

**Kristyán Sándor**

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

**kidolgozása kémiai potenciálfelületek vizsgálatára"**

**című, KM1 zsúrihoz 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 miertjéről 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:

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

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

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

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

, 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).

Vizsgáltam 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:

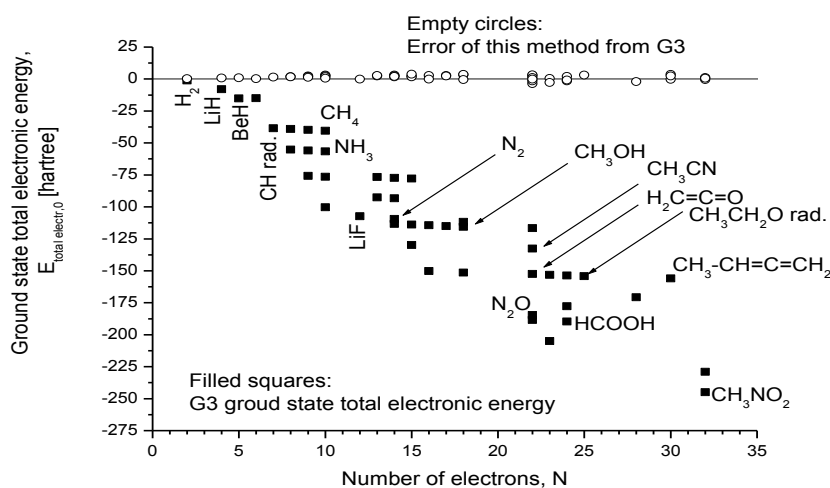
$$\rho_{0,k}(\mathbf{r}_1) = C [ (+(\text{discr}(\mathbf{r}_1))^{1/2} - B) / (2A) ]^3, \quad ([P2]: \text{Eq.3})$$

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

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

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

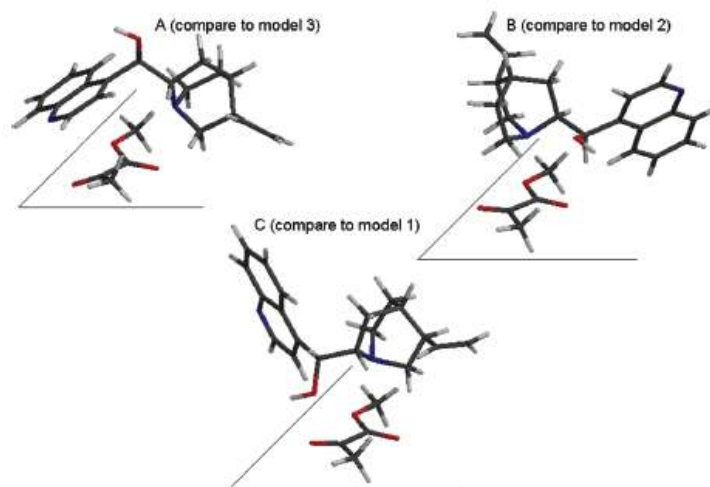
A feladat így a funkcionál nehézkes minimalizálásáról egy egyváltozós függvény minimumának megkeresésére ( $E_k$  változó szerint) redukálódik. Két szükségképpen bevezetett paramétert illesztettem semleges és ionos atomokra, amelyek így átvihetők molekuláris rendszerekre az alapállapot elektronikai energia 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 előjöttek 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

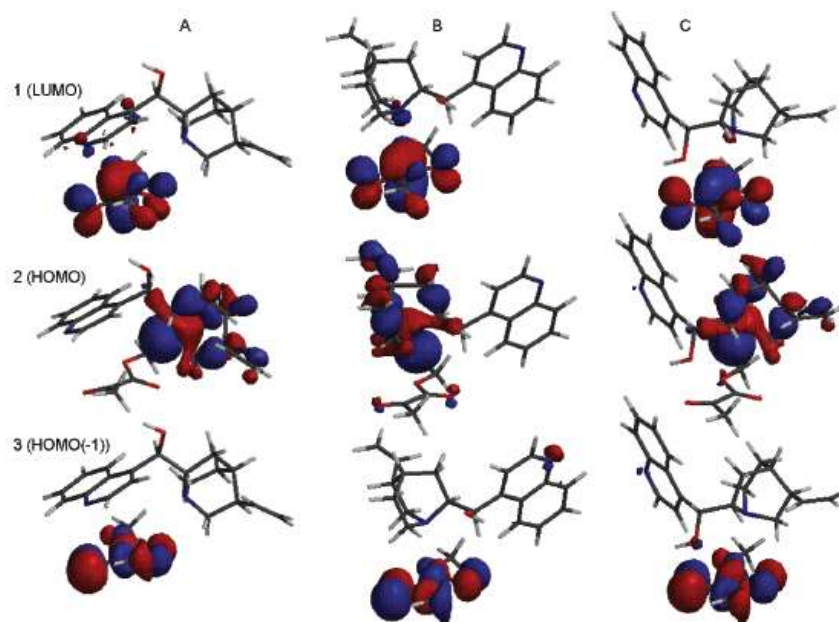
Néhány figyelemre méltó egyszerűsége mellett érdekes elméleti szempontból is, és mint generátor függvény szolgálhat a pontosabb egy-elektron sűrűség modellekben. Ugyanis az *ab initio* számítások a numerikus voltak miatt nehezebben diszkutálhatók mint egy kompakt kifejezés (rendszer), főleg kémiai szempontból. 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 PRINCIPLE

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 PRINCIPLE

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]