

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

Paragi Gábor

Témavezető: Dr. Gyémánt Iván

Szegedi Tudományegyetem,
Elméleti Fizikai Tanszék
2003

1 Előzmények és tudományos célkitűzések

Előzmények

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.

Az az elképzelés, hogy egy N -elektron rendszer alapállapotú energiáját a sűrűség funkcionáljaként vizsgálható, legelőször a Thomas---Fermi-elmélet [1] keretében merült fel, azonban a modell számos hiányossággal bírt. Így például nem tudott számot adni a kémiai kötések értelmezéséről, vagy pl. negatív ionok nem léteztek a modell alapján. A hiányosságok

kezelésére az egyik leglényegesebb korrekciót Dirac javasolta, akinek 1930-ban sikerült megadnia a tisztán a kvantummechanika által megjósolt ún. kicserélődési energiatagnak a homogén elektrongáz alapállapotú sűrűsége szerinti kifejezését [2]. Erre a tagra más elméleti alapokról kiindulva, hasonló, de konstansban eltérő kifejezést javasolt a magyar Gáspár Rezső [3], illetve az amerikai Slater [4]. Mindez már az 50-es években történt, majd 1964-ben Hohenberg és Kohn bebizonyították a modern sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) alapját biztosító két tételt [5]. Az alaptételt követően hamarosan kidolgozták az ún. Kohn—Sham-eljárást [6], ami lehetővé tette a konkrét számítások megindítását. A Kohn—Sham elmélet legfőbb gyengesége az egzakt kicserélődési és korrelációs funkcionál ismeretének hiánya, melyre több különböző elméleti megfontoláson alapuló közelítő kifejezést használnak. Ezen közelítések tesztelése, illetve fejlesztése számos vizsgálat alapját adják. A másik fontos tulajdonsága az eredeti elméletnek, hogy csak alapállapotú rendszerek vizsgálatára volt alkalmas. Éppen ezért a DFT gerjesztett állapotú rendszerekre való kiterjesztése a kezdetek óta intenzíven kutatott területe az elméletnek.

Gerjesztett állapotok kezelésére az első közelítő eljárás Slater nevéhez fűződik, aki tört betöltési számok segítségével becsülte meg a gerjesztési energiákat [7]. A módszer másik jelentősége, hogy lehetőséget biztosított

ionizációs energia közelítő meghatározására is. Az első elméletileg egzakt eljárást Theophilou dolgozta ki 1978-ben [8], melyet Oliviera, Gross és Kohn általánosított a sokasági sűrűségfukcionál elmélet keretében [9]. A sokasági DFT elmélet kritikus pontja a kicserélődési és korrelációs funkcionál alakja, mely ismeretlen módon függ az elméletben megjelenő ω sokasági paramétertől.

Tudományos célkitűzések

A fenti összefoglaló alapján két fő kutatási irányt lehet megfogalmazni: egyrészt a tradicionális sűrűségfukcionál elmélet keretében alapállapotú rendszereken lehet vizsgálni a különböző funkcionálok hatását az eredményekre, valamint összevetni a kapott eredményeket a szintén alapállapotú rendszerek leírására alkalmas Hartree—Fock (HF) módszerrel. Másrészt vizsgálni lehet a gerjesztett állapotú elméletben a kicserélődési és korrelációs funkcionál ω sokasági paramétertől való függését.

Az alapállapotú vizsgálatokat két konkrét problémán keresztül közelítettem meg. Az első esetben különböző méretű alumínium klaszterek ($AlAl_{12}$, $AlAl_{12}Al_6$) központi atomjának 1s, 2s, 2p törzsnívó eltolódását akartam megvizsgálni különböző funkcionálok ($X\alpha$ [10], Gunnarsson—Lundqvist [11], Perdew—Wang [12]) illetve HF módszerek esetén. A másik

esetben különböző DNS bázisok illetve mesterséges, DNS bázis szerű anyagok hidrogénhíd kötést tartalmazó dimer illetve triplex rendszerét vizsgáltam. A fő kérdés minden esetben a kötési energia sorrend meghatározása volt, és ezen számolások eredményein keresztül hasonlítottam össze különböző funkcionálokkal végzett számításokat, illetve a HF módszerrel végzett számolások eredményeit. Mind a dimer, mind a triplex rendszerénél vizsgáltam a számolásokban alkalmazott Gauss bázisok változtatásának hatását is.

