másik két atom esetében körülbelül egy nagyságrenddel kisebb volt a változás. Ez többféle hatás eredményeként magyarázható: egyrészt a He esetében történt a legnagyobb relatív változást mind a totális sűrűségben, mind az energiában a gerjesztés hatására, így itt volt várható a legnagyobb változás a funkcionálnál; másrészt ennél az atomnál volt a legnagyobb az ekvisokasági állapothoz tartozó paraméter érték, ami azt jelenti, hogy a többi atomhoz képest itt nagyobb súlyfaktorkkal szerepeltek a gerjesztett állapotok a sokasági sűrűségben. A bór és berilium atomra kapott $\gamma(\omega) - \gamma_0$ görbék segítségével jól értelmezhető a γ_0 értékekkel számolt gerjesztési energiák eredménye, mely szerint az ekvisokasági pontokban végzett számolásoknál a legjobb gerjesztési értékeket a harmadik gerjesztésnél kaptuk. Láthatóan az illesztett γ paraméterek ekkor vannak a legközelebb az alapállapotú γ_0 értékéhez, azaz az alapállapotú alakokkal végzett számolásoknak valóban itt kell a legjobban megközelíteni a kísérleti értéket. Az illesztett $\gamma(\omega)$ két esetben meg is egyezett az alapállapotú értékkel, nevezetesen a He első gerjesztésénél, illetve a Be harmadik gerjesztésénél. A minimum tulajdonság fontos következménye, hogy az illesztett görbe minimum helyén a sokasági paraméter szerinti parciális derivált eltűnik a (4.18) kifejezésben. Így a gerjesztési energiát ennél az ω_{\min} értéknél egyszerűen Kohn—Sham-pályák különbségeként lehet számolni.

Mindezek az eredmények (minimum tulajdonság vagy lineáris függés) jó összhangban vannak a korábbi vizsgálatokkal [76], [77]. A kérdés az, befolyásolja-e az eddigi eredményeket, ha az alapállapotú alakok korrelációt is tartalmaznak?

6.2. Kicserélődési és korrelációs funkcionálok vizsgálata a sokasági DFT-ben: Paraméter illesztés és eltérő módon számolt gerjesztési energiák

Az előző szakasz végén feltett kérdés vizsgálatában az eddigi eljárást követem tovább, azaz az additív módon leválasztott lokális kifejezés α paraméterét illesztettem kísérleti értékekhez. Ehhez változtatásra volt szükség a (6.1) egyenletben, nevezetesen az alapállapotú, pusztán a kicserélődést közelítő kifejezés helyett korrelációt tartalmazó alapállapotú funkcionálokat is meg kell engednünk. Azaz az alapállapotú funkcionálokat a

$$\begin{aligned} E_{XC}(n^\omega(\mathbf{r}); \gamma) &= \gamma(\omega) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega) + (E_{XC}(n^\omega) - E_X^{LDA}(n^\omega)) = \\ &= E_{XC}(n^\omega) + (\gamma(\omega) - 1) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega) \end{aligned} \quad (6.2)$$

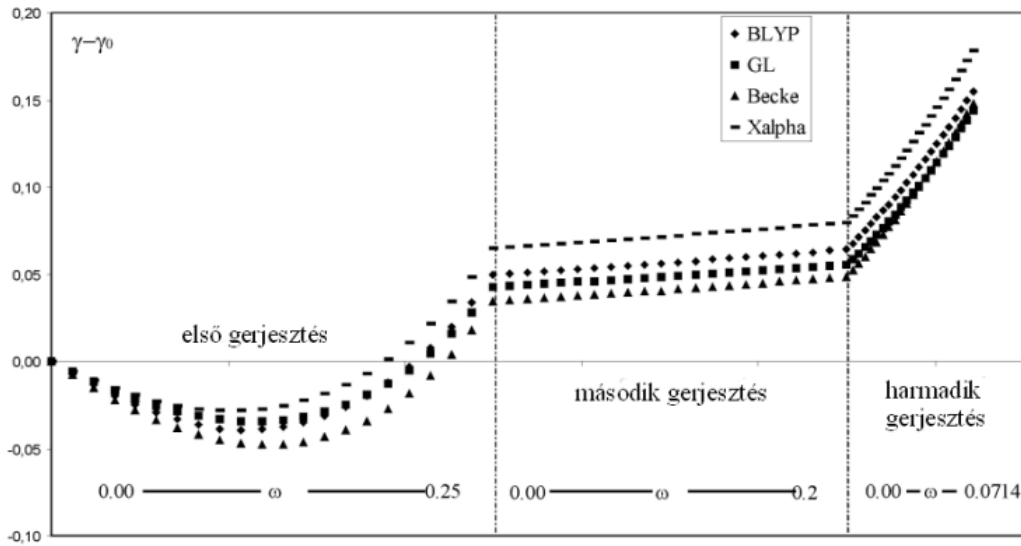
módon terjesztjük ki, ahol E_{XC} már korrelációs tagot is magában foglal. A vizsgálatokhoz két korrelációs kifejezést választottam: a tisztán lokális Gunnarsson—Lundqvist (3.28. kifejezés), illetve a gradienses korrekciót tartalmazó Lie—Young—Parr korrelációt (3.29. képlet) a Becke-féle kicserélődéssel, és az összehasonlíthatóság érdekében az $X\alpha$ és a Becke funkcionálokra is elvégeztem az illesztéseket. Az előző rész eredményeként látszott, hogy a bór és a berilium atomok illesztett görbéi között nincs lényeges eltérés a jelleget tekintve, ezért jelen esetben már csak a minimum tulajdonságot mutató hélium, illetve a berilium atomot vizsgáltam. Első lépésként itt is az alapállapotú kísérleti totális energiára végeztem el az illesztést (γ_0 érték) melynek eredményét a 6.4. táblázat foglalja össze. Ahogy az várható volt, a BLYP potenciál

	$X\alpha_{schwartz}$	G.-L.	Becke	BLYP
He	1.0752	1.0745	1.1000	1.0284
Be	1.0464	1.0807	1.0534	1.0127

6.4. táblázat. He és Be atom alapállapotú kísérleti totális energiájához végzett γ paraméter illesztés eredménye $X\alpha$, Becke, BLYP és Gunnarsson—Lundqvist funkcionálok esetében. Az $X\alpha$ potenciálban a Schwartz értékeket használtam (lsd. 3.1. táblázat) illetve a szükséges kísérleti adatokat a 6.1. táblázatból vettem.

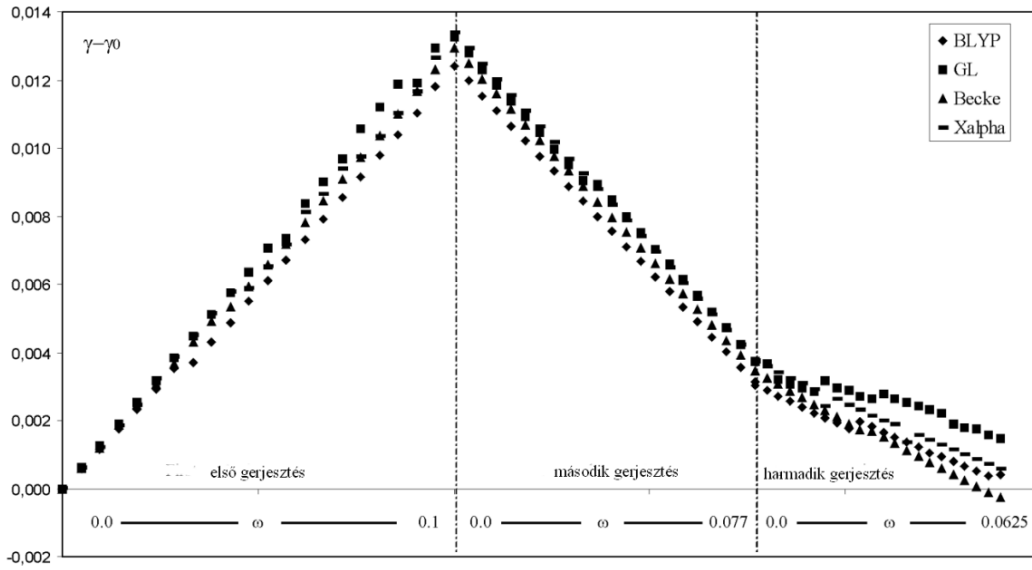
esetében volt a legkisebb az egytől való eltérés, ami összhangban van azzal a ténnyel,

hogy ez a funkcionál az elméletileg legjobban megalapozott. Ezek után elvégezve az illesztést a különböző gerjesztett állapotokat tartalmazó sokaságokra, a tisztán kicserélődési potenciálokat tartalmazó vizsgálatokhoz hasonlóan ábrázolni tudtam a $\gamma(\omega) - \gamma_0$ görbéket (6.4. és 6.5. ábra). Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy az explicit módon figyelembe vett korreláció szintén nem befolyásolta a görbék tulajdonságait: A héliumnál tapasztalt minimum tulajdonság ugyanúgy megjelent az első gerjesztést tartalmazó sokaságnál, mint a korábbi esetekben, magasabb gerjesztéseknél pedig lineárisan viselkedett a függvény. A berilium atomnál csak lineáris függést tapasztaltam megegyező monotonitási tulajdonsággal, mint az ezt megelőző vizsgálatoknál. A különböző energiategyeket (kinetikus energia, mag-elektron köl-



6.4. ábra. He atom illesztett $\gamma - \gamma_0$ együtthatója 1., 2. és 3. gerjesztett állapotot tartalmazó sokaság esetén különböző alapállapotú kicserélődési és korrelációs funkcionálok esetében a sokasági paraméter (ω) függvényében. Az $X\alpha$ esetben az $\alpha_{Schwartz} = 0.77298$ értéket használtam.

