

Gerjesztett állapotok sűrűségfukcionál-elmélete

NAGY Ágnes

Debreceni Egyetem, Elméleti Fizika Tanszék, Bem tér, 6/b, 4026 Debrecen, Magyarország

1. Bevezetés

A sűrűségfukcionál-elmélet Thomas¹, Fermi² és Dirac³ munkásságáig nyúlik vissza. Jelentősek a hazai előzmények, tradíciók is. A Műegyetemen Gombás Pál megírta nagy hatású könyvét az atom statisztikus elméletéről⁴. A korreláció tárgyalására kidolgozott módszerére mint Thomas-Fermi-Dirac-Gombás-modellre hivatkoztak. A „Gombás-iskola” kiváló kutatója, Gáspár Rezső, alkotta meg a terület egyik alapcikkét⁵, mely az idézettség egyik klasszikusává vált⁶. Gáspár Rezső Debrecenben teremtett iskolát, ahol a sűrűségfukcionál-elmélet korai változata, az ún. X módszer volt az egyik fő kutatási irány. Innen indult és teremtette meg saját iskoláját jelen sorok írója elsősorban a sűrűségfukcionál-elmélet gerjesztett állapotokra való általánosításával. Tanítványaimmal többek között tanulmányoztuk a korrelációs funkcionált^{7,8}, a kinetikus energia funkcionált^{9,10} és az utóbbi időben információelméleti fogalmakat is alkalmaztunk¹¹. Fő kutatási területünk a gerjesztett állapotokra való kiterjesztése az elméletnek^{12,13}. Ebben a cikkben a legújabb, Coulomb-rendszerekre vonatkozó, Ayers és Levy, amerikai kutatókkal kidolgozott elméletünket tekintem át.

2. Alapállapot

A sűrűségfukcionál-elméletet eredetileg a kvantummechanikai rendszer alapállapotának vizsgálatára dolgozták ki. A kvantummechanika szerint a Schrödinger-egyenletet kell megoldani, a hullámfüggvényt kell megkeresni. A hullámfüggvény általában sokváltozós függvény: N elektron esetén a változók száma 4N (az x, y, és z koordinátákon kívül a spint is tekintetbe kell venni). Az

$$n(\mathbf{r})=N\int|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N \quad (1)$$

sűrűség viszont mindig csak 3 változós függvény. (n integrálja megadja az N elektronszámot.) A sűrűsége alapul leírás tehát sokkal egyszerűbb. Annak bizonyítása, hogy pusztán a sűrűség elegendő az alapállapot vizsgálatára Hohenberg és Kohn nevéhez fűződik. A Hohenberg-Kohn-tételek¹⁴ kimondják, hogy (1) Az $n(\mathbf{r})$ sűrűség egy triviális additív állandó erejéig egyértelműen meghatározza a $v(\mathbf{r})$ külső potenciált; (2) Az alapállapot energiáfunkcionál minimumot vesz fel, ha a sűrűség megegyezik a valódi sűrűséggel.

Maga az elmélet elvben egzakt leírást tesz lehetővé. Nem ismert azonban a teljes energiáfunkcionál két tagja: a kinetikus és a kicserélődési-korrelációs funkcionálok. Így a gyakorlatban mindig valamilyen közelítéshez kell folyamodni a számítások elvégzéséhez.

Bár a kinetikus energiáfunkcionál egzakt alakját nem ismerjük, a kinetikus energiát egzaktul tudjuk tárgyalni az ún. Kohn-Sham-elméletben¹⁵. Ebben az elméletben a valódi (kölcsonható) rendszer helyett egy olyan kölcsonhatásmentes rendszert tekintünk, melynek sűrűsége megegyezik az eredeti kölcsonható rendszer sűrűségével. A kölcsonhatásmentes rendszer kinetikus energiáfunkcionálja ismert – sajnos nem mint a sűrűség, hanem – mint az egyrészesce függvények funkcionálja. A teljes energiáfunkcionálban a kölcsonható rendszer kinetikus energiája helyett a kölcsonhatásmentes rendszer kinetikus energiáját vesszük és különbségüket beolvasztjuk a kicserélődési-korrelációs funkcionálba. Majd a teljes energiát az u_i egyrészesce függvények funkcionáljának tekintve a variációs elv segítségével nyerjük a Kohn-Sham-egyenleteket:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}; [n])\right] u_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i u_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

melyekre, ha figyelembe vennék, hogy Slater¹⁶ és Gáspár⁵ már jóval előbb – igaz, nem olyan általánosan – közölte az egyenleteket, Slater-Gáspár-Kohn-Sham-egyenletek néven is hivatkoznak¹⁷. A részescek egy közös, lokális potenciáltérben mozognak:

$$v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) = v(\mathbf{r}) + v_J(\mathbf{r}; [n]) + v_{xc}(\mathbf{r}; [n]), \quad (3)$$

mely tartalmazza a v külső potenciált, az elektronok tasztításából származó

$$v_J(\mathbf{r}; [n]) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4)$$

klasszikus Coulomb-potenciált és a továbbra is ismeretlen kicserélődési-korrelációs potenciált. Az egyrészesce függvényekből kiszámítható