A gerjesztett állapotú rendszerek esetén az $X\alpha$ lokális alapállapotú funkcionálok kiterjesztésével kívántam meghatározni az ω paramétertől való függését a kicszerélődési funkcionálnak. Vizsgálni akartam, hogyan módosulnak az eredmények magasabb gerjesztésekre, illetve gradienses korrekciót valamint korrelációt tartalmazó alakok esetén.

2. Vizsgálati módszerek

A szerteágazó célkitűzések következtében a vizsgálati módszerek is igen eltérőek voltak. Az alumínium törzsnívó eltolódásának meghatározásához a [13,14]-ben javasoltak szerint a Slater-féle átmeneti állapot, illetve a totális energiák különbségének módszerét alkalmaztam. A különböző DFT funkcionálok a szegedi MS- $X\alpha$ programcsomagba [15]

építettem bele, mely a szilárdtestfizikából ismert „muffin tin” közelítést alkalmazza. A Hartree—Fock esetben a Koopmans-tétel segítségével határoztam meg az eltolódási értékeket, és a szükséges számolásokat a *Gaussian98* programcsomaggal végeztem el. Ugyanezt a programot használtam a dimer és triplex rendszerek vizsgálata esetén is, a kötési energia sorrend számolásakor pedig a „bázis ellensúlyozási” módon korrigáltam a bázis szuperpozíciós hibát.

A gerjesztett állapotú rendszerek esetén az alapállapotú funkcionál $X\alpha$ tagjában végeztem illesztést úgy, hogy a kísérleti értékekből meghatározott sokasági totális energia és a sokasági önkonzisztens futásból kapott totális energia egyezzen meg. Így megfigyelhető volt a különböző alapállapotú gradienses korrekciók (Perdew—Wang és Becke [16] funkcionál) valamint a szintén alapállapotú alakú korreláció (Gunnarsson—Lundqvist és Lee—Young—Parr [17]) hatása az illesztett paraméterre.

3. Új tudományos eredmények

- 1) Gradienses korrekciót tartalmazó kicserélődési funkcionálokat (Langreth-Mehl, Perdew-Wang, Becke) építettem be a szegedi MS-X α programcsomagba
- 2)
 - a) Sikeresen alkalmaztam a DFT módszerét alumínium klaszterek (AlAl_{12} , $\text{AlAl}_{12}\text{Al}_6$) központi Al atomjának 1s, 2s, 2p törzsnívó eltolódásának vizsgálatára, valamint meghatároztam ugyanezen mennyiségeket Koopmans szintű HF módszerrel is a *Gaussian98* programcsomaggal.
 - b) 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. A DFT-s számolásokkal kapott eltolódások a fémre mért értékekhez minden esetben közelebb voltak, mint a HF módszerrel kapott eredmények.

c) Az eltolódások értékei - mindegyik módszer szerint - a klaszter méretének növelésével nem-monoton módon tartanak a kísérleti értékekhez. Ezt az eredményt a töltésátrendeződés, illetve a szomszédos atomok árnyékolási hatásának a segítségével értelmeztem.

3)

a) 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.

b) 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.

4)

a) Elsőként végeztem ab initio szintű (HF és DFT) vizsgálatokat nukleobázisok által alkotott triplex rendszerekre, nevezetesen 2-

aminopiridin, 2-aminoquinolin, 2-aminopirol és 2-aminoindol mesterséges nukleobázisok, valamint a DNS-ben előforduló nukleobázisok alkotta triplexekre.

