

A kutatás eredményei

Új kvantummechanikai jellemzők Coulomb-rendszerek leírására
(K 100590 sz. OTKA pályázat)

Előzmények, a kutatás célja

Az elektronűrűség a hullámfüggvényénél egyszerűbb és kompaktabb jellemző, mely minden lényeges információt tartalmaz a rendszerről. A sűrűségfüggvény elmélet szerint a rendszer alapállapota egyértelműen jellemezhető az elektronsűrűséggel. Az elmélet Thomas¹, Fermi² és Dirac³ nevezetes munkáival indult. Magyar kutatóknak⁴ is kiemelkedő szerepük volt az elmélet lértrejöttében⁵. Az elmélet kidolgozásáért⁶ Walter Kohn 1998-ban kémiai Nobel-díjat kapott.

A pályázat keretében a következő problémákkal kívántunk foglalkozni:

”A pályázatban olyan új jellemzők vizsgálatára összpontosítunk, melyek elvben egyértelműen meghatározzák egy Coulomb rendszer valamennyi tulajdonságát. Megvizsgáljuk ezeknek a sűrűséggel és a kinetikus energiával való viszonyát. Összefüggést találtunk, a Fisher-információ, a Rényi-információ és a kinetikus energia között. Ezen eredményekre alapozva folytatjuk az energiafüggvények és az információ-mértékek kapcsolatának feltárását. ”

A kitűzött célokat megvalósítottuk. Elvi, elméleti alapkutatás történt, az eredményeket cikkekben jelentettük meg. Összesen 30 cikk jelent meg rangos nemzetközi folyóiratban (Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. A, JCTC, Phys. Lett. A, J. Chem. Phys., Europhys. Lett, Int. J. Quantum. Chem., Mol. Phys., Chem. Phys. Lett., J. Mol. Model, Physica A, Comp. Theor. Chem., J. Math. Chem.) és 2 könyvrészlet készült. Számos meghívott előadásra került sor.

¹L.H. Thomas: Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1926).

²E. Fermi: Z. Phys. **48**, 73 (1928).

³P.A.M. Dirac: Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).

⁴P. Gombás: Die Statistische Theories Des Atoms und ihre Anwendungen (Springer-Verlag, Wien, 1949).

⁵R. Gáspár: Acta Phys. Hung. **3**, 263 (1954); Citation Classics **38**, Sept 21 (1992).

⁶P. Hohenberg - W. Kohn: Phys. Rev. **B 136**, 864 (1964); W. Kohn - L.J. Sham: Phys. Rev. **140**, A1133 (1963).

Új tudományos eredmények

A pályázat elsődleges célja új kvantummechanikai jellemzők keresése Coulomb-rendszerek leírására. Az jól ismert, hogy mind az alapállapot, mind a sokaságsűrűség ilyenek. Coulomb-rendszerek leírására alkalmas jellemzők tágabb családját definiáltuk. Ezek speciális esetként tartalmazzák az alapállapot, a sokaság vagy a gerjesztett állapot sűrűségeket. A beszámolóban sorra veszem az egyes jellemzőkkel kapcsolatos új eredményeket. Majd "A pálya-független elmélet" címszó alatt az új jellemzőkre levezetett Euler-egyenlet jelentőségét hangsúlyozom. Külön részben tárgyalom a kinetikus energia és az információ-mértékek kapcsolatát. Ez a tagolás a könnyebb áttekinthetőséget szolgálja, valójában az eredmények zöme több címszó alatt is bemutatatható.

Coulomb-rendszerek jellemzői

Sűrűség

Alapállapot

Bár maga a sűrűségfukcionál elmélet egzakt, a kicserélődési-korrelációs funkcionál egzakt alakja nem ismert, ezért közelítésekhez kell folyamodnunk. A leggyakrabban alkalmazott lokális közelítés (LDA) ill. a szemilokális közelítések (GGA) sokszor nem kielégítőek. Vannak ezeknél pontosabb és bonyolultabb közelítő funkcionálok, azok azonban nem (vagy csak nagyon drágán) alkalmazhatók nagy rendszerek pl. szilárdtestek esetén. Nemzetközi, finn-svéd-magyar együttműködésben született Phys. Rev. Lett. [1] cikkben megmutattuk, hogy bár a szokásos szemilokális közelítések valóban nem használhatók Cu-Au rendszerre, egy, a rácsállandót helyesen adó módosított szemilokális funkcionál már korrekt képződési energiát eredményez.