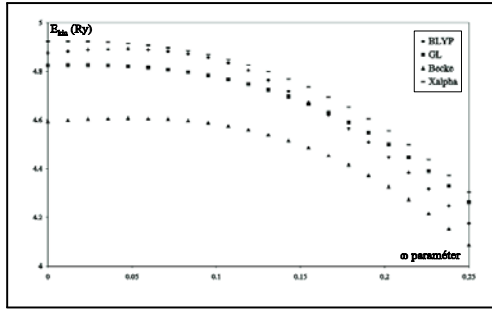
csönhatási energia, elektron-elektron taszítási energia, kicserélődési energia), mint a sokasági paraméter függvényét is vizsgáltam. A klasszikus tagok növekvő/csökkenő tulajdonságát jól lehet magyarázni a következő fizikai képpel: a paraméter növelésekor lényegében tört betöltésű elektront mozdítunk el az alacsonyabb energianívójú pályáról a gerjesztett állapot következményeként megjelenő, az atommagtól és a többi elektrontól "távolabb" eső, magasabb energiájú pályára. Ezen kép alapján azt várhatjuk, hogy a kinetikus energiának és az elektronok közötti coulomb taszításból származó energiának csökkennie kell a paraméter növelésére. Az $E_{mag-el.}$ kölcsönhatásból származó en-



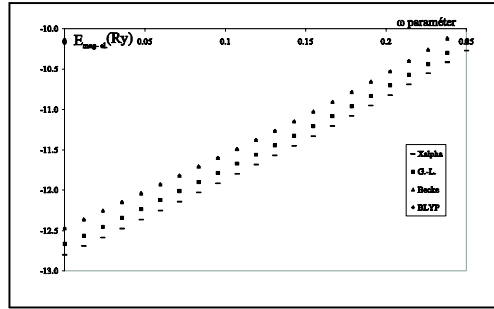
6.5. ábra. Be atom illesztett $\gamma - \gamma_0$ együtthatója 1., 2. és 3. gerjesztett állapotot tartalmazó sokaság esetén különböző alapállapotú kicserélődési és korrelációs funkcionálok esetében a sokasági paraméter (ω) függvényében. Az $X\alpha$ esetben az $\alpha_{Schwartz} = 0.76531$ értéket használtam.

ergióának pedig nőnie kell, hiszen a magasabb energiájú pályán levő elektronok kevésbé mélyen helyezkednek el a mag által keltett potenciálgödörben. A 6.6.(a)-(d) ábrák a héliumra vonatkozó eredményeket foglalják össze, melyek jó összhangban vannak a fenti interpretációval.

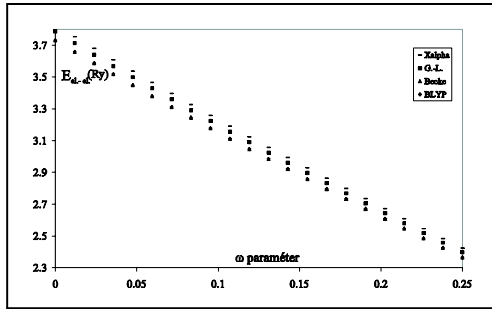
Végezetül a 6.5. táblázatban az eltérő energiaszámolási formulákkal kapott első, második és harmadik gerjesztési energiákat adom meg az ekvisokasági pontokban ($\omega = \omega_{\max}$ eset). Nevezetesen a 4.19. képletbeli, Levy által levezett alakból számolt gerjesztési energiát; a totális energiák meghatározásából, majd ezek különbségéből nyert gerjesztést; valamint a [36] cikkben levezetett, (4.17.) képlet segítségével számolt gerjesztési energiákat tartalmazza a táblázat. A számolásokat az illesztett paraméterrel és az alapállapotú paraméterrel ($\gamma = \gamma_0$) is elvégeztem. Látható, hogy a számolt és a kísérleti eset gerjesztési energiasorrendje különbözhet, ahogy ez Andrejkovics [75] által kis molekulákra végzett hasonló számolásoknál is előfordult. A Kohn—Sham pályae energiákat felhasználó módszerek (Levy, Gross) a sorrendet tekintve nem mutatnak lényeges eltérést, ha az illesztett paraméterrel számoltam, vagy ha az alapállapotú értéket alkalmaztam. A Gross-féle kifejezés által kapott gerjesztési energiák viszont lényegesen megváltoznak az ω függés figyelembevételére: ekkor ugyanis a $\partial E_{xc}/\partial \omega$ tag számolható, és a számok alapján a hatása nem elhanyagolható. Ezen tag számolására



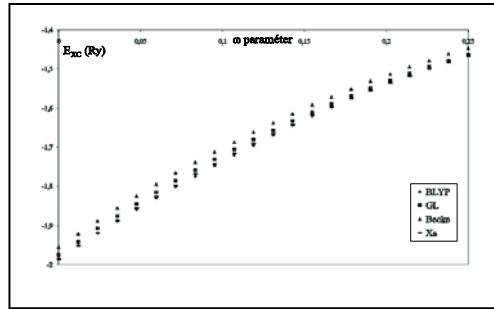
(a)



(b)



(c)



(d)

6.6. ábra. He atom illesztett sokasági számolásakor a különböző energiategyek ((a) kinetikus energia; (b) mag- e^- kölcsönhatási energia; (c) $e^- - e^-$ coulomb taszítási energia; (d) kicserélődési és korrelációs energia) ω paramétertől való függése. Az energia minden esetben Rydbergben van megadva.

adott egy közelítő kifejezést Levy a [71] cikkében, azonban az eredmények nem túl biztatóak. A gerjesztési energia pályaaenergia különbségek segítségével való Levy-féle számolásánál megfigyelhető, hogy szinte minimális az illesztett és az illesztés nélküli γ -val való számolás különbsége. Mivel ebben az esetben a sokasági rendszer legfelső, nem-nulla betöltésű pályája az, mely implicite függ a sokasági paramétertől (ld. 4.19. formula), így valószínűsíthető, hogy az ω függése nem túl jelentős.

Konklúzióként így az állapítható meg, hogy lokális kicserélődés paraméterében illesztett funkcionál esetén az alapállapotú formájukban figyelembe vett korrekciós tagoknak (gradiens korrekció, korreláció) nincsen jelentősebb kihatása a paraméter-illesztésre. A pályakülönbségekkel számolt gerjesztési energiáknál a Levy-formulával számolt értékek mutatták a legkisebb érzékenységet az illesztésre, a Gross-féle alaknál viszont jelentős járulékot adott a $\frac{\partial E_{xc}([n(\mathbf{r});\omega,\mathbf{r}]}{\partial \omega}$ tag.

		X α			Becke			Exp.	
		Total	Levy	Gross	Total	Levy	Gross		
He	1^{st}	$\gamma = \gamma_0$	1.5490	1.1910	1.6859	1.5023	1.1358	1.6345	1.4566
		illesztett γ	exp.	1.1931	1.0703	exp.	1.1369	1.0458	
	2^{nd}	$\gamma = \gamma_0$	1.6528	1.1891	1.6978	1.6172	1.1338	1.6474	1.5153
		illesztett γ	exp.	1.1917	1.1390	exp.	1.1354	1.1194	
	3^{rd}	$\gamma = \gamma_0$	1.7519	1.2625	1.8061	1.7157	1.2011	1.7486	1.5408
		illesztett γ	exp.	1.2640	1.1428	exp.	1.2032	1.1154	
Be	1^{st}	$\gamma = \gamma_0$	0.2648	0.2164	0.2385	0.2636	0.2113	0.2312	0.2003
		illesztett γ	exp.	0.2175	0.1731	exp.	0.2122	0.1665	
	2^{nd}	$\gamma = \gamma_0$	0.2642	0.2161	0.2385	0.2638	0.2110	0.2313	0.3879
		illesztett γ	exp.	0.2164	0.3661	exp.	0.2112	0.3576	
	3^{rd}	$\gamma = \gamma_0$	0.4170	0.3477	0.2495	0.4006	0.3425	0.2416	0.4731
		illesztett γ	exp.	0.3477	0.2487	exp.	0.3425	0.2410	
		G.-L.			BLYP			Exp.	
		Total	Levy	Gross	Total	Levy	Gross		
He	1^{st}	$\gamma = \gamma_0$	1.5179	1.1734	1.6670	1.5274	1.1926	1.8570	1.4566
		illesztett γ	exp.	1.1732	1.1618	exp.	1.1945	1.2765	
	2^{nd}	$\gamma = \gamma_0$	1.6193	1.1714	1.6792	1.5274	1.1904	1.8713	1.5153
		illesztett γ	exp.	1.1703	1.2225	exp.	1.1928	1.3443	
	3^{rd}	$\gamma = \gamma_0$	1.7172	1.2432	1.7862	1.6333	1.2536	1.9641	1.5408
		illesztett γ	exp.	1.2447	1.2320	exp.	1.2580	1.3457	
Be	1^{st}	$\gamma = \gamma_0$	0.2650	0.2138	0.2362	0.2624	0.2128	0.2346	0.2003
		illesztett γ	exp.	0.2149	0.1688	exp.	0.2140	0.1721	
	2^{nd}	$\gamma = \gamma_0$	0.2636	0.2134	0.2362	0.2627	0.2124	0.2346	0.3879
		illesztett γ	exp.	0.2137	0.3538	exp.	0.2127	0.3612	
	3^{rd}	$\gamma = \gamma_0$	0.4388	0.3485	0.2501	0.4248	0.3612	0.2585	0.4731
		illesztett γ	exp.	0.3485	0.2492	exp.	0.3613	0.2578	