- b) 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.
- 5)
- a) A getjesztett 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 alapállapoti számolásokban használt funkcionálokat $E_{XC}(n^0(\mathbf{r});\gamma)=E_{XC}(n^0)+$

$+(\gamma(\omega)-1) \cdot E_X^{LDA}(n^\omega)$ módon terjesztettem ki, 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.

- b) 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, 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.
- 6) He, Be, B atomokra meghatároztam ($X\alpha$ és Becke kicserélődési

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

Irodalomjegyzék

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (1926) 542.
E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [2] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [3] R. Gáspár, Acta. Phys. Hung. 3 (1954) 263.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 381.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140A (1965) 1133.
- [7] J.C. Slater, The Self-consistent Field for Molecules and Solids (McGraw-Hill Book Co. , New York, 1974) Vol.4 51. oldal
- [8] A.K. Theophilou, J. Phys. C 12 (1978) 5419.
- [9] L.N. Oliveira, E.K.U. Gross, W. Kohn, Phys. Rev. A 37 (1988) 2805, 2809, 2821.
- [10] K. Schwarz, Phys. Rev. B 5 (1972) 2466.
- [11] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13 (1976) 4274.
- [12] J.P. Perdew and Wang Yue, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [13] I.K. Gyémánt M.G Benedict, Gy. Papp, B. Vasvári Acta Phys. et Chem. Szeged. XXII, (1976) 1.
- [14] Gyémánt Iván kandidátusi értekezés. Szegedi Tudományegyetem Elméleti Fizika Tansz. (1987).
- [15] Varga Zsuzsanna doktori értekezés. Szegedi Tudományegyetem Elméleti Fizika Tansz. (1977)
- [16] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.

A tudományos közlemények jegyzéke

Közlemények, amelyek a dolgozat alapjául szolgálnak:

1. Paragi, G., Gyémánt I.K., Varga, Zs.
Advances in Quantum Chemistry 29, 433-439 (1997)
2. Paragi G., Gyémánt I K, Van Doren V E
Chemical Physics Letters 324, 440-446 (2000)
3. Paragi G., Gyémánt I K, Van Doren V E
Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 571, 153-161 (2001)
4. Paragi G., Pálinkó I, C. Van Alsenoy, Gyémánt I K, Penke B., Tímár Z.
New Journal of Chemistry, 26, 1503–1506 (2002)
5. Paragi G., C. Van Alsenoy, Penke B., Tímár Z.
Ab initio calculations on simple heterocycles and DNA base-pair triplets
közlésre elfogadva a THEOCHEM folyóiratban (nyomtatásban)

Egyéb közlemények:

B. Rousseau, C. Van Alsenoy, A. Peeters, F. Bogár, G. Paragi
A MIA enhanced linear scaling approach to the computation of the exchange-correlation terms in DFT/LDA
közlésre elfogadva a THEOCHEM folyóiratban (nyomtatásban)

I. Mándity, G. Paragi, F. Bogár, I.G. Csizmadia
A conformational analysis of histamine, and its protonated or deprotonated forms: an ab initio study
közlésre elfogadva a THEOCHEM folyóiratban (nyomtatásban)

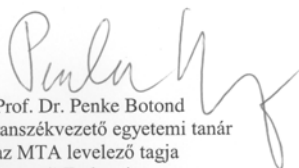
Társszerzői nyilatkozat

Paragi Gábor téziseit ismerem, azokat a jelölt önálló kutatási munkával elért tudományos eredményeinek tekintem. Ezért nem használom, és nem fogom használni tudományos minősítés szerzése céljából.

Szeged, 2003. szeptember 29.



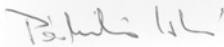
Dr. Gyémánt Iván
tanszékvezető egyetemi docens
Szegedi Tudományegyetem



Prof. Dr. Penke Botond
tanszékvezető egyetemi tanár
az MTA levelező tagja
Szegedi Tudományegyetem



Dr. Varga Zsuzsanna
egyetemi docens
Szegedi Tudományegyetem



Dr. Pálinkó István
egyetemi docens
Szegedi Tudományegyetem



Dr. Timár Zoltán
tud. segédmunkatárs
Szegedi Tudományegyetem