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5)$$

sűrűség a valódi rendszer sűrűségét adja. Bár a Kohn-Sham elmélet elvben egzaktul tárgyalja a kölcsonható rendszert, az egzakt kicserélődési-korrelációs potenciál ismeretlen. Az első közelítő - a sűrűség 1/3-dik hatványával arányos kicserélődési potenciált - Slater¹⁶ alkalmazta. Tőle függetlenül, Gáspár⁵ szintén a sűrűség 1/3-dik hatványával arányos potenciált javasolt, de más együtthatóval. Később a kutatók az =1 (Slater) és az =2/3 (Gáspár) közötti alkalmas paraméter értékeket választottak és X

* e-mail: anagy@phys.unideb.hu

módszerként hivatkoztak rá. Ezt a módszert és a már korrelációt is tartalmazó LDA lokális sűrűségfüggvény módszer elsősorban a szilárdtestfizikában alkalmazták. Molekulák elektronszerkezetére általában nem ad kielégítő pontosságú eredményeket. Ráadásul a következő részben tárgyalandó Kato-tétel alapján sokan trivialisnak tekintették a Hohenberg-Kohn-tételeket. Az áttörés a 90-es években következett be, melyben döntő szerepe volt Robert Parr-nak. Az ő csoportja alkotta meg az egyik leggyakrabban használt nemlokális kicserélődési-korrelációs funkcionált (LYP)¹⁸, mely már sok esetben kémiai pontosságú eredményeket ad és írta meg (W. Yang társszerzővel) az első és mindmáig talán a legjobb, méltán népszerű (tan)könyvet¹⁹ a sűrűségfüggvény-elméletéről. Emlékszem arra a mentoni konferenciára²⁰, melyen igen élénk vita bontakozott ki W. Yang és J. Pople között a sűrűségfüggvény-elméletéről. Innentől kezdve rohamosan nőtt a sűrűségfüggvény-elmélet szerepe a kvantumkémiai számításokban. Ma már több mint 100 kicserélődési-korrelációs funkcionál áll rendelkezésre és különösen nagy rendszerek esetén az elektronszerkezeti számítások zömmel valamilyen közelítő sűrűségfüggvény-elmélettel történnek. Walter Kohn 1998-ban a sűrűségfüggvény-elmélet kidolgozásáért kémiai Nobel-díjat kapott.

3. Kato tétele

Tekintsünk most Coulomb-rendszereket, azaz olyan rendszereket, melyekben a V külső potenciál Coulomb potenciálokból épül fel. Ez egy igen tág osztálya a lehetséges külső potenciáloknak, hiszen az atomok, molekulák, szilárdtestek mind ide tartoznak. A külső potenciál alakja:

$$V = - \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\beta}|}, \quad (6)$$

ahol \mathbf{r}_i az i -edik elektron helyzetvektora, M a magok száma, Z_{β} és \mathbf{R}_{β} a β -adik mag rendszáma ill. helyzetvektora. A

$$\hat{H}\Psi_i = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee})\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (7)$$

Schrödinger-egyenletben a \hat{H} teljes Hamilton-operátor a külső potenciálon kívül tartalmazza még a

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (8)$$

kinetikus energia és a

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (9)$$

elektron-elektron energia tagokat.

Coulomb-rendszerekre fennáll Kato tétele²¹⁻²³:

$$Z_{\beta} = -\frac{1}{2\bar{n}} \left. \frac{\partial \bar{n}}{\partial r} \right|_{r=R_{\beta}}, \quad (10)$$

ahol a jobb oldalon a β -adik mag körül gömbszimmetrikusan átlagolt elektronsűrűségnek a β -adik magtól mért r távolság szerinti deriváltja jelenik meg a β -adik mag helyén. A

Kato-tétel szerint, ha ismerjük az n elektronsűrűséget, ki tudjuk számítani a magok helyét, rendszámát és az elektronszámot. Meg tudjuk tehát adni a Hamilton-operátort, fel tudjuk írni a Schrödinger-egyenletet. Azaz, az elektronsűrűség minden információt tartalmaz a rendszerről. Ez a gondolatmenet Bright Wilson-tól²⁴ származik, aki egy 1965-ös konferencián a Hohenberg-Kohn-tétele trivialisnak nevezte. A Hohenberg-Kohn-tétel azonban egyáltalán nem trivialis. Egyrészt általánosabb, nemcsak Coulomb-rendszerekre érvényes. Másrészt variációs elven alapszik.

