

Kristyán Sándor

"Kohn-Sham formalizmustól eltérő (hatványsoros) sűrűség funkcionál algoritmus

kidolgozása kémiai potenciálfelületek vizsgálatára"

című, KM1 zsűrihez tartozó OTKA-2007-K-68293-KM1 kutatás

végző szakmai beszámolója a végzett munkáról

(OTKA kezdete: 2007. szeptember, futamidő: 2 év)

Kutatásom eredményeit relatíve nagy impact faktorú nemzetközi folyóiratokban publikáltam (3) és jelentős nemzetközi konferenciákon (5) mutattam be. Kiemelném, hogy mindhárom publikáció egyszerezős. Munkám első része a sűrűség funkcionálok (DFT) célirányosított, részletes analizisével kezdődött, amit egy szemleszerű (review-like, u.n. „viewpoint article”) munkában publikáltam [P1], illetve szakkonferenciákon is bemutattam [K2, K3, K5]. Ebben a több-elektron sűrűség tulajdonságait és viselkedését analizáltam a két Hohenberg–Kohn (HK) tétel tekintetében. Az analízis kiterjedt a sűrűség funkcionál és sűrűség differenciál-, illetve integrál operátorok formáira a dimenziók különböző szintjein a variációs elv (4N dimenzió) és a Hohenberg-Kohn tételek (3 dimenzió) között. Az ionizációs potenciálok eddig nem megmagyarázott trendjének miértjéről is említést tettem. Úgyszintén tárgyaltam a „H-hasonló” atomok egzakt sűrűség funkcionál operatorát az 1-elektron rendszerekkel és a 2-elektron rendszerekkel egyetemben, nemcsak mint egyszerű “örök prototípusokat”, de mint bizonyos projekcióit az egy-elektron sűrűség formalizmusnak az $N \geq 1$ elektronos rendszereknek az $N=1$ és 2 esetekre. E munkának a szemle része elsősorban a funkcionál analitikai tulajdonságokra koncentrált.

E munkámban, a mellett hogy kimondtam az első és második HK tételek általánosítását magasabb dimenziókra (3 és $4N$ között, ahol $N=$ elektronok száma) további fontosabb sűrűség funkcionálokat vezettem le: A D_{Rr} nukleáris - elektron vonzás DFT integrál operátorára

$$D_{Rr}[\rho] = \rho(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1) + (N-1)\int b_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)v(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2, \quad ([P1]: \text{Eq.27})$$

és az elektron – elektron taszítására

$$D_{rr}[\rho] = (N-1)\int b_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_2 + [N(N-1)/2 - (N-1)]\int b_3(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)r_{23}^{-1}d\mathbf{r}_2d\mathbf{r}_3. \quad ([P1]: \text{Eq.28})$$

A H-hasonló atomok, ill. egy elektronos rendszerek DFT differenciál egyenlete:

$$D[N=1,\rho(\mathbf{r}_1)] \equiv -(1/4)\nabla_1^2\rho(\mathbf{r}_1) + (1/8)\rho(\mathbf{r}_1)^{-1}|\nabla_1\rho(\mathbf{r}_1)|^2 + \rho(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1) = E_{\text{electr}}\rho(\mathbf{r}_1) \quad ([P1]: \text{Eq.31})$$

és HK DFT funkcionálja

$$E_{\text{electr},0} \leq \int [(1/8)\rho_{0,\text{trial}}(\mathbf{r}_1)^{-1} |\nabla_1 \rho_{0,\text{trial}}(\mathbf{r}_1)|^2 + \rho_{0,\text{trial}}(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \quad ([P1]: \text{Eq.33})$$

Az egy-elektron sűrűség egy fontos tulajdonsága, mely elméleti fejtetésekben fontos szerepet játszik:

$$\int \nabla_1^2 \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 0. \quad ([P1]: \text{Eq.32})$$

A két-elektronos rendszerek DFT differenciál egyenlete Slater determináns szinten:

$$D_{\nabla,S}[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] = -(1/4)\nabla_1^2 \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) + (1/8)\rho_{0,S}^{-1} |\nabla_1 \rho_{0,S}|^2 - \mathbf{B}_{\text{kin}} \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) \quad ([P1]: \text{Eq.34})$$

$$\begin{aligned} D_{Rr,S}[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] &= v(\mathbf{r}_1)\rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) + \langle s|s \rangle \int v(\mathbf{r}_2) f_1^2 f_2^2 d\mathbf{r}_2 = \\ &= v(\mathbf{r}_1)\rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) + \mathbf{B}_{Rr} \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad ([P1]: \text{Eq.35})$$

$$D_{rr,S}[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] = (1/2) \int \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) \rho_{0,S}(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_2 \quad ([P1]: \text{Eq.36})$$

$$\begin{aligned} D[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] &\approx D_{\nabla,S}[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] + D_{Rr,S}[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] + \\ &+ D_{rr,S}[N=2, \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1)] = \rho_{0,S}(\mathbf{r}_1) E_{\text{electr},0,S} \end{aligned} \quad ([P1]: \text{Eq.37})$$