6.5. táblázat. Első, második és harmadik gerjesztési energiák számolása különböző módszerekkel (Total: totális energiák kül.-ből; Levy: 4.19. formulával; Gross: 4.17. formulával), illesztett (γ) és alapállapotra illesztett (γ_0) paraméterrel illetve különböző kiterjesztett funkcionálok (X $\alpha_{Schwartz}$, Becke, G.-L. és BLYP) esetén. Az energiákat mindenhol Rydbergben adtam meg, a kísérleti értékeket pedig a 6.1. táblázatból számoltam.

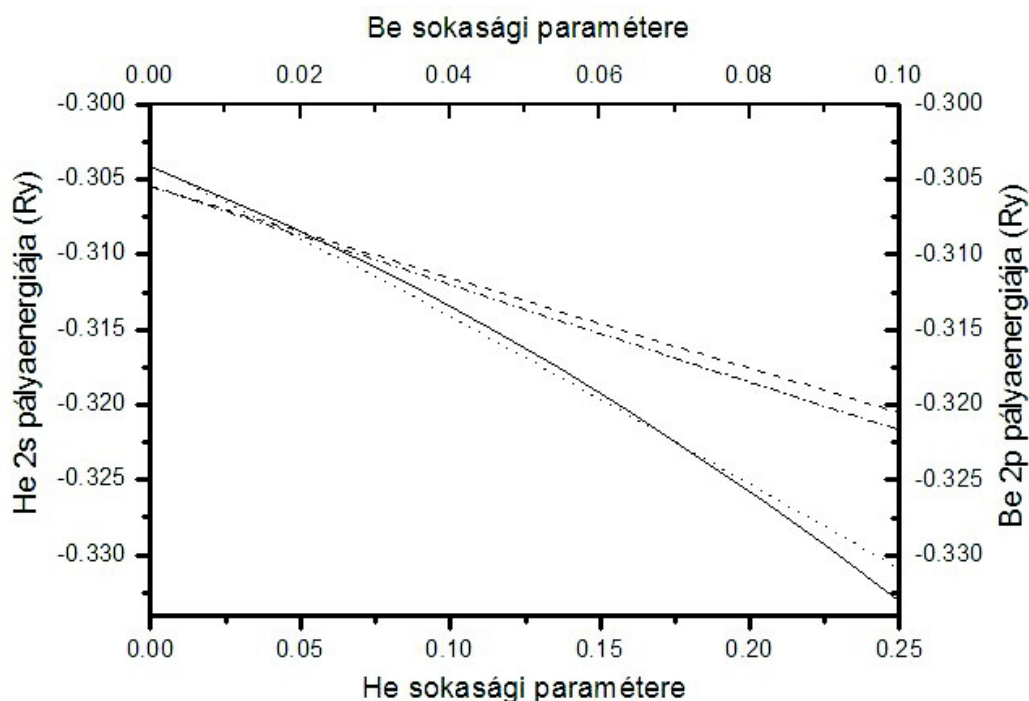
6.3. A Levy-féle formula néhány következménye

Az eddigi vizsgálatok fő konklúziója az, hogy a módosított paraméternek a sokasági paramétertől való függése atomonként és gerjesztési állapotonként különböző. Azonos állapotot és atomot tekintve azt kaptam, hogy a funkcionál alakjára nem érzékeny a lokális tagjában illesztett görbe; a gradienses és korrelációs járulékok lényegében nem befolyásolják az eredményeket. Az is látszott, hogy alacsony gerjesztések esetén, a funkcionál alakjában szereplő paraméter alapállapotú értékének kis változtatása szükséges ahhoz, hogy a kísérleti értékeket visszakupjuk. Fontos eredmény, hogy a sokasági paramétertől való függése az illesztett paraméternek pár esetet kivéve lineáris volt.

A gerjesztési energiák számolására vonatkozóan több eljárást is vizsgáltam, melyek közül a Levy-féle alak (4.19. formula)

$$E_{1.gerj} - E_{alap} = \varepsilon_{N+1}^{\omega} - \varepsilon_N^{alap}$$

több szempontból is érdekes. (A továbbiakban az egyszerűség kedvéért csak első gerjesztést fogok tekinteni.) Egyrésztől első látásra meglepőnek tűnik az a következmény, hogy mivel a benne szereplő mennyiségek közül az $E_{1.gerj}$, E_{alap} , ε_N^{alap} nem függ a sokasági paramétertől, így nyilván a sokasági számolásnak a legfelső tört betöltésű pályájához tartozó pályaeenergia sem változhat az ω -val. Ezt az állítást vizsgáltam a 6.7. ábrán, ahol az $X\alpha$ számolásoknál a He 2s és Be 2p pályaeenergiának a sokasági paraméter szerinti változását szemléltetem. A pályaeenergiákat az illesztési számolásokból, illetve az alapállapothoz meghatározott paraméterrel (γ_0) végzett számolásokból vettem. A vizsgálatot elvégeztem a B atomra is, de lényeges eltérés nem mutatkozott az ábrán látottakhoz képest. Az ábrából megállapítható hogy mind az illesztett alapállapotú potenciállal (γ_0), mind az illesztett γ -t tartalmazó potenciál esetében tapasztalni lehet egy enyhe változást (0.03 Ry-nél kevesebb mindegyik esetben). A Be (és a nem ábrázolt B esetében szintén) a pályaeenergia egyértelműen lineárisan függött a sokasági paramétertől, a He esetében tapasztalható egy kisebb eltérés a linearitástól. Amennyiben a héliumnál is lineáris regressziót végeztem, úgy az R^2 értéke 0.9918 volt, tehát igen csekély a linearitástól való eltérés. A Be és B atomoknál bármely esetben $R^2 = 1$ -et kaptam. Megvizsgáltam a pályaeenergiák értékét más kicserélődési potenciál esetében is, de az eredmények teljesen hasonlóak voltak az ábrán láthatókhöz. Az energiaértékek enyhe csökkenését a mag által keltett potenciáltér kisebb árnyékoltságának az eredményeként lehet interpretálni, hiszen az ω paraméter növelésével tört számú elektron kerül egy maghoz közelebbi pályáról valamely külső Kohn-Sham pályára. A pályaeenergiákra fektethető egyenesek meredekségét a 6.6. táblázatban foglalom össze. Az eddigiekből az következik, hogy a Levy



6.7. ábra. He 2s és Be 2p pályae energiájának a sokasági paraméter (ω) szerinti függése illesztett γ és γ_0 -al való számolás esetén. A folytonos vonal a He illesztett, a pontozott pedig a He γ_0 -al való számolást jelenti, míg a szaggatott vonal a Be atom illesztett és a pontozott-szaggatott pedig a Be γ_0 szorzójú számolását.

	$X\alpha_{schwartz}$		Becke	
	γ_0	γ	γ_0	γ
He	-0.1156	-0.1156	-0.1221	-0.1279
Be	-0.1507	-0.1626	-0.1397	-0.1518
B	-0.2771	-0.3327	-0.2255	-0.2952

6.6. táblázat. He, Be és B atomok legfelső betöltött Kohn-Sham pályae energiájának $\varepsilon(\omega)$ függvényére végzett egyenes illesztés meredekségei $X\alpha$ és Becke potenciálok illesztett γ , illetve alapállapotra illesztett γ_0 -al végzett számolások esetén.

formulából következő konstans pályaenergia érték sem a γ_0 -al módosított alapállapotú kicserélődési potenciál alaknál, sem az illesztett potenciált tartalmazó számolások esetében nem teljesül egzaktul. Ez azt jelenti, hogy noha a paraméter illesztéssel a totális energiát egzakttá lehet tenni, ebből nem következik, hogy a sokasági pályaenergiák is megfelelően érzékenyek a paraméter változtatásra. Továbbá, a gerjesztési energia számolására adott formula levezetésében Levy felhasználta a sokasági sűrűség aszimptotikus lecsengése és a gerjesztett állapothoz tartozó sűrűség aszimptotikus lecsengése közötti kapcsolatot, valamint a legfelső Kohn-Sham pálya és az ionizációs energia közötti kapcsolatot. A fenti eredmények arra is figyelmeztethetnek, hogy érdemes lenne megvizsgálni a levezetés során alkalmazott megfontolások érvényességi körét.