4. Gerjesztett állapotok

A sűrűségfüggvény-elméletet eredetileg alapállapotra dolgozták ki. Ma már azonban több módszer is rendelkezésre áll gerjesztett állapotok tárgyalására. Az alapállapot elmélet első egzakt általánosítása Theophilou²⁵ nevéhez fűződik. Ezt az altélméletet fejlesztette tovább Gross, Oliveira és Kohn²⁶ sokaságelméletté. Bár ezek egzakt elméletek, nem ismert a sokaság kicserélődési-korrelációs funkcionálja, ami ráadásul attól is függ, milyen a sokaság; azaz az alap és gerjesztett állapotok milyen kombinációját vesszük. Nem egyszerű tehát közelítő funkcionált találni. Továbbá nehéz magasan gerjesztett állapotokat vizsgálni, hiszen a sokaság ilyenkor az összes alacsonyabban gerjesztett állapotot tartalmazza. Felmerül a kérdés, lehet-e egyetlen gerjesztett állapotra vonatkozó elméletet alkotni.

Az első ilyen elméletet e cikk szerzője dolgozta ki^{27,28}. Az elmélet Kato tételén alapszik és ezért csak Coulomb-rendszerekre érvényes. Kato tétele ugyanis nemcsak alapállapotra, hanem gerjesztett állapotokra is fenn áll²⁹⁻³¹, ugyanakkor itt nincs variációs elv. Kohn-Sham-szerű egyenletek az adiabatikus csatolás elvének felhasználásával vezethetők le.

Felmerül a kérdés, hogy lehetséges-e az alapállapot elméletéhez hasonló variációs elméletet alkotni egyetlen gerjesztett állapotra. A választ a Levy-Nagy-elmélet^{32,23} adja meg. Az energiafüggvény azonban nemcsak a tekintett gerjesztett állapot sűrűségének, hanem az alapállapot sűrűségének is funkcionálja. (Az alapállapot sűrűség helyett vehetjük a külső potenciált is.) Tekintve, hogy ilyen bifunkcionálokkal elég körülményes dolgozni, visszatérünk jelen sorok írójának eredeti gondolatához, és megalkottuk az egyetlen gerjesztett állapotra vonatkozó Coulomb-potenciálra érvényes, Ayers-Levy-Nagy^{34,35} elméletet, melynek áttekintése következik.

Tétel: A Coulomb-rendszer elektronsűrűsége meghatározza a külső potenciált.

A bizonyítás Kato tételén alapszik. A (10) képlet felírható a k -adik gerjesztett állapot sűrűségére:

$$Z_{\beta} = -\frac{1}{2\bar{n}_k} \left. \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial r} \right|_{r=R_{\beta}} \quad (11)$$

\bar{n}_k megadja a magok helyét, a rendszámokat és az elektronok számát, azaz a V külső potenciált.

Tétel: A k -adik gerjesztett állapot sűrűsége nemcsak a Hamilton-operátort, hanem az E_k energia-sajátértéket is meghatározza.

A sűrűség aszimptotikus viselkedése³⁶⁻⁴⁰ az I_k ionizációs energiától függ:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\partial \ln n_k}{\partial r} = -\sqrt{8I_k} \quad (12)$$

ahol

$$I_k = E_1^{(N-1)} - E_k \quad (13)$$

és $E_1^{(N-1)}$ a rendszer alapállapotú energiája egy elektron eltávolítása után. Mivel $E_1^{(N-1)}$ a k -t nem tartalmazza elvben E_k kiszámítható a sűrűségből.

Definiáljuk most az $F[n]$ funkcionált:

$$F[n] = E - \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (14)$$

A tételekből következik, hogy ha az n sűrűséget ismerjük, akkor abból a v külső potenciált és az E energiát is megkaphatjuk, tehát F is ismert a Coulomb-rendszer bármelyik kötött stacionárius állapotára. Fontos, hogy itt n valamely Coulomb-rendszer sűrűsége legyen. Azonban nincs egyszerű módszer annak eldöntésére, hogy egy adott sűrűség valamely Coulomb-rendszer sűrűsége-e³⁴. Szerencsére ez a probléma elkerülhető, ha az F funkcionált tetszőleges sűrűségekre definiáljuk.

Legyen n egy tetszőleges próbasűrűség, n^{Coul} pedig valamely Coulomb-rendszer k -adik gerjesztett állapotához tartozó sűrűsége. Az F bifunkcionált a kinetikus és az elektron-elektron energia tagok összegének a Ψ hullámfüggvényre való minimalizálása adja:

$$F[n, n^{Coul}] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (15)$$

$$\{ \langle \Psi | \psi_j^{Coul} [n^{Coul}] \rangle = 0 \}_{j=1}^{k-1}$$

A minimalizálás csak olyan hullámfüggvényekre történik, melyekhez tartozó sűrűség n és melyek ortogonálisak az n^{Coul} sűrűséggel jellemzett Coulomb-rendszer valamennyi alacsonyabb energiájú állapotára.