, és a HK DFT funkcionálja

$$\begin{aligned} E_{\text{electr},0,S} &\leq \int [(1/8)\rho_{0,S,\text{trial}}(\mathbf{r}_1)^{-1} |\nabla_1 \rho_{0,S,\text{trial}}(\mathbf{r}_1)|^2 + v(\mathbf{r}_1)\rho_{0,S,\text{trial}}(\mathbf{r}_1) + \\ &+ (1/4) \int \rho_{0,S,\text{trial}}(\mathbf{r}_1) \rho_{0,S,\text{trial}}(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_2] d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad ([P1]: \text{Eq.38})$$

Ezek az egyenletek azért fontosak, mert a DFT-vel alapvető célunk hogy a Schrödinger egyenletet 3 tér dimenzióra redukálhassuk. Ennek eléréséhez ad segítséget ez a munka, mert valószínű, hogy viszonylag rövid, egyszerű kifejezésekről van szó, de kis eltérés is a kémiai pontosságot (1 kcal/mol) veszélyeztetheti (ld. alábbiak).

Vizgáltam az elektronikus Schrödinger egyenlet lehetséges redukálásának útjait 3 dimenzióra, mely – mint említettem - a sűrűség funkcionál elmélet egyik legfontosabb célkitűzése. A fenti bevezető tanulmány [P1] részben megalapozása a második [P2, K1, K4] publikációm számára ezen OTKA kutatásomban, melyben a Thomas-Fermi kinetikus energia ($\sim \int \rho^{5/3} d\mathbf{r}_1$) és Parr elektron–elektron taszítás energia ($\sim \int \rho^{4/3} d\mathbf{r}_1$) funkcionál közelítések alapján egy algoritmust dolgoztam ki a molekulák egy-elektronos sűrűségének kompakt kifejezésére, valamint az alapállapot energia számolására. Egyik legfontosabb eredmény e munkában az egy-elektron sűrűség kompakt algebrai közelítése (ld. OTKA címe), ami az $A \equiv c_{10}c_1$, $B \equiv c_{20}c_2$, $P(\mathbf{r}_1) \equiv -N \sum_{A=1,\dots,M} Z_A R_{Ai}^{-1}$, és $\text{discr}(\mathbf{r}_1) \equiv B^2 - 4A(P(\mathbf{r}_1) - E_k)$ kifejezésekkel:

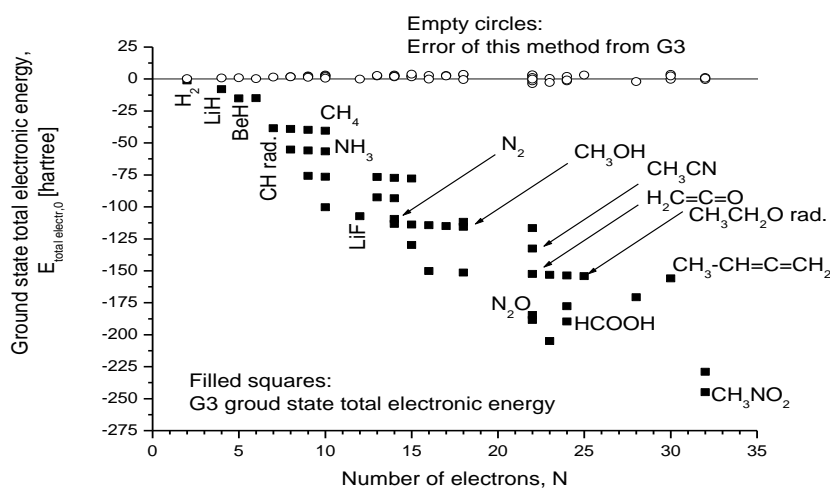
$$\rho_{0,k}(\mathbf{r}_1) = C [(+(\text{discr}(\mathbf{r}_1))^{1/2} - B) / (2A)]^3, \quad ([P2]: \text{Eq.3})$$

$$C \equiv N / [\int [(+(\text{discr}(\mathbf{q}_1))^{1/2} - B) / (2A)]^3 d\mathbf{q}_1], \quad ([P2]: \text{Eq.4})$$

bármilyen mag konfigurációra (azaz molekuláris rendszerre). A közelítő funkcionál az alap állapotú elektronikus energiára:

$$E_{\text{electr},0}(\text{approx.}, E_k) = (1/N) \int (c_{10}c_1 \rho_{0,k}^{5/3} + P(\mathbf{r}_1) \rho_{0,k} + c_{20}c_2 \rho_{0,k}^{4/3}) d\mathbf{r}_1. \quad ([P2]: \text{Eq.5})$$