Végül a Levy formula további következményeként ismertetek egy eljárást, ami elvileg lehetővé teszi, hogy a módosított lokális paramétert kísérleti adatok nélkül próbáljam meg meghatározni. Levy a [71] cikkében származtat egy kifejezést ((30)-as formula a cikkben) nem-degenerált, első gerjesztett állapotot tartalmazó sokasági rendszerre, mely magába foglalja a sokasági kicserélődési és korrelációs potenciál ω paraméter szerinti deriváltját. Ezt a formulát kicsit általánosabban felírva fogom alkalmazni, mint egy feltételt, ami segít a módosított paraméter meghatározásában. A formulát kicsit eltérően vezetem le, nevezetesen a kiindulási alapom a Levy-féle gerjesztési energiát számoló kifejezés 4.19. formula. Átrendezve a (4.19). képletet és felhasználva a sokasági Kohn—Sham egyenletet (4.12. egyenlet) első gerjesztés esetén a

$$E_{gerj} - E_{alap} + \varepsilon_{alap}^N = \langle \varphi_{N+1}^\omega | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n^\omega(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}[\omega; n(\mathbf{r})] | \varphi_{N+1}^\omega \rangle$$

egyenletet kapom, ahol E_{gerj} , E_{alap} a gerjesztett és az alap állapot totális energiáját jelenti, ε_{alap}^N pedig az alapállapotú számolásnál a legfelső betöltött Kohn—Sham pályaenergiát. Az egyenlet másik oldalán a sokasági Kohn—Sham operátor legfelső, nem-nulla betöltésű egyelektron sajátfüggvény szerinti várhatóértéke látható. Mindkét oldal ω szerinti deriváltját tekintve, nyilvánvalóan a bal oldal nulla, a jobb oldalon pedig a Hellmann-Feynman tétel értelmében csak az operátoroknak kell venni a deriváltját. Ezek közül a kinetikus energia operátora, illetve a magok elhelyezkedéséből származó külső potenciál nem függ a sokasági paramétertől, így deriváltjuk eltűnik. Mindezeket figyelembe véve a

$$0 = \langle \varphi_{N+1}^\omega | \int \frac{dn^\omega(\mathbf{r}')}{d\omega} d^3\mathbf{r}' | \varphi_{N+1}^\omega \rangle + \langle \varphi_{N+1}^\omega | \frac{dv_{xc}[\omega; n^\omega(\mathbf{r})]}{d\omega} | \varphi_{N+1}^\omega \rangle \quad (6.3)$$

feltételt kapjuk. Azaz a kicserélődési potenciálnak olyan alakúnak kell lennie, hogy a kicserélődési és korrelációs potenciál sokasági paraméter szerinti deriváltjának, illetve a sűrűség ω szerinti deriváltjából számolt Coulomb potenciálnak a legfelső, nem-nulla

betöltésű pálya szerint vett várható értékeik összegének el kell tűnnie. Vizsgáljuk meg, hogy milyen eredményre vezet valamilyen konkrét funkcionálok alkalmazása. Legyen a legelső az $X\alpha$ alak, és az egyszerűség miatt a kiterjesztést a Nagy Á. által javasolt eljáráshoz hasonlóan teszem meg, azaz az α paramétert

$$\alpha(\omega) = \tau(\omega)\alpha_{\text{alapállapot}}$$

módon változtatom. Ekkor a sokasági kicserélődési potenciál

$$v_x[\omega; n_\omega(\mathbf{r})] = \tau(\omega)\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_\omega^{1/3}(\mathbf{r}) = \tau(\omega)V_{\text{alap}}^{X\alpha}[n_\omega]$$

alakú lesz, ahol $\tau(\omega)$ az eddig illesztéssel meghatározott paraméter, α pedig valamelyik alapállapotú érték. Az $n_\omega(\mathbf{r})$ a sokasági sűrűséget jelöli. Elvégezve a paraméter szerinti deriválást, és visszahelyettesítve a 6.3. egyenletbe kapjuk

$$\begin{aligned} 0 = & \langle \varphi_{N+1}^\omega | \int \frac{dn^\omega(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' | \varphi_{N+1}^\omega \rangle + \frac{d\tau(\omega)}{d\omega} \langle \varphi_{N+1}^\omega | V_{\text{alap}}^{X\alpha}[n_\omega] | \varphi_{N+1}^\omega \rangle + \\ & + \tau(\omega) \langle \varphi_{N+1}^\omega | \frac{dV_{\text{alap}}^{X\alpha}[n_\omega]}{d\omega} | \varphi_{N+1}^\omega \rangle . \end{aligned} \quad (6.4)$$

Ez $\tau(\omega)$ -ra egy elsőrendű differenciálegyenlet. Ezt általánosan nem lehet megoldani, hiszen a várható értékek is függenek a sokasági paramétertől. Egyszerűsödik azonban a kép, ha felhasználjuk az illesztéseknek azt a tapasztalatát, hogy a $\tau(\omega)$ függvény számos esetben lineárisan függött a sokasági paramétertől. Legyen

$$\tau(\omega) = A\omega + B$$

alakú, mely egyelőre két ismeretlen konstans tartalmaz. Az illesztett görbék közül az is látszik, hogy első gerjesztésnél az $\omega \rightarrow 0$ határesetben mindig az alapállapotú értékhez tartott az illesztett görbe. Ebből az következik, hogy $B = 1$. Így már csak az A marad ismeretlen, amit azonban explicit ki tudunk fejezni a 6.4. formula segítségével, nevezetesen

$$A = - \frac{\langle \varphi_{N+1}^\omega | \int \frac{dn^\omega(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' | \varphi_{N+1}^\omega \rangle + \langle \varphi_{N+1}^\omega | \frac{dV_{\text{alap}}^{X\alpha}[n_\omega]}{d\omega} | \varphi_{N+1}^\omega \rangle}{\langle \varphi_{N+1}^\omega | V_{\text{alap}}^{X\alpha}[n_\omega] | \varphi_{N+1}^\omega \rangle + \omega \cdot \langle \varphi_{N+1}^\omega | \frac{dV_{\text{alap}}^{X\alpha}[n_\omega]}{d\omega} | \varphi_{N+1}^\omega \rangle} \quad (6.5)$$

A számolás menete ennek megfelelően a következőképp alakul: Rögzítünk valamilyen ω értéket, és az $X\alpha$ potenciál alapállapotú alakjával végzünk egy önkonzisztens futtatást. Az eredményül kapott $\varphi_{N+1}^\omega, n_\omega, \frac{dn^\omega(\mathbf{r})}{d\omega}$ mennyiségeket behelyettesítve a 6.5. képletbe egy új A értéket lehet számolni, amivel ismét végzünk egy új önkonzisztens számolást. A ciklust addig kell ismételni, míg az A értékének a változása valamilyen küszöb érték alá nem esik. Azaz lényegében itt egy kettős önkonzisztens eljárásról van szó. Jelen pillanatban ezen vizsgálatok folynak, melyek eredményei már nem képezik a disszertáció témáját.

IV. rész

Összefoglalás

Dolgozatomban a sűrűségfunkcionál elmélet tárgykörébe tartozó különböző kutatásaim eredményeit foglaltam egybe. A disszertáció elméleti összefoglaló részében áttekintettem a vizsgálataim során használt különböző eljárások, számolási módszerek elméleti hátterét. Ez egyrészt magába foglalta a hagyományos alapállapotú DFT-re vonatkozó ismereteket, másrészt ismertettem a sűrűségfunkcionál elmélet gerjesztett állapotú rendszerekre való kiterjesztésére vonatkozó fontosabb eddigi eredményeket.