Olyan univerzális F funkcionált kívánunk definiálni, mely csak az n funkcionálja. Feltételezzük, hogy az n (nem Coulomb) sűrűséghez közel létezik egy n^{Coul} Coulomb-sűrűség. (A sűrűségek 'távolságának' értelmezésére itt nem térünk ki; lásd Ref. 27.) Ha több Coulomb-sűrűség is van egyformán közel, akkor válasszuk azt, melyre F a legkisebb. Azaz, a funkcionál definíciója:

$$F_\varepsilon^{Coul}[n] = \min_{n^{Coul}} F[n, n^{Coul}] \quad (16)$$

ahol

$$|n^{Coul} - n| \leq \varepsilon \quad (17)$$

Feltételezzük, hogy ε elég nagy ahhoz, hogy van legalább egy Coulomb-sűrűség ε -nál közelebb. A funkcionált végül a legkisebb ε -hoz tartozó F^{Coul} adja meg:

$$F^{Coul}[n] = F_{\varepsilon_{min}}^{Coul}[n] \quad (18)$$

Vegyük észre, itt a k már nem szerepel. Az F^{Coul} konstrukciójakor k valamennyi lehetséges értékén végig kell menni. A $k=1$ eset éppen az alapállapotot adja, a $k=2$ eset az első gerjesztett állapotot, stb. Vagyis, F^{Coul} alap és gerjesztett állapotokra egyaránt alkalmazható. Nincs szükség tehát külön alapállapotú funkcionálra, ill. külön-külön az egyes gerjesztett állapotokra vonatkozó funkcionálokra. Megteszi ez az egyetlen F^{Coul} funkcionál bármelyik esetre. Egyelőre nem tudjuk, hogy F^{Coul} milyen tulajdonságokkal rendelkezik. Feltéve, hogy F^{Coul} -nak létezik a funkcionálderiváltja, fennáll a

$$v^{Coul}(\mathbf{r}; [n]) = -\frac{\delta F^{Coul}[n]}{\delta n} \quad (19)$$

Euler-egyenlet egy konstans erejéig.

A (19) egyenlet megoldásával megkaphatjuk a keresett sűrűséget. F^{Coul} azonban nem ismert és most még közelítő funkcionálok sincsenek. Nagyon valószínű, hogy az eredeti elmélethez hasonlóan itt is érdemesebb kölcsönhatásmentes rendszert vizsgálni, hiszen ennek a kinetikus energia-funkcionálja ismert és csak a kicserélődési-korrelációs funkcionált kell közelíteni.

5. Kölcsönhatásmentes rendszer

Tekintsük a kölcsönhatásmentes rendszer Schrödinger-egyenletét

$$\widehat{H}^0 \Phi_j = (\widehat{T} + \widehat{V}^0) \Phi_j = E_j^0 \Phi_j \quad (20)$$

A \widehat{V}^0 potenciált úgy definiáljuk, hogy a Φ_l hullámfüggvényű l -edik stacionárius állapot sűrűsége egyezzen meg a valódi, kölcsönható Coulomb-rendszer adott n_k^{Coul} sűrűségével és Φ_l legyen ortogonális valamennyi alacsonyabb energiájú állapotra. Bár ez egy nagyon erős feltétel, elvben mégis előfordulhat, hogy több potenciálra is teljesül. Ebben az esetben válasszuk azt a potenciált melyhez tartozó n_1^0 alapállapotú sűrűség a legközelebb van a valódi, kölcsönható Coulomb-rendszer n_1^{Coul} alapállapotú sűrűségéhez: $|n_1^{Coul} - n_1^0| \leq \delta_{min}$. A Coulomb-sűrűségéhez tartozó kölcsönhatásmentes kinetikus energia definíciója:

$$T_s^{Coul}[n_k^{Coul}] = \min_{\Phi \rightarrow n_k^{Coul}} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (21)$$

$$\{ \langle \Phi | \psi_j [n_k^{Coul}] \rangle = 0 \}_{j=1}^{l-1}$$

$$||n_1^{Coul} - n_1^0|| \leq \delta_{min}$$

Vegyük észre, hogy l különbözhet k -tól, azaz, n_k^{Coul} nem szükségszerűen a kölcsönhatásmentes rendszer k -adik gerjesztett állapotának a sűrűsége. A következő lépésben definiáljuk a T_s nemkölcsönható kinetikus energiát tetszőleges, nem szükségképpen Coulomb-sűrűségre. Erre

azért van szükség, hogy majd tudjunk funkcionálderiváltat képezni. Konstruáljunk először egy bifunkcionált, azaz tekintsük T_s -t mint a tetszőleges n sűrűség és az n_k^{Coul} Coulomb-sűrűség funkcionálját:

$$T_s^{Coul}[n, n_k^{Coul}] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (22)$$

$$\left\{ \langle \Phi | \Phi_j [n_k^{Coul}] \rangle = 0 \right\}_{j=1}^{l-1}$$

$$||n_1^{Coul} - n_1^0|| \leq \delta_{min}$$

Azaz, a minimalizálásnál megköveteljük, hogy a Φ -hez tartozó sűrűség egyezzen meg az adott n -nel, Φ legyen ortogonális valamennyi Φ_j -re ($1 \leq j < l$) és n_1^0 a lehető legközelebb legyen n_1^{Coul} -hez.

A T_s^{Coul} konstruálása során feltesszük, hogy van legalább egy Coulomb-sűrűség, mely közel van az n , nem szükségképpen Coulomb-sűrűséghez. Tekintsük először a

$$T_{s,\varepsilon}^{Coul}[n] = \min_{n_k^{Coul}} T_s^{Coul}[n, n_k^{Coul}] \quad (23)$$

funkcionált, ahol

$$|n_k^{Coul} - n| \leq \varepsilon \quad (24)$$

ε legyen elég nagy ahhoz, hogy találjunk legalább egy Coulomb-sűrűséget n ε -nál kisebb környezetében. Jelölje ε_{min} ε lehető legkisebb értékét. T_s^{Coul} definíciója:

$$T_s^{Coul}[n] = T_{s,\varepsilon_{min}}^{Coul}[n] \quad (25)$$

Ha történetesen több Coulomb-sűrűség van n -től azonos távolságban, akkor azt választjuk, melyhez a legkisebb kinetikus energia tartozik.

Miután definiáltuk a T_s^{Coul} kinetikus energia funkcionált, a variációs elv segítségével azonnal kaphatjuk a Coulomb-rendszer k -adik gerjesztett állapotához tartozó Kohn-Sham-egyenleteket:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + w(\mathbf{r}; [n_k]) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (26)$$

A $w(\mathbf{r}; [n_k])$ Kohn-Sham-potenciál kielégíti a

$$w(\mathbf{r}; [n]) = -\frac{\delta T_s^{Coul}[n]}{\delta n} \quad (27)$$

Euler-egyenletet. A gerjesztett állapot

$$n_k(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m \lambda_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (28)$$

sűrűsége felírható a φ_i pályákkal és a λ_i betöltési számokkal. Ez utóbbiak értéke nem-degenerált esetben a 0, 1 és 2 értékeket vehetik fel. Az összegzés azon m értékig történik, mely a legnagyobb energiájú, 0-tól különböző betöltési számú pályát jelöli.

Hangsúlyozzuk, hogy bár a fenti „bonyolult” definíciókban mindenütt szerepelnek a hullámfüggvények, ez nem jelenti azt, hogy ténylegesen meg is kell határoznunk azokat. Az

eredeti, alapállapotú elmélethez hasonlóan itt is csak a definícióban fordulnak elő és a számításokban csak a Kohn-Sham-egyenleteket kell megoldani.

Ahhoz, hogy a $w(\mathbf{r}; [n_k])$ Kohn-Sham-potenciált az alapállapotúhoz hasonló alakban tudjuk felírni, először bontsuk fel az F^{Coul} funkcionált kinetikus, klasszikus Coulomb és kicserélődési-korrelációs funkcionálok összegére (hasonlóan az alapállapotú elmélethez):

$$F^{Coul}[n] = T_s^{Coul}[n] + J^{Coul}[n] + E_{xc}^{Coul}[n] \quad (29)$$

Ezen funkcionálok funkcionálderiváltjai rendre megadják a w Kohn-Sham-potenciál negatívját, a w_J klasszikus Coulomb-potenciált és a

$$v_{xc}^{Coul}(\mathbf{r}; [n]) = -\frac{\delta E_{xc}^{Coul}[n]}{\delta n} \quad (30)$$

kicserélődési-korrelációs potenciált. Mivel az F^{Coul} funkcionál funkcionálderiváltja éppen a v^{Coul} külső potenciált adja előjeltől eltekintve, a

$$w(\mathbf{r}; [n_k]) = v^{Coul}(\mathbf{r}) + v_J(\mathbf{r}; [n_k]) + v_{xc}^{Coul}(\mathbf{r}; [n_k]) \quad (31)$$

Kohn-Sham-potenciál valóban az alapállapotúhoz hasonló alakban írható fel. A

$$E^{Coul}[n_k] = T_s^{Coul}[n_k] + J^{Coul}[n_k] + E_{xc}^{Coul}[n_k] + \int n_k(\mathbf{r}) v^{Coul}(\mathbf{r}; [n]) d\mathbf{r} \quad (32)$$

teljes energia szintén az alapállapotúhoz hasonló alakot ölt.