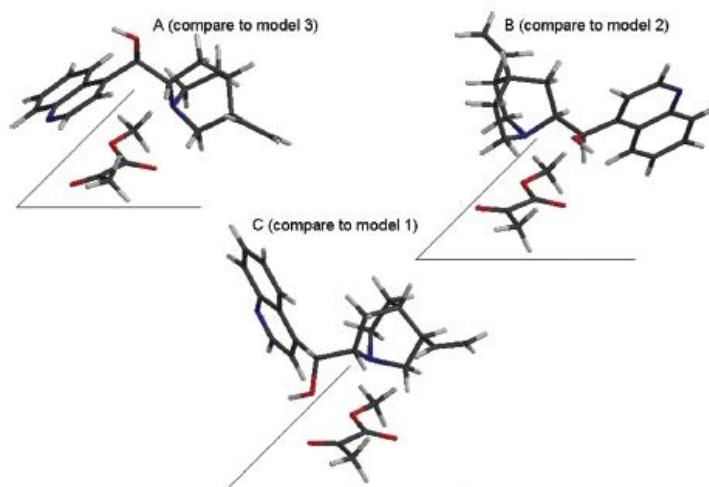
A feladat így a funkcionál nehézkes minimalizálásáról egy egyváltozós függvény minimumának megkeresésére (E_k változó szerint) redukálódik. Két szükségképpen bevezetett paramétert illesztettem semleges és ionos atomokra, amelyek így átvihetők molekuláris rendszerekre az alapállapot elektronikai energia számításában. A konvergencia arányos az atommagok számával (M) kis merevlemez szükséglettel, valamint numerikus integrálás szükséges. Atomokra tesztelve ($Z < 11$, 43 eset), több esetben jobb ionizációs energiát ad mint a híres HF-SCF/6-31G* vagy B3LYP/6-31G* módszerek. Molekulák esetén azonban előjött az alacsony hatványok ([P2]: Eq.5) problémái, elsősorban a fontosabb, relatív energiák tekintetében, bár az abszolút energiákra nézve meglehetősen bizalomgerjesztő a kép (1. ábra.).



1. ábra

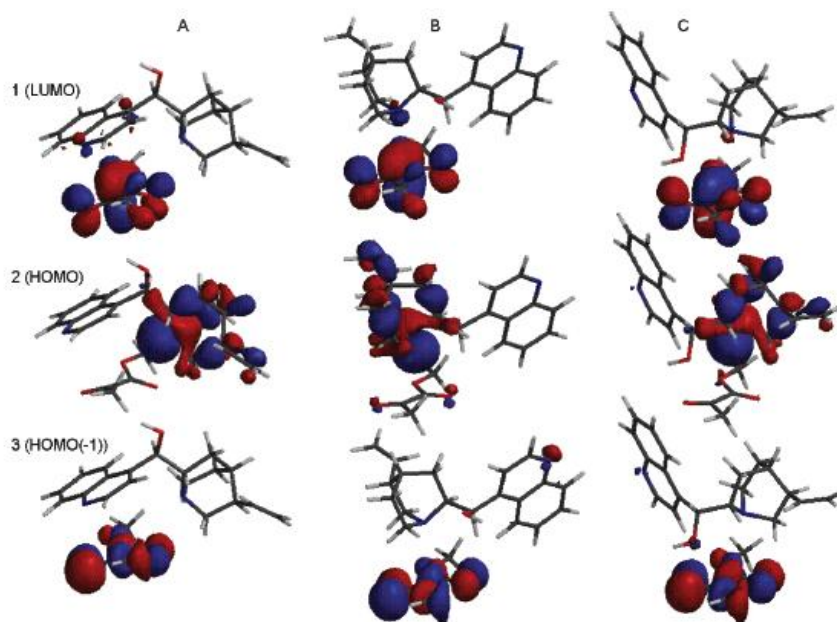
Néhány figyelemre méltó egyszerűsége mellett érdekes elméleti szempontból is, és mint generátor függvény szolgálhat a pontosabb egy-elektron sűrűség modellekben. Ugyanis az *ab initio* számítások a numerikus voltak miatt nehezebben diszkutálhatók mint egy kompakt kifejezés (rendszer), főleg kémiai szempontból. Magasabb hatványok figyelembe vétele van folyamatban, mely ezen a gyengéségen hivatott segíteni.