Az alapállapotú esetre vonatkozóan bemutattam a modern DFT alapját adó Hohenberg—Kohn-tételeket [8], valamint a számolásokban leginkább elterjedt Kohn—Sham-eljárást [7]. Az alaptételek kapcsán csak érintőlegesen megemlítettem azokat az elvi problémákat (V reprezentabilitási kérdés, N reprezentabilitási kérdés), melyek elvezettek a DFT elméletének legáltalánosabb megfogalmazásához a Levy-féle korlátozott keresés módszeréhez [42]. A törzsnívó eltolódásokhoz áttekintettem az ionizációs energiára vonatkozó számolási lehetőségeket. Ez egyrészt a totális energiakülönbségek módszerét jelenti [98], másrészt a Slater-féle átmeneti állapotú számolást [33]. Ezek után tértem rá a sűrűségfunkcionál elmélet egyik legintenzívebben kutatott területének számítókicserélődési és korrelációs energiafunkcionálok áttekintésére. Ennek keretében ismertettem a legegyszerűbb lokális típusú közelítés, az $X\alpha$ funkcionál különböző alakjait [4][5][14][15][6], és a különböző konstansok elméleti hátterét. Ezt követően a lokális közelítés javítására kifejlesztett gradienses korrekciót tartalmazó funkcionálok közül áttekintettem az általam is használt Becke-féle kifejezés [18] levezetésének főbb lépéseit ($X\alpha\beta$ [16], $X\alpha\beta\gamma$ [17] formulák) valamint összefoglaltam a gradienses korrekció származtatásának az előzőtől eltérő elvi alapú, az elsőrendű sűrűségmátrix gradienses sorfejtésén nyugvó elméletét. Fontosnak tartom kiemelni, hogy az $X\alpha\beta$ alak esetében a gradienses korrekció additív alakja - a konstanstól eltekintve - több különböző elvi megfontolás alapján is hasonlónak adódott. Végezetül a gradienses korrekciók kapcsán áttekintettem a Perdew-Wang [20] és a Langreth-Mehl [19] potenciálok származtatását. A korrelációs funkcionáloknál felsorolásszerűen ismertettem a lokális alakokat, az ezek levezetése során használt főbb fizikai megfontolásokat, valamint az általam is használt, gradienses korrekciót tartalmazó Lee-Young-Parr [32] korrelációval kapcsolatos elméleti hátteret. A kicserélődési és korrelációs funkcionálok áttekintésére vonatkozó részt a kémiai számolásokban gyakran használt hibrid funkcionál (B3LYP, [60]) levezetésének vázlatos ismertetésével zártam.

Az elméleti bevezető második felében a DFT gerjesztett állapotú rendszerekre való kiterjesztésének legfontosabb elméleteit mutattam be. Összegeztem az eddig kifejlesztett elméleteket, valamint kicsit részletesebben áttekintettem a leginkább elterjedtnek tűnő lineáris válasz elméletet. A gerjesztett állapotú elméletek áttekintésére vonatkozó fejezet nagyobb felében az általam végzett vizsgálatok elméleti alapját adó sokasági sűrűségfunkcionál elmélet alaptételét és az eddigi legfontosabb

következményeit foglaltam össze.

Ezen elméleti áttekintés után ismertettem a saját kutatási eredményeimet. Az elméleti bevezetőhöz hasonlóan, ezen vizsgálatokat is két nagyobb egységre lehetett bontani: egyrészt az alapállapotú rendszerek vizsgálatával kapcsolatos számolásokra [82], [83], [84], másrészt a gerjesztett állapotú elméletek közül a sokasági DFT-re vonatkozó kutatásokra [85], [86]. Az alapállapotú vizsgálatok egyik részét az alumínium klaszterek központi alumínium atomjának 1s, 2s, 2p elektronjainak ionizációs energiaértékében, a környező atomok hatására bekövetkező változásának a számolása adja. Hangsúlyozni szeretném, hogy a DFT ilyen irányú alkalmazása elvétve fordul elő az irodalomban, eddig elsősorban a Hartree-Fock módszer alkalmazásával lehet találkozni. Éppen ezért érdekes a kétféle eljárás eredményeinek akár csak alapszintű összehasonlítása, illetve a DFT-n belül annak vizsgálata, hogy a különböző kicserélődési és korrelációs potenciálok mennyiben befolyásolják a számolások eredményeit. Megállapítottam, hogy a fémekre mért értékhez képest a sűrűségfunkcionál elméleti számolások közelebbi eredményt adnak, mint a Koopmans-tétel szintű Hartree-Fock számolások (5.4. táblázat). A klaszterek méretének növelése esetén a Hartree-Fock és a DFT módszer hasonló konklúzióra vezetett: a központi atom törzsnívó eltolódása nem monoton módon tart a fémrácsbeli értékhez. Ezt a környező atomok árnyékolási hatásával illetve a töltésátrendeződés segítségével értelmeztem. Megmutattam, hogy bár az ionizációs energia értékei érzékenyek a különböző kicserélődési funkcionálokra (5.2. és 5.3. táblázat), az eltolódási eredményekben ez kevésbé érzékelhető (5.4. táblázat). Lényegesebbnek mutatkozott a számolási eljárás (Δ SCF módszer vagy Slater-féle átmeneti állapot módszere) megválasztásának a kérdése. A Kohn-Sham pályaeenergia értékek felhasználásával kapott ionizációs energia értékek (Slater-módszer) kevésbé voltak érzékenyek a konvergenciára, mint a totális energiák különbségéből kapott eredmények. Ez természetes következménye annak a ténynek, hogy a totális energiák különbségével kis mennyiséget próbáltunk meg meghatározni két nagyobb abszolút értékű mennyiség különbségének a segítségével.

Az alapállapotú vizsgálataim másik nagy csoportját a hidrogénhídkötést tartalmazó rendszerek adták. Ezen belül a nukleinsavak bázisai közötti kölcsönhatást vizsgáltam a HF és a DFT módszerével. Először a hipoxantin nukleobázisnak a természetes nukleobázisokkal való dimer rendszerére (5.5. ábra) végeztem számolásokat Becke, B3LYP és HF módszerekkel. A kötési energia sorrend tekintetében mindhárom módszer hasonló eredményre vezetett (5.7. táblázat), az optimalizált hidrogénkötés távolságok esetében, illetve a polarizációs bázisfüggvények használatának tekintetében eltérések mutatkoztak a különböző módszerek között (5.6. táblázat). Az optimalizált geometriákkal kapcsolatban el lehet mondani, hogy - egy esettől eltekintve - mind-egyik módszer szerint közel planáris elrendezést kaptam. A kivétellel kapcsolatban

érdemes megjegyezni azt a tényt, hogy ez volt az egyetlen eset, ahol a kötésekben résztvevő hidrogéneket ugyanaz a molekula szolgáltatta. Az összes többi esetben mindkét molekula 1-1 hidrogént adott a kötéshez. Módszertől független eredmény továbbá az is, hogy Watson—Crick, illetve Hoogsteen típusú kötések kialakítására egyaránt alkalmas rendszerek esetén mindig a Hoogsteen típusú bizonyult a gyengébb kötésnek. Ezeknek a vizsgálatoknak a fő eredményének mégis azt tartatom, hogy igen egyszerű modellrendszer segítségével sikerült visszaadni a kísérletek által kapott kötési energia sorrendet. A hidrogénhidrkötést tartalmazó rendszerek másik vizsgált csoportját jelentették a három nukleobázis kölcsönhatásából álló triplex rendszerek. Fontosnak érzem hangsúlyozni, hogy tudomásom szerint *ab initio* szintű vizsgálatokat eddig még nem végeztek ilyen típusú rendszerekre. A számolásokat a dimer vizsgálatokhoz hasonló egyszerű modellrendszeren végeztem, és a B3LYP illetve a HF módszereket használtam. A fő kérdés ebben az esetben is a kötési sorrend megállapítása volt, azonban a rendszer segítségével vizsgáltam azt is, hogyan függ az eredmény a választott módszertől illetve az alkalmazott Gauss-bázis nagyságától. Megállapítottam, hogy a bázis növelésekor mindig nőtt az optimális kötéstávolság; a módszer tekintetében a Hartree-Fock és a B3LYP kicserélődési és korrelációs funkcionállal alkalmazott DFT esetén a sűrűségfüggvényes eljárás eredményezett rövidebb kötéshosszakat. Ezeket az állításokat megerősítették a dimer rendszerre vonatkozó eredmények is.

Végül a dolgozat utolsó egységét a sokasági sűrűségfüggvényes elmélet körébe tartozó vizsgálatok adták. Ezen kutatások fő célja a sokasági elméletben megjelenő kicserélődési és korrelációs funkcionálnak a sokasági paramétertől való függésének a vizsgálata volt. Ennek keretében alapállapotú számolásokban használt funkcionálok terjesztettem ki a sokasági elméletre az $X\alpha$ típusú rész illesztésével. A sokasági $\gamma(\omega)$ -t kísérleti értékek felhasználásával számolt sokasági energiára való illesztés segítségével határoztam meg He, Be és B atomok első, második és harmadik gerjesztése esetén. Megállapítottam, hogy ezeknél az atomoknál - a He első gerjesztését leszámítva - az illesztési paraméter ($\gamma(\omega)$ görbe) mindig lineáris függést mutatott a sokasági paraméter változtatására (6.1. , 6.2. , 6.3. ábra). Figyelembe véve az irodalom ide vonatkozó eredményeit [76], általában is kijelenthető, hogy néhány atom (He, F, Na, Cl) első gerjesztését leszámítva mindig lineáris függés tapasztalható. A kivételes esetekben (He, F, Na, Cl) az illesztett görbéknek parabolyszerű minimuma volt. A többi atom esetében, illetve magasabb gerjesztésekre a $\gamma(\omega)$ egyenes meredeksége atomonként és gerjesztési állapotonként különbözött. Ezeket a megállapításokat nem befolyásolta, ha alapállapotú alakú gradienses korrekciót, illetve kicserélődést tartalmazó funkcionálok esetén végeztem el az illesztést. A gerjesztési energiák különböző számolási lehetőségeit összevetve megállapítottam, hogy a pályakülönbségekkel számolt gerjesztési energiáknál a Levy-formulával számolt értékek mutatták a legkisebb