A kicserélődési-korrelációs funkcionál egzakt alakja nem ismert, ahogy az eredeti sűrűségfüggvény-elméletben sem. A tárgyalt elmélet ugyan megadja az egzakt definíciókat, de ezek nem használhatók konkrét számításokhoz, hiszen a hullámfüggvényeket nem ismerjük, sőt el is akarjuk kerülni azokat a funkcionálok alkalmazásával. A jövőben tehát az lesz a feladat, hogy közelítsük a kicserélődési-korrelációs funkcionált. Ebben nagy segítséget jelenthetnek az alapállapotú közelítő funkcionálok konstruálásánál szerzett tapasztalatok. Az egyre pontosabb közelítő funkcionálok modellezését Perdew⁴¹ Jákob létrájával szemléltette. Ahogy ezen a létrán haladunk felfelé, minden fokkal a közelítés pontosabbá, de egyúttal bonyolultabbá is válik. A legelső fok a már említett lokális funkcionál (LDA), mely csak a sűrűség függvénye. A következő fok a gradiens közelítés, mely a sűrűség és a sűrűség gradiensek függvénye. Még tovább haladva felfelé, bejönnek a sűrűség magasabb deriváltjai, a kinetikus energia, sőt maguk a Kohn-Sham-pályák is. (Vegyük észre, hogy ezek mind a sűrűség funkcionáljai, a funkcionál a függvénynél jóval bonyolultabb fogalom.) A létra adott fokán is végtelen sok közelítő funkcionál alkotható és valóban nagyszámú változatot találhatunk az irodalomban.

Bár nem ismerünk egyértelműen szisztematikus eljárást a pontosság javítására, van egy fontos támpont. Kiderült, hogy azok a közelítő funkcionálok teljesítenek a legjobban, melyek több fontos egzakt relációt, tételt kielégítenek⁴².

Ezért a jövőben olyan egzakt összefüggéseket fogunk keresni, melyek teljesülnek ezen új elméletben definiált funkcionálokra. Példaként tekintsünk egy ilyen feltételt. Az első gerjesztett állapot sűrűségének a lecsengését a (12) képlet szerint az I_2 ionizációs energia ill. az ε_m legmagasabb betöltött pálya energia határozza meg:

$$I_2 = E_1^{(N-1)} - E_2 \quad (33)$$

Itt azt használtuk fel, hogy a valódi és a kölcsönhatásmentes rendszer sűrűsége megegyezik. Az alapállapotú számításokban a sűrűség aszimptotikus lecsengésére vonatkozó tételt gyakran használják a közelítések tesztelésére.

Végezetül megemlítjük, hogy napjainkban a gerjesztési energiákat általában az időtől függő sűrűségfunkcionál-elmélet⁴³⁻⁴⁵ (TDDFT) segítségével számolják. A ma használatos közelítésben ez a módszer nem ad kielégítő eredményeket kétszeres gerjesztések esetére. Az itt bemutatott időtől független elmélet alkalmas közelítés(ek) kidolgozása után megoldást nyújthat erre a problémára.