Még az előző OTKA pályázatban a sűrűségskalázást felhasználva általánosított Kohn-Sham-egyenleteket vezettünk le. Az új Kohn-Sham-rendszerben az elektronsűrűség nem egyezik meg a valódi rendszer elektronsűrűségével, (mint az eredeti Kohn-Sham-elméletben) hanem annak konstans szorosa. Levezettük a viriáltételt, egy Levy-Perdew-szerű relációt és a differenciális viriáltételt a sűrűségskalázott Kohn-Sham-rendszerre. Korábban már megmutattuk, hogy létezik egy olyan szorzófaktor, melyre az új Kohn-Sham-rendszerben a korrelációs energia eltűnik és csak a (persze megváltozott) kicserélődési energiát kell kiszámítani, melyre megadtunk egy nagyon jó közelítést. A közelítés jóságának jellemzésére felhasználtuk az általunk levezetett Levy-Perdew-szerű relációt [2].

Gerjesztett állapotok

Megadtuk Coulomb-rendszerek gerjesztett állapotainak egységes idő-független elméletét. Levezettük az Euler-egyenletet [3, 4]. Az eddigi elméletekkel szem-

ben ez az új sűrűségfukcionál elmélet olyan, hogy a funkcionálok csak a tekintett gerjesztett állapot sűrűségétől függnnek. Bebizonýtottuk, hogy egy Coulomb-rendszer elektron sűrűsége meghatározza nemcsak a külső potenciált, hanem a gerjesztés mértékét is. Univerzális funkcionált definiáltunk. Majd megalkottuk a hozzátartozó Kohn-Sham-elméletet. Definiáltuk a kölcsönhatás-mentes rendszer kinetikus energiáját s levezettük a Kohn-Sham-egyenleteket [5].

Lokális viriáltételt vezettünk le gerjesztett állapotok sokaságára [6]. Gerjesztett állapotok sokaságára általánosítottuk a sűrűségfukcionál elmélet lokális termodinamikai formalizmusát [7]. Lokális hőmérsékletet definiáltunk a sokaságra.

Kvantum fázisátmenetek

Általánosítottuk a sűrűségfukcionál elméletet kvantum fázisátmenetek vizsgálatára. Először a nem degenerált esettel foglalkoztunk [8]. Majd kiterjesztettük az elméletet a degenerált állapotokra [9]. Megmutattuk, hogy a Rényi-entrópia az átalakulási pont kis környezetében a kontrollparaméter szigorúan monoton függvénye, ezért kontrollparaméterként is alkalmazható.

Pársűrűség

Kiterjesztettük a pársűrűség elméletet gerjesztett állapotokra [10]. Levezettünk egy két-részecske egyenletet a tekintett gerjesztett állapot pársűrűségének négyzetgyökére. Megadtuk ezen egyenletben szereplő effektív potenciál kifejezését, levezettük aszimptotikus alakját.

A sűrűségfukcionál és a pársűrűség funkcionál elméletek kapcsolatát tanulmányoztuk: Az Euler-egyenletben szereplő effektív potenciált a pársűrűség funkcionál elmélet Pauli potenciáljával fejeztük ki[11]. Levezettük a sűrűségfukcionál elmélet Pauli potenciálját csupasz gömbszimmetrikus tér esetére[12].

Általánosított sűrűségek

Bebizonýtottuk, hogy a Kohn-Sham-pályasűrűségek lineáris kombinációjaként definiált általánosított vagy sokaság sűrűségből a Coulomb-rendszer valamennyi tulajdonsága meghatározható. Speciális esetként idetartozik néhány olyan mennyiség - pl. alakfüggvény (azaz sűrűség per részecskeszám), Fukui-függvény -, melyeket gyakran használnak, pl. kémiai reaktivitás vizsgálatában. Ezen osztályhoz tartoznak olyan fontos fizikai mennyiségek is, mint a nemkölcönható sokaság-energia sűrűség és a sokaság impulzusmomentum-sűrűség, melyek, mint megmutattuk, szintén alkalmasak a Coulomb-rendszer jellemzésére [13].

Shannon-entrópiásűrűség

Megmutattuk, hogy a Shannon-entrópiasűrűség meghatározza egy Coulomb-rendszer valamennyi jellemzőjét mind alap mind gerjesztett állapotokban. Egzakt relációkat vezettünk le a Shannon-entrópiasűrűsége [14, 15].