érzékenységet az illesztésre, a Gross-féle alaknál viszont jelentős járulékot adott a kicserélődési és korrelációs energiatag sokasági paraméter szerinti deriváltja. A sokasági vizsgálatok zárásaként a Levy-féle alakot vizsgáltam meg részletesebben. Megállapítottam, hogy a legfelső, nem-nulla betöltésű Kohn-Sham pályához tartozó energiaérték mind az alapállapotra illesztett γ_0 paraméter, mind az illesztett $\gamma(\omega)$ paraméterrel alkalmazott kicserélődési potenciál esetében enyhén csökkent. Végezetül, a Levy formulát, mint feltételt alkalmazva, ismertettem egy elvi lehetőséget a lineáris függésű $\gamma(\omega)$ paraméter kettős önkonzisztens módon való meghatározására. Eredményeimet tézisszerűen a következőképp lehet összefoglalni:

- Új, gradienses korrekciót tartalmazó kicserélődési funkcionálokat (Langreth-Mehl, Perdew-Wang, Becke) építettem be a szegedi MS-X α programcsomagba [82].
- Sikeresen alkalmaztam a DFT módszerét alumínium klaszterek (AlAl_{12} , $\text{AlAl}_{12}\text{Al}_6$) központi Al atomjának 1s, 2s, 2p törzsnívó eltolódásának vizsgálatára [82], valamint meghatároztam ugyanezen mennyiségeket Koopmans szintű HF módszerrel is a *Gaussian98* programcsomaggal.
- Megállapítottam, hogy bár az ionizációs energiák érzékenyek az alkalmazott funkcionálra, az ionizációs energiák különbségéből számolt törzsnívó eltolódásban már nem jelentkeznek a különbségek. A törzsnívó eltolódás inkább az alkalmazott számolási módszereknél (Slater-féle átmeneti módszer vagy totális energiák különbségének módszere) mutatott nagyobb eltérést [82]. A DFT-s számolásokkal kapott eltolódások a fémre mért értékekhez minden esetben közelebb voltak, mint a HF módszerrel kapott eredmények.
- Az eltolódások értékei - mindegyik módszer szerint - a klaszter méretének növelésével nem-monoton módon tartanak a kísérleti értékekhez. Ezt az eredményt a töltésátrendezés, illetve a szomszédos atomok árnyékolási hatásának a segítségével értelmeztem [82].
- Sikeres és hiánypótló DFT és HF számolásokat végeztem a *Gaussian98* programcsomaggal hipoxantin molekulának adenin, timin, citozin és guanin nukleobázisokkal alkotott dimer rendszerének vizsgálatára. Számolásokkal is alátámasztottam a kísérletekből kapott kötési energia sorrendet a legegyszerűbb modellrendszer alkalmazásával [83].
- Az alkalmazott különböző kicserélődési és korrelációs potenciálok (Becke, B3LYP) kapcsán megállapítottam, hogy a kötési energia sorrendet nem befolyásolta lényegesen a választott funkcionál. Az optimalizált kötéstávolságok, és így a kötési

energiák értéke viszont már érzékeny a módszerre, valamint a számolásokban alkalmazott Gauss-bázis nagyságára [83].

- Elsőként végeztem *ab initio* szintű (HF és DFT) vizsgálatokat nukleobázisok által alkotott triplex rendszerekre, nevezetesen 2-aminopiridin, 2-aminoquinolin, 2-aminopirrol és 2-aminoindol mesterséges nukleobázisok, valamint a DNS-ben előforduló nukleobázisok alkotta triplexekre [84].
- Megállapítottam, hogy a rendszereket alkotó molekulák közötti hidrogénhid-kötéshossza minden esetben csökkent a HF számolások eredményéhez képest, ha azonos bázis mellett B3LYP funkcionált alkalmaztam a DFT-s számolásokban. Amennyiben a Gauss-bázist növeltem, és az alkalmazott elméletet hagytam változatlanul, úgy mindig nőtt az optimális kötéshossz. A két hatás eredményeként a HF/3-21 típusú számolások, és az elméletileg jóval pontosabb, ám lényegesen nagyobb hely és időigényű B3LYP/6-31** számolások eredményei igen hasonlóak voltak [84].
- A gerjesztett állapotú rendszerek vizsgálatára kifejlesztett sokasági DFT-ben vizsgáltam a sokasági elméletben megjelenő kicserélődési és korrelációs funkcionálnak a sokasági paramétertől való függését. Ennek keretében első lépésként beépítettem az elméletet az atomi számolásokra kifejlesztett Hermann-Skilman programba. A sokasági funkcionálok vizsgálatához az alapállapotú számolásokban használt funkcionálokot terjesztettem ki a

$$E_{XC}(n^\omega(\mathbf{r}); \gamma) = E_{XC}(n^\omega) + (\gamma(\omega) - 1) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega)$$

módon, ahol a $\gamma(\omega)$ paramétert úgy határoztam meg, hogy a sokasági futás egzaktul visszaadja a kísérleti adatokból számolt sokasági totális energiát. Az illesztések eredményeit He, Be és B atomok első, második és harmadik gerjesztést tartalmazó sokasági rendszerére ismertettem. [85], [86]

- A He esetében (és további számolások alapján más atomoknál is, pl. F, Na, Cl) első gerjesztésnél az illesztett görbének parabolyszerű minimuma volt. Megállapítottam, hogy más atomokra, illetve magasabb gerjesztésekre az illesztett paraméternek a sokasági paramétertől való függése mindig lineáris volt, és a $\gamma(\omega)$ függvény meredeksége atomonként és gerjesztési állapotonként különbözött. Egy adott gerjesztést és atomot tekintve azt kaptam, hogy a funkcionál alakjára nem érzékeny a lokális tagjában illesztett görbe, a gradienses és korrelációs járulékok lényegében nem befolyásolják az eredményeket. Megállapítottam, hogy az illesztett γ eltérése az alapállapothoz illesztett γ_0 paramétertől He-ra 15%-nál

kevésbé tért el az első három gerjesztés esetében, a Be és B esetében pedig sehol nem haladta meg a 3%-ot [85], [86].

- He, Be, B atomokra meghatároztam ($X\alpha$ és Becke kicserélődési funkcionál esetén) a Levy-formulában szereplő legfelső nem-nulla betöltésű Kohn-Sham pályae-nergianak az ω -függését, és megállapítottam, hogy mind az alapállapotra illesztett γ_0 paraméter, mind az illesztett $\gamma(\omega)$ -val végzett számolások esetén a pályae-nergia enyhén csökken. A Levy formulát, mint feltételt alkalmazva, ismerttettem egy elvi lehetőséget a lineáris függésű $\gamma(\omega)$ paraméter kettős önkonzisztens módon való meghatározására.

V. rész

Summary

In the present work I collected the results of my researches in the field of Density Functional Theory (DFT). In the theoretical background part of the dissertation I surveyed the different methods and calculation processes used in my investigations. It consists of two main parts: the traditional ground state level theory and the results of the extension of the DFT to excited states.

Concerning the ground state level theory I presented the two fundamental theories of the modern Density Functional Theory, namely the Hohenberg—Kohn theorems [8] and I also presented the theory developed for the calculations by Kohn and Sham [7]. In connection with these base theorems I mentioned the theoretical problems (V and N representability questions) which led to the most general formulation of the DFT, the Levy’s constrained search method [42]. Because of the binding energy shifts investigations I also surveyed the possible calculation schemes for the ionization energy calculation. There are two possibilities: The total energy difference method [98] and the Slater’s type transition state method [33]. Then I turned my attention to the survey of the exchange and correlation functionals, which is the most crucial part of the DFT. In the frame of this I looked over the different forms of the most simple local type approximation, the $X\alpha$ approximation, and the theoretical origin of the difference of the constant in these formulations [4][5][14][15][6]. Following these I outlined the evaluation of the Becke functional form ($X\alpha\beta$ [16], $X\alpha\beta\gamma$ [17] formulas), which I used in my investigations. This is a gradient corrected functional, developed for the improving of the local approximation, and I also presented another way of derivation for the gradient correction (which resulted in a similar gradient term as in the $X\alpha\beta$ formula with a different constant), namely the gradient expansion of the first order density matrix. Finally I summarized the main steps of the derivation of the Langreth—Mehl [19] and the Perdew—Wang [20] exchange functionals. Then I enumerated the local type correlation functionals with any connection with the functionals used in my calculations, and I mentioned the principles applied in the creation of these functionals. I also presented the derivation of the Lee—Young—Parr correlation [32], which contains gradient corrections. I closed this part with the sketchy proof of the hybrid functionals (B3LYP, [60]), which are widely used in chemical and biological calculations.

In the second half of the theoretical background part I overviewed the most important theories for the extension of the DFT for excited states. I summarized the different theories and wrote in a little bit more detail about the linear response theory, which seems to be the most widely used in calculations. In the largest part of the excited state section I surveyed the basic theories of the ensemble Density Functional Theory and the most important consequences of them, the theoretical background of my excited state investigations.