Hivatkozások

1. Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927, 23, 542. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
2. Fermi, E. *Z. Phys.* 1928, 48, 73. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>
3. Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1930, 26, 376. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
4. Gombás, P. *Die statistischen Theorie des Atoms und Ihre Anwendungen*, Springer-Verlag: Wien, 1949. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-2100-9>
5. Gáspár, R. *Acta Phys. Hung.* 1954, 3, 263. <https://doi.org/10.1007/BF03156234> Az angol fordítás Gáspár Rezső 80. születésnapjára megjelent kötetben: *Theochem*, 2000, 501-502, 1. Ford: Gál, T. Szerk. Nagy, Á.; Csizmadia, I. G. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00408-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00408-X)
6. Gáspár, R. *Citation Classics*, 1992, 38, sept 21. <http://garfield.library.upenn.edu/classics1992/A1992JL31900001.pdf>
7. Süle, P.; Gritsenko, O. V.; Nagy, Á.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 10085. <https://doi.org/10.1063/1.469911>
8. Bene, E.; Nagy, Á. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 324, 475. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00674-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00674-6)
9. Gál, T.; Nagy, Á. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2000, 501, 167. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00425-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00425-X)
10. Jánosfalvi, Z.; Sen, K. D.; Nagy, Á. *Phys. Lett. A*, 2005, 344, 1. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.05.101>
11. Godó, B.; Nagy, Á. *J. Math. Phys.* 2017, 58, 052702. <https://doi.org/10.1063/1.4983661>
12. Andrejkovics, I.; Nagy, Á. *Chem. Phys. Lett.* 1998, 296, 489. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01075-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01075-6)
13. Tasnádi, F.; Nagy, Á. *Int. J. Quantum Chem.* 2003, 92, 234. <https://doi.org/10.1002/qua.10510>
14. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, 136B, 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
15. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* 1965, 140A, 1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
16. Slater, J. C. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>
17. A Gáspár Rezső 80. születésnapjára megjelent kötetben: *Theochem*, 2000, 501-502, javasoltuk, hogy a szerzők ezentúl a Kohn-Sham-egyenletekre Slater-Gáspár-Kohn-Sham-egyenletek néven hivatkozzanak. Ez a javaslat azonban már túl későn történt, addigra már annyira ismertté és elfogadottá vált a Kohn-Sham-egyenletek elnevezés.
18. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York, 1989.
20. *VII. International Congress of Quantum Chemistry*, Menton (France) 1991.
21. Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.* 1957, 10, 151. <https://doi.org/10.1002/cpa.3160100201>
22. Pack, R. T.; Brown, W. B. *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 556. <https://doi.org/10.1063/1.1727605>
23. Steiner, E. *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 2365. <https://doi.org/10.1063/1.1701443>
24. Handy, N. C. *In Quantum Mechanical Simulation methods for Studying Biological Systems*, 1996, Bicout, D.; Field, M. eds. Springer-Verlag: Heidelberg, p.1.
25. Theophilou, A. K. *J. Phys. C*. 1979, 12, 5419. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/12/24/013/meta>
- 26a. Oliveira, L. N. ; Gross, E. K. U. ; W. Kohn, *Phys. Rev. A*, 1988, 37, 2805; 2809; 2821. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2805>
- 26b. Gross, E. K. U. Oliveira, L. N. W. Kohn, *Phys. Rev. A*, 1988, 37, 2809 <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2809>
- 26c. Oliveira, L. N. ; Gross, E. K. U. ; W. Kohn, 2821 <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2821>
27. Nagy, Á. *Int. J. Quantum. Chem.* 1998, 69, 247. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)69:3<247::AID-QUA4>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<247::AID-QUA4>3.0.CO;2-V)
28. Nagy, Á. *Int. J. Quantum. Chem.* 1998, 70, 681. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)70:4/5<681::AID-QUA14>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)70:4/5<681::AID-QUA14>3.0.CO;2-5)
29. Nagy, Á.; Sen, K. D. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 332, 154. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01250-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01250-1)

6. Összefoglalás

Egységes, időtől független elméletet dolgoztunk ki Coulomb-rendszerek kötött állapotainak leírására. A Coulomb-rendszerek gyakoriak, hiszen ide tartoznak pl az atomok és a molekulák. Ugyanakkor, a Coulomb-rendszerek különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek következménye, hogy a sűrűség egyértelműen meghatározza a Hamilton-operátort és az energia sajátértékét is alap és gerjesztett állapotban egyaránt. Így elegendő egyetlen, univerzális funkcionált definiálni, azaz nincs szükség külön alapállapotú ill. külön-külön az egyes gerjesztett állapotokra vonatkozó funkcionálokra. Megteszi ez az egyetlen funkcionál bármelyik esetre. Levezettük az új elméletben a Kohn-Sham-szerű egyenleteket és kicserélődési-korrelációs funkcionált definiáltunk.

Köszönetnyilvánítás

A cikket a Nemzeti kutatási Fejlesztési és Innovációs Alap 123988 sz. projektje és az Európai Unió Szociális Alap társfinanszírozásával megvalósuló EFOP-3.6.2-16-2017-00005 projektje támogatták.

30. Nagy, Á.; Sen, K. D. *J. Phys. B* **2000**, *33*, 1745.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/9/306>
31. Nagy, Á.; Sen, K. D. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6300.
<https://doi.org/10.1063/1.1402165>
32. Levy, M.; Nagy, Á. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4361.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4361>
33. Nagy, Á.; Levy, M. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 052502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.63.052502>
34. Ayers, P. W.; Levy, M.; Nagy, Á. *Phys. Rev. A* **2012**, *85*,
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.042518>
35. Ayers, P. W.; Levy, M.; Nagy, Á. *J. Chem. Phys.* **2015**,
143, 191101. <https://doi.org/10.1063/1.4934963>
36. Morrell, M. M.; Parr, R. G.; Levy, M. *J. Chem. Phys.* **1975**,
62, 549. <https://doi.org/10.1063/1.430509>
37. Levy, M.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2707.
<https://doi.org/10.1063/1.432492>
38. Katriel, J.; Davidson, E. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,
1980, *77*, 4403. <https://doi.org/10.1073/pnas.77.8.4403>
39. Levy, M.; Perdew, J. P.; Sahni, V. *Phys. Rev. A*, **1984**, *30*,
2745. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.30.2745>
40. Almladh, C. O.; von Barth, U. *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*,
3231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.3231>
41. Perdew, J. P.; Schmidt, K. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577*, 1.
<https://doi.org/10.1063/1.1390175>
42. Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **2015**,
115, 036402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
43. Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
44. Casida, M. E.; Huix-Rotlant, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*
2012, *63*, 287.
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143803>
45. Maitra, N. T. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 220901.
<https://doi.org/10.1063/1.4953039>

Density functional theory of excited states

The density functional theory is one of the most efficient and promising methods of quantum chemistry. It is a theory of electronic structure that involves the electron density as basic unknown instead of the electronic wave function. The subject has a long history, beginning with the works of Thomas, Fermi, and Dirac.