Pálya-független elmélet

Napjainkban az elektronszerkezet-számítások többnyire a sűrűségfukcionál elmélet Kohn-Sham-egyenleteinek megoldásával történnek. Ennek az az oka, hogy nem ismerjük a kinetikus energiafukcionált (mint a sűrűség fukcionálját) ill. nem ismertek kielégítő pontosságú közelítések. A kinetikus energiát a pályák fukcionáljaként ismerjük csak. Általában annyi Kohn-Sham-egyenletet kell megoldani, ahány elektron van a vizsgált rendszerben. A kinetikus energiafukcionál ismeretében viszont elegendő mindig csak egyetlen egyenletet, az ún. Euler-egyenletet megoldani akárhány elektron is van jelen. Egy ilyen pálya-független módszer lehetővé teszi igen nagy rendszerek tárgyalását is. Ezért van nagy jelentőségük az ilyen irányú kutatásoknak. Az egyenletben azonban szerepel egy tag, az ún. Pauli-potenciál, melynek egzakt alakja nem ismert, sőt jelenleg nem állnak rendelkezésre kielégítő pontosságú közelítések sem. Ezért nagyon hasznosak lehetnek a Pauli-potenciálra vonatkozó egzakt eredmények, egyenletek. Így megvizsgáltuk a Pauli-potenciál viselkedését a mag(ok) helyén és levezettük az ún. cusp-feltételt [16].

A kinetikus energiafukcionál problémája megoldatlan több mint 80 éve. (Thomas és Fermi adták meg az első közelítést még jóval a sűrűségfukcionál elmélet egzakt megalapozása előtt, ez a Thomas-Fermi-modell azonban nagyon pontatlan.) Az előző OTKA pályázat egyik legfontosabb eredménye az volt, hogy sikerült jelentős előrehaladást elérni a kinetikus energia problémában: Általánosítottuk a Nagy-March differenciális viriáltételt sokaságra és ebből elsőrendű differenciálegyenletet vezettünk le a sokaság kinetikus energia fukcionálderiváltjára gömbszimmetrikus rendszerekre. Jelen pályázatban elkezdtünk dolgozni az elmélet alkalmazásán és teszteltük a legegyszerűbb esetre, a Be-atomra. A Pauli-potenciálra vonatkozó egyenlet és az Euler-egyenlet csatolt differenciál egyenletrendszert adnak, mely hasonló pontossággal oldható meg mint a Kohn-Sham egyenletek [17].

Megmutattuk, hogy az Euler-egyenlet felírható olyan alakban, mely a fajlagos Shannon-információt s a fajlagos Fisher-információt tartalmazza. Kiderült továbbá, hogy a lokális hullámszám-vektor is alkalmas a Coulomb-rendszer jellemzésére. Gömbszimmetrikus rendszer esetén az Euler-egyenlet felírható olyan alakban, mely csak a fajlagos Fisher-információt tartalmazza [15].

Bár régóta ismertek olyan mennyiségek, melyek alkalmasak Coulomb-rendszerek leírására, eddig nem voltak olyan egyenletek, melyekből ezek közvetlenül kiszámíthatók. Nekünk sikerült ilyeneket felállítani. A Kohn-Sham-pályasűrűségek lineáris kombinációjaként definiált általánosított sűrűségekre Euler-egyenletet vezettük le. Ez

olyan mint egy egy-részecske Schrödinger-egyenlet, melyben a hullámfüggvény helyett a sokaságsűrűség négyzetgyöke áll, a potenciál pedig a Kohn-Sham-potenciál és a sokaság Pauli-potenciál összege [13].

Kinetikus energia és információ-mértékek

Sears, Parr és Dinur már több mint három évtizede felhívták a figyelmet a kinetikus energia és a Fisher-információ kapcsolatára. Azóta sokan vizsgálták a sűrűségfunkcionál elmélet és a különböző információ-mértékek kapcsolatát. Az elektronsűrűség, ha 1-re normáljuk valószínűségrűség is, és a Fisher, Shannon vagy Rényi információk a sűrűség funkcionáljai. Több érdekes eredményt is közöltünk a Fisher-információ és a kinetikus energia kapcsolatáról [18, 19, 20], a kvantum fázisátmenetekről [23, 24, 25, 26, 27, 21, 22] valamint a Fisher, Shannon és Rényi információkról [28, 29, 30, 31, 32].

Nemzetközi együttműködések

Kutatásainkat részben nemzetközi együttműködésben valósítottuk meg. Közel 30 éve folytatunk közös kutatásokat N. H. March oxfordi professzorral. Számos közös cikk készült. Újabb keletű gyümölcsöző együttműködés történik E. Romera granadai professzorral. Néhány éve pedig igen sikeresen működünk együtt egy finn és egy svéd kutatócsoporttal.