Following the theoretical background part the results of my researches are pre-

sented in a separated section. These investigations could be divided into two parts in accordance with the previous section: the ground state systems calculations [82], [83], [84] and the excited states investigations [85], [86]. The ground state level systems calculations contained the core electron (1s, 2s, 2p) binding energies shift calculation of the central Aluminium atom in different size of Aluminium clusters (AlAl_{12} , $\text{AlAl}_{12}\text{Al}_6$). I would like to emphasize that the application of the DFT for this type of calculation is very rare, the Hartree—Fock (HF) method dominates the literature. That's why it is important to compare the two methods even on a very basic level, or to see the effects of the different exchange and correlation potentials. It was found that the DFT methods provided a better agreement with the experimental metal shift data than the Koopmans-level HF calculations (Table 5.4). The HF and the DFT methods led to the same conclusion when the size of the cluster was increased: The core level binding energy shift of the central atom was not tending monotonically to the metal's value. I interpreted this as the consequence of the screening effects of the neighbouring atoms and the charge-transfers between the different shells of atoms. I showed that although the value of the ionization energies were sensitive to the different functionals (Tables 5.2, 5.3), they were less noticeable in the binding energy shifts (Table 5.4). The choice of calculation method (ΔSCF or Slater's transition state method) seemed to be more significant. The ionization energies provided by the Kohn-Sham orbital energies (Slater's method) were less sensitive to the convergence than the results of the total energy difference calculations. This was the natural consequence of the fact that I tried to determine a little quantity as the difference of two big absolute value quantities in case of the ΔSCF calculation scheme.

The second group of the ground state level investigations were the Hydrogen-bonding systems. Within these the interactions of the DNA bases ("nucleobases") were investigated with HF and DFT methods. First, calculations were performed on the dimer system of the Hypoxanthine and the natural nucleobases (Figure 5.5) with Becke, B3LYP and HF methods. From the respect of the order of the binding energies all the three methods led to the same result (Table 5.7), but from the respect of the length of the H-bondings or the usage of the polarization functions there were differences between the different methods (Table 5.6). In connection with the optimized geometries I could say that all but one calculations resulted in a near planar conformation. In connection with this exception it is worth noting that this was the only case where both of the Hydrogens were provided by the same molecule. In all the other cases both molecules provided one Hydrogen into the binding. Furthermore, I found it a method-independent fact that if both the Watson-Crick and the Hoogsteen types of H-bonding occurred, the Hoogsteen type was always the weaker. However, I think the significance of these investigations is that I could reproduce the exper-

imental binding energy preference order with calculations in the frame of this very simple model systems. Four types of triplex were the other investigated group of the H-bonding systems, built up from the interaction of a natural nucleobase pair and an artificial nucleobase-like molecule. I would like to underline that according to my knowledge no *ab-initio* level investigation has been done before for any kind of DNA type triplex system. I performed the calculations in the frame of similarly simplified model systems as in the case of the dimers with HF and DFT (with hybrid functional) methods. In this case too, the main question was the binding preference order of the different artificial molecules, and I also investigated how the results depended on the choice of the Gaussian basis set and the calculation method. I could see that if I increased the number of the basis functions, the optimum bond lengths were always longer. In connection with the calculation method I found that if the basis set was the same in the calculations, the DFT (with the B3LYP functional) method always provided shorter bond lengths compared to the HF method. The results of the dimer calculations were in good agreement with these statements.

Finally, the last chapter of my research section is the review of my results in the ensemble Density Functional Theory. The aim of the investigations was to study the dependence of the exchange-correlation potential on the change of the ensemble parameter. For this purpose I extended ground state level functionals by fitting of the $X\alpha$ part. The ensemble $\gamma(\omega)$ was determined by fitting the total energy to experimental data for the 1st, 2nd and 3rd excited states of He, Be and B atoms. I pointed out that all but one case - the 1st excitation of the He atom - the fitting parameter ($\gamma(\omega)$) had linear dependence on the change of the ensemble parameter (Figures 6.1, 6.2, 6.3). Concerning the results of the other investigations in the literature [76], in general I can say that except the first excitation of a few atoms (He, F, Na, Cl) the $\gamma(\omega)$ curve always has a linear dependence. I could find a parabolic type of dependence on the ensemble parameter at the exceptions. In the other cases, the slope of the curves was changed from state to state and from atom to atom. This property was not influenced by the ground state form gradient or correlation corrections. In connection with the different excitation energy calculation methods I could say that the excitations obtained by the Levy' formula were less sensitive to the fitting compared with the Gross's formula calculations, where the effect of the $\frac{\partial E_{xc}([n(\mathbf{r});\omega,\mathbf{r}]}{\partial \omega}$ was significant. At the end of the ensemble DFT investigations I tested the Levy's formula. I found that the Kohn-Sham orbital energy of the highest, non-zero occupation number orbital has a slightly descending linear dependence on the ω parameter in both the γ_0 and $\gamma(\omega)$ cases. Finally, using the Levy's formula as a condition, I laid down the basis of the determination of a linear $\gamma(\omega)$ curve with a double self-consistence method. The thesis-like summary of my results is the following:

-
- I built in new exchange functionals (Langreth-Mehl, Perdew-Wang, Becke) into the Szegedien MS- $X\alpha$ program code [82].
 - I successfully applied the DFT method to determine the 1s, 2s, 2p binding energy shifts of the central Aluminium atom in Aluminium clusters ($AlAl_{12}$, $AlAl_{12}Al_6$) [82]. I also determined the shifts with Koopmans level HF calculation with the *Gaussian98* program package.
 - I showed that although the value of the ionization energies were sensitive to the different functionals, they were less noticeable in the binding energy shifts. The choice of calculation method (Δ SCF or Slater's transition state method) seemed to be more significant [82]. It was found that the DFT methods provided a better agreement with the experimental metal data than the Koopmans-level HF calculations.
 - The HF and the DFT methods led to the same conclusion when the size of the cluster increased: The core level binding energy shift of the central atom was not tending monotonically to the metal's value. I interpreted this as the consequence of the screening effects of the neighbouring atoms and the charge-transfers between the different shells of atoms [82].
 - Successful and suppletory calculations were performed with DFT and HF methods to the dimer systems of the Hypoxanthine molecule with Adenine, Cytosine, Guanine and Thymine DNA bases with the *Gaussian98* program. I reproduced the experimental results of the binding energy preference order with these simple model systems [83].
 - From the respect of the order of the binding energies all the applied functions (Becke, B3LYP) led to the same result, but from the respect of the length of the H-bondings and consequently in the bonding energies there were differences between the different methods. The results were also sensitive to the size of the Gaussian basis set [83].
 - I pioneered *ab initio* calculations (HF and DFT) to triplex systems, namely 2-aminopyridin, 2-aminoquinoline, 2-aminopyrrole and 2-aminoindole molecules forming triplexes with the natural DNA bases pairs [84].
 - I found that if the basis set was the same in the calculations, the DFT (with the B3LYP functional) method always provided shorter bond lengths compared to the HF method. I could see that if I increased the number of the basis functions, the optimum bond lengths were always longer. In connection with the calculation

method the result of the two effects is that the HF/3-21 type calculations and the more sophisticated but much more time and memory consuming B3LYP/6-31** calculations led to very similar results [84].

- I investigated the dependence of the exchange and correlation functions on the ensemble parameter in the frame of the ensemble DFT developed for excited states. First, I coded the theory into the Hermann-Skilman atomic calculation program, and the necessary exchange and correlation functionals. I extended the ground state form of the functionals as

$$E_{XC}(n^\omega(\mathbf{r}); \gamma) = E_{XC}(n^\omega) + (\gamma(\omega) - 1) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega) \quad ,$$

where the $\gamma(\omega)$ parameter was determined by the fact that the ensemble calculation provides the exact ensemble total energy. I presented the results for the 1st, 2nd and 3rd excited states of He, Be and B atoms [85], [86].

- I found parabolic minimum of the fitted $\gamma(\omega)$ curve in case of the 1st excitation of the He (and according to the calculations for further atoms e.g. F, Na, Cl). The dependence of the fitted parameter was linear for other atoms and for higher excitations, and the slope of the curves was changed from state to state and from atom to atom. Concerning a state of an atom, the features of the fitted curve was not influenced by the presence of the gradient or the correlation corrections. I found that the difference between the fitted parameter and the ground state fitted value (γ_0) was less than 15% for He at the first three excitations, and in case of the Be and the B it never exceeded the 3% [85], [86].
- I determined the dependence (in cases of the $X\alpha$ and the Becke potential) of the highest, non-zero occupation number Kohn-Sham orbital energy dependence on the ω parameter. I found that in both of the ground state fitted γ_0 and the fitted $\gamma(\omega)$ cases the orbital energies slightly decreased. Using Levy's formula as a condition, I outlined a possible way to determine the linear type $\gamma(\omega)$ curve by a double self-consistent process.

VI. rész

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani családomnak és Claire Schieffernek, támogató türelmükért és megértésükért, ami a biztos, nyugodt háttérrel jelentette ezen munka elkészültéhez.

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Gyémánt Ivánnak, hogy mindvégig támogatott a dolgozat elkészítésében és ráirányította figyelmemet a sűrűségfunkcionál elméletre.