Részbeni alkalmazásként, olyan rendszerekre, mely fématomokat is tartalmaz, egy általam jól ismert rendszert választottam. Ez a metil-piruvát fő orientációinak vizsgálata cinkona alkaloidok (cinkonin és izo-cinkonin) erőterében (addukt képződés). Ezen az úton a különböző mechanisztikus modellek (2. ábra) eredete (kis számú ismert kutató csoport műhelyéből) az aktivált ketonok hidrogénezésére cinkona alkaloiddal módosított platina felületen közös rendszerbe foglalható volt [P3]. A modellek a két gyűrű rendszer forgásának, mint belső rotációnak eredményeként értelmezhetők.



2. ábra.

A reakcióban a molekulapályák érdekes viszonyára is rávilágítottam (3. ábra).



3. ábra

Ennek a reakció típusnak a vizsgálata alapkutatás szinten a gyógyszeripari költséges rezolválás művelet kiváltása miatt lehet fontos.

Számos figyelemre méltó eredményt publikáltam [P1-P3] e munkában, és számos új gondolat, kutatási irány ébredt bennem, amiket a továbbiakban szeretnék megvalósítani akár az OTKA támogatásával. Köszönet az OTKA támogatásért, amiket a publikációimban [P1-P3] is jeleztem a munka végén.

Publikációk

P3.: Sandor Kristyan:

Origin of proposed mechanistic models in heterogeneous catalytic enantioselective hydrogenation of pyruvates comes from the conformation properties of internal rotation of cinchona alkaloids

Journal of Physical Chemistry C,

2009 November accepted, under publication: jp-2009-064467

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp9064467>

DOI: 10.1021/jp9064467

kb. 2.8 = 2008 impact factor / www.eisz.hu

P2.: Sandor Kristyan:

Interesting Properties of Thomas-Fermi Kinetic and Parr Electron-Electron-Repulsion DFT Energy Functional Generated Compact One-Electron Density Approximation for Ground-State Electronic Energy of Molecular Systems

Journal Computational Chemistry,

30 (2009) 1445-1453

DOI: 10.1002/jcc.21161

3.390 = 2008 impact factor / www.eisz.hu

P1.: Sandor Kristyan:

Properties of the multi-electron densities "between" the Hohenberg-Kohn theorems and variational principle

Journal of Molecular Structure:

THEOCHEM, 858 (2008) 1-11

doi:10.1016/j.theochem.2008.03.007

1.167 = 2008 impact factor / www.eisz.hu

Konferenciák

K1.: Sandor Kristyan (Poszter p.146):

SUCCESSIVE APPROXIMATION OF THE N-ELECTRON DENSITY OPERATOR
IN REAL SPACE METHOD FOR CALCULATING GROUND STATE ELECTRONIC
ENERGY OF MOLECULAR SYSTEMS: A DENSITY FUNCTIONAL APPROACH
USING BASIS SET FREE COMPACT NON-LINEAR ALGEBRAIC ONE-ELECTRON
DENSITY APPROXIMATION

First International Conference on Functional Nanocoatings

Host: Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences

<http://www.chemres.hu/nanocoatings>

2008 March 30 - April 2, Budapest, Hungary

K2.: Sandor Kristyan (Lecture p.68, July 10):

PROPERTIES OF THE MULTI-ELECTRON DENSITIES "BETWEEN" THE
HOHENBERG-KOHN THEOREMS AND VARIATIONAL PRONCIPL

VIII. Girona Seminar On Aromaticity

<http://iqc.udg.edu/gsaba2008/>

2008 July 7 - 10, Girona, Spain

K3.: Sandor Kristyan (Poszter P3):

PROPERTIES OF THE MULTI-ELECTRON DENSITIES "BETWEEN" THE
HOHENBERG-KOHN THEOREMS AND VARIATIONAL PRONCIPL

Electronic Structure: principles and applications (ESPA 2008)

<http://www.uibcongres.org/congresos/ficha.en.html?cc=140>

2008 September 2 - 5, Palma de Mallorca, Spain

K4.: Sandor Kristyan (POSTER SESSION A: A.66):

Interesting properties of Thomas-Fermi kinetic-
and Parr electron-electron repulsion DFT energy functional
generated compact oneelectron density approximation for
ground state electronic energy of molecular systems

The XIIIth International Congress of Quantum Chemistry (13th ICQC)

<http://www.chem.helsinki.fi/cgi-bin/mailman/listinfo/icqc2009>

<http://www.helsinki.fi/kemia/icqc/index.htm>

2009 June 22-27, Helsinki, Finland

K5.: Sandor Kristyan (Poszter p17):

PROPERTIES OF THE MULTI-ELECTRON DENSITIES "BETWEEN" THE
HOHENBERG-KOHN THEOREMS

AND VARIATIONAL PRINCIPLE
Conferentia Chemometrica 2009 (CC 2009)
<http://www.cc2009.mke.org.hu/>
2009 September 27-30, Siofok, Hungary



2009. VI. 24. ICQC-13 Conference, City Hall, Helsinki, Finland [K4]