Együttműködő partnerek:

P. W. Ayers (Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, L 8S 4M1, Canada)

M. Calixto (Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Granada, Granada, Spain)

K. Kokko (Department of Physics and Astronomy, University of Turku, Turku, Finland)

M. Levy (Department of Physics, North Carolina A T State University, Greensboro, North Carolina USA; Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina USA; Department of Chemistry, Tulane University, New Orleans , Louisiana, USA)

S. B. Liu, Renaissance Computing Institute (RENCI), University of North Carolina, Chapel Hill, USA)

N. H. March (University of Oxford, Oxford, England and Department of Physics, University of Antwerp, Antwerp, Belgium)

E. Romera (Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear and Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, Granada, Spain)

L. Vitos (Applied Materials Physics, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm; Department of Physics and Astronomy, Division of Materials Theory, Uppsala University, Uppsala, Sweden)

A pályázat megvalósítása során az OTKA-tól engedélyt kértünk és kaptunk a költségvetés módosítására. Betegség miatt sajnos az eredetileg tervezettnél kevesebb külföldi konferencia előadásra került sor. Az átcsoportosított összegből az időközben tönkrement/elavult munkaállomás ill. laptop helyett vettünk újat.

Debrecen, 2017. január 18.

Dr. Nagy Ágnes
egyetemi tanár
témavezető

Publikációk

- [1] L. Y. Tian, H. Levämäki, M. Ropo, K. Kokko, Á. Nagy and L. Vitos, Phys. Rev. Lett. **117** 066401 (2016).
- [2] Á. Nagy, Mol. Phys. **113**, 1839 (2015).
- [3] P. W. Ayers, M. Levy and Á. Nagy, Phys. Rev. A **85**, 042518 (2012).
- [4] Á. Nagy, Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, PIERS Proceedings, 1913 - 1917, July 6-9, Prague, 2015
<http://piers.org/piersproceedings/piers2015PragueProc.php?start=400>
- [5] P. W. Ayers, M. Levy and Á. Nagy, J. Chem. Phys. **143**, 191101 (2015).
- [6] Á. Nagy, in *Concepts and methods in modern theoretical chemistry* ed. S. K. Ghosh - P. K. Chattaraj (CRC Press, Boca Raton, 2013) p.135.
- [7] Á. Nagy, Indian Journal of Chemistry, **53A**, 965 (2014).
- [8] Á. Nagy, M. Calixto and E. Romera, JCTC **9**, 1052 (2013).
- [9] Á. Nagy and E. Romera, Phys. Rev. A **88**, 042515 (2013).
- [10] Á. Nagy, Phys. Rev. A **90**, 022505 (2014).
- [11] Á. Nagy, Comp. Theor. Chem. **1003**, 97 (2013).
- [12] N. H. March, Á. Nagy, F. Bogár and F. Bartha, Phys. Chem. Liq. **50**, 412 (2012).

- [13] Á. Nagy, Int. J. Quantum Chem. **116** 862 (2016).
- [14] Á. Nagy, Chem. Phys. Lett. **556**, 355 (2013).
- [15] Á. Nagy, Int. J. Quantum Chem. **115** 139 (2015).
- [16] H. Levämäki, Á. Nagy, K. Kokko and L. Vitos, Phys. Rev. A **90**, 062515 (2014).
- [17] H. Levämäki, Á. Nagy, K. Kokko and L. Vitos, Phys. Rev. A **92**, 062502 (2015).
- [18] Á. Nagy, in *Recent Advances in Orbital-free Density Functional Theory* eds. T. A. Wesolowski and Y. A. Wang (World Scientific, 2013) pp 387-400.
- [19] Á. Nagy, E. Romera and S. B. Liu, Phys. Lett. A **377**, 286 (2013).
- [20] Á. Nagy and E. Romera, Chem. Phys. Lett. **597**, 139 (2014).
- [21] Á. Nagy and E. Romera, Europhys. Lett. **109**, 60002 (2015).
- [22] E. Romera and Á. Nagy, Phys. Lett. A **377**, 3098 (2013).
- [23] M. Calixto, Á. Nagy, I. Paradela and E. Romera, Phys. Rev. A **85**, 053813 (2012).
- [24] E. Romera, M. Calixto and Á. Nagy, Europhys. Lett. **97**, 20011 (2012). It is selected to the EPL Highlights-2012, 6 (2013).
- [25] E. Romera, R. del Real, M. Calixto, S. Nagy and Á. Nagy, J. Math. Chem. **51**, 620 (2013).
- [26] E. Romera, M. Calixto and Á. Nagy, J. Mol. Model. **20**, 2237 (2014).
- [27] Á. Nagy and E. Romera, Physica A **391**, 3650 (2012).
- [28] B. Godó and Á. Nagy, Chaos **22**, 023118 (2012).
- [29] B. Godó and Á. Nagy, J. Phys. Conf. Series **410**, 012090 (2013).
- [30] B. Godó and Á. Nagy, Chaos, Solitons and Fractals, **78**, 26 (2015).
- [31] B. Godó and Á. Nagy, Chaos **26**, 083102 (2016).
- [32] Á. Nagy, Phys. Lett. A **380**, 2200 (2016).