Külön szeretném megköszönni Dr. Bartha Ferencnek és Dr. Bogár Ferencnek, hogy önzetlenül, mindig nyitottak voltak vélt vagy valós problémáimra, valamint a Szegedi Tudományegyetem Elméleti Fizika Tanszékének dolgozóinak, akik között mindig otthon érezhettem magam.

Végül köszönöm barátaimnak, akiknek erkölcsi támogatása és hite bennem szintén rendkívül sokat jelentett számomra.

Irodalomjegyzék

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (1926) 542.
- [2] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [3] C.F. von Weizsäcker, Z. Phys. 96 (1935) 431.
- [4] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [5] R. Gáspár, Acta. Phys. Hung. 3 (1954) 263.
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 381.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140A (1965) 1133.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [9] A.K. Rajagopal, J. Callaway, Phys. Rev. B 7 (1973) 1912.
- [10] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629.
- [11] M.M. Pant, A.K. Rajagopal, Solid State Commun. 10 (1972) 1157.
- [12] E. Runge and E.K.U. Gross: Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997.
- [13] L.N. Oliveira, E.K.U. Gross 'es W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2430.
- [14] Á. Nagy, Int. J. Quant. Chem. 31 (1987) 269.
- [15] K. Schwarz, Phys. Rev. B 5 (1972) 2466.
- [16] F. Herman, J.P. Van Dyke, I. B. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 807.
- [17] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 84 (1986) 4524.
- [18] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [19] D.C. Langreth and M.J Mehl, Phys. Rev. B 28 (1983) 1809. Err. Phys. Rev. B 29 (1984) 2310.

-
- [20] J.P. Perdew and Wang Yue, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [21] A.E. DePristo and J.D. Kress, Phys. Rev. A 35 (1987) 438.
- [22] A.E. DePristo and J.D. Kress, J. Chem. Phys. 86 (1987) 1425.
- [23] S.H. Vosko and L.D. MacDonald, in *Condensed Matter Theories* Vol 2, ed. by P. Vashishta *et al* (1987) 101. oldal
- [24] J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Iafrate, Phys. Lett. A 146 (1990) 256.
- [25] E.P. Wiegner, Phys. Rev. 46 (1932) 1002.
- [26] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, Phys. Rev. 106 (1957) 364.
- [27] W.J. Carr and A.A. Maradudin, Phys. Rev. A 133 (1964) 371.
- [28] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. C 4 (1971) 2064.
- [29] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13 (1976) 4274.
- [30] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [31] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [32] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [33] J.C. Slater, *The Self-consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill Book Co. , New York, 1974) Vol.4 51. oldal
- [34] A.K. Theophilou, J. Phys. C 12 (1978) 5419.
- [35] L.N. Oliveira, E.K.U. Gross, W. Kohn, Phys. Rev. A 37 (1988) 2805.
- [36] L.N. Oliveira, E.K.U. Gross, W. Kohn, Phys. Rev. A 37 (1988) 2809, 2821.
- [37] M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross: Phys. Rev. Lett. 76, 1212 (1996)
- [38] A. Görling: Phys. Rev. Lett. 54 (1996) 3912.
- [39] X. Gonze and M. Scheffer: Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 4416.
- [40] M. Levy és Á. Nagy, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4361.
- [41] R.M. Dreizler, E.K. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 1990.
- [42] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (1979) 6002.
- [43] M. Levy, Phys. Rev. A 26 (1982) 1200.

- [44] M. Lieb, *Int. J. Quantum. Chem.* 24 (1982) 243.
- [45] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- [46] R.M. Dreizler, J. de Providencia (Eds.), *Density Functional Methods in Physics*, Plenum Press, New York, 1985.
- [47] E.K.U. Gross, R.M. Dreizler (Eds.), *Nato ASI Series Vol. B 337*, Plenum, New York, 1995.
- [48] T. Koopmans, *Physica* 1 (1933) 104.
- [49] P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474.
- [50] *Theory of the inhomogenous electron gas* ed.: S. Lundqvist and N.H. March (Plenum, New York, 1983) 142. oldal
- [51] M. Levy és R.G. Parr *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2702.
- [52] H.J. Silverstone, *Phys. Rev. A* 23 (1981) 1030.
- [53] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 7184.
- [54] E.K.U. Gross, PhD tézis University of Frankfurt (1980)
- [55] P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1665.
- [56] P. Nozières és D. Pines, *Phys. Rev.* 111 (1958) 442
- [57] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* 45 (1980) 566.
- [58] R. Colle, O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* 37 (1975) 329.
- [59] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [60] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [61] N.D. Mermin, *Phys. Rev.* 137 (1965) A1441.
- [62] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454.
- [63] E.K.U. Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka, in: R.F. Nalewajski (Ed.), *Density Functional Theory*, Springer Series on Topics in Current Chemistry, Springer, Berlin, 1996.
- [64] C. Jamorski, M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5134.

- [65] R. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1280.
- [66] E. K. U. Gross and W. Kohn, Adv. Quantum Chem. 21 (1990), 255.
- [67] C.A. Ullrich, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 872.
- [68] M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1212.
- [69] A. Görling, M. Levy: Phys. Rev. A 50, (1994) 196.
- [70] A.K. Theophilou és P.G. Papacostantinou, Phys. Rev. A 61 (2000) 022502.
- [71] M. Levy, Phys. Rev. A 52 (1995) R4313.
- [72] J.C. Stoddart, K. Davis: Solid State Comm. 42, (1982) 147.
- [73] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, (1986) 737.
- [74] Á. Nagy, I. Andrejkovics J. Phys. B 27 (1994) 233.
- [75] I. Andrejkovics és Á. Nagy: Chem. Phys. Lett., 296, (1998) 489.
- [76] Á. Nagy, J. Phys. B 29, (1996) 389.
- [77] Á. Nagy: Adv. Quant. Chem. 20 (1997) 159.
- [78] Á. Nagy: Int. J. Quant. Chem. 69 (1998) 247.
- [79] N.I. Gidopoulos, P.G. Papaconstantinou és E.K.U. Gross: Phys. Rev. Lett. 88, (2003) 033003
- [80] Á. Nagy, Phys. Rep., 298 (1998) 1.
- [81] R. Singh, B.M. Deb, Phys. Rep., 311 (1999) 47.
- [82] G. Paragi, I.K. Gyémánt, Zs. Varga, Adv. Quant. Chem., 29 (1997) 433.
- [83] G. Paragi, I. Pálinkó, C. Van Alsenoy, I.K. Gyémánt, B. Penke, Z. Timár, New J. Chem. 26 (2002) 1503.
- [84] G. Paragi C. Van Alsenoy, B. Penke, Z Timár (közlésre elfogadva a THEOCHEM folyóiratban
- [85] G. Paragi, I.K. Gyémánt, V.E. Van Doren, Chem. Phys. Lett. 324 (2000) 440.
- [86] G. Paragi, I.K. Gyémánt, V.E. Van Doren, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 571 (2001) 153.

- [87] Gyémánt I. kandidátusi értekezés. SZTE Elméleti Fizikai Tanszék (1987)
- [88] Zs. Varga és I.K. Gyémánt, *Int. J. Quant. Chem.* 38 (1990) 351.
- [89] P. Hobza és J. Sponer, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3247.
- [90] S. Aksela *etal*, *Phys. Scripta* 25 (1982) 45.
- [91] J.E. Castle *etal*, *J. Elec. Spectr.* 16 (1979) 97.
- [92] L. Ley *etal*, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 600.
- [93] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Cli.ord, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A.x)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [94] Varga Zs. doktori disszertáció. SZTE Elméleti Fizikai Tanszék (1977)
- [95] J. Korryng, *Physica (Utr.)* 13 (1947) 392.
- [96] W. Kohn, N. Rostocker, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1111.
- [97] J.G. Norman Jr. , *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 4630.
- [98] J.C. Slater, *The Self-consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill Book Co. , New York, 1974) Vol.4
- [99] J.C. Slater, *The calculation of Molecular Orbitals* (John Wiley Sons, New York 1979)
- [100] R.M. Nieminen, M.J. Puska, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 67.
- [101] A.R. Williams és N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 954.
- [102] C.M. Breneman és K.B. Wiberg, *J. Comp. Chem* 11 (1990) 361.

-
- [103] L. Simpson and R. Emeson, *Annu. Rev. Neurosci.*, 19 (1996) 27.
- [104] B.L. Bass: *Trends Biochem. Sci.*, 22 (1997) 157.
- [105] S.F. Boys *Mol. Phys.*, 19 (1970) 553.
- [106] Z. Timár, S. Botka, L. Kovács és B. Penke, *Nucleosides and Nucleotides*, 18 (1999) 1131.
- [107] F.H. Martin és M.M. Castro, *Nuc. Acids Res.* 13 (1985) 8927.
- [108] R. Fenyő, Z. Timár, I. Pálinkó, B. Penke, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 496 (2000) 101.
- [109] S. Bashkin and J.O. Stoner Jr. , *Atomic energy levels and Grotrian diagrams* (North-Holland PC, Amsterdam 1975)