Hungary has a long tradition in density functional theory. The preliminaries of this method goes back to Gombás who made very important advances in the statistical theory of atoms. One member of his notable school, Gáspár produced one of the key papers in the subject that became a citation classic. This paper can be considered as the forerunner of the celebrated work of Kohn and Sham. Gáspár established a research group in Debrecen. The author of this paper was also a member of this group and founded later her own group on density functional theory with a special emphasis on excited states.

The density functional theory was rigorously formulated by Hohenberg and Kohn. It is originally a ground-state theory valid for local external potential. According to the first Hohenberg-Kohn theorem the density determines the external potential up to an additive constant. The second Hohenberg-Kohn theorem states that the ground-state energy functional takes its minimum at the true ground-state density. These theorems have the consequence that in the knowledge of the density, all properties of the ground-state quantum system can be, in principle, determined. It means that we do not need the many-variable wave function, it is enough to have the density that is always a three-variable function independently of the number of electrons. The fact that the density has all information about the system generates a huge simplification in numerical calculations and explains the unparalleled success of the theory.

Though the theory is exact, the energy functional is not known exactly. There are two terms in it – the kinetic and the exchange-correlation functionals – that should be approximated in calculations.

In spite of the fact that the exact form of the kinetic energy functional is not known the kinetic energy can be exactly treated in the Kohn-Sham scheme. Kohn and Sham defined a non-interacting system, in which the electrons move independently in a common, local potential. The density of the non-interacting system is the same as that of the true, interacting system.

The non-interacting kinetic energy is not known as the functional of the density, but can be given as a functional of the one-particle orbitals. The variational principle leads to the Kohn-Sham equations. The Kohn-Sham potential can be partitioned as a sum of the external, classical Coulomb and exchange-correlation terms. The latter is the functional derivative of the exchange-correlation energy functional.

The exact form of the exchange-correlation functional is still unknown. The first approximation given by Slater was proportional to the one-third power of the density. Then a different factor was proposed by Gáspár and this factor was presented later in the Kohn-Sham paper. Since that time more and more accurate approximations have been worked out. Nowadays, more than hundred approximate functionals are available.

Following the works of Hohenberg and Kohn and Kohn and Sham and many other contributors the density functional theory is fast being improved upon and already is being regarded as competitive with the most powerful methods of conventional quantum chemistry. In 1998 Kohn was awarded a Noble prize in chemistry.

Density functional theory was originally formalized for the ground state. The theory was first rigorously generalized for excited states by Theophilou. The subspace theory of Theophilou was enlarged into the theory of unequally weighted ensembles of excited states by Gross, Oliveira and Kohn. However, the ensemble theories are complicated by the requirement that a whole ensemble of states has to be considered. Therefore we concentrated on individual excited-states.

According to the Hohenberg-Kohn theorem of the density functional theory the ground state electron density determines all molecular properties. Bright Wilson noticed that Kato's theorem provides an explicit procedure for constructing the Hamiltonian of a Coulomb system from the electron density. Then every property of the system can be determined by solving the Schrödinger equation to obtain the wave function. One has to emphasize, however, that this argument holds only for Coulomb systems. By contrast, the density functional theory formulated by Hohenberg and Kohn is valid for any local external potential.

The present author noticed that Kato's theorem is valid not only for the ground state but also for the excited states and derived Kohn-Sham-like equations using the concept of adiabatic connection. This theory, however, was a non-variational one. Therefore, Levy and Nagy worked out a variational theory for a single excited state. The functionals in this theory are bifunctionals. That is, they are functionals of not only the given excited-state density but of the ground-state density as well. But our goal was to create a theory that resembles the ground-state theory and the functionals depend on only the density of the excited state considered. It turned out that it is possible to achieve it for Coulomb systems.

Recently, Ayers, Levy and Nagy have worked out a time-independent density functional theory for excited states

of Coulomb systems. Restriction on Coulomb systems is not a severe limitation because all atoms, molecules and solids belong to hereabouts. We proved that the density of Coulomb system determines the external potential. A Coulomb density is special because it determines not only the Hamiltonian but the degree of excitation as well. We defined functionals that exist for all electron densities, even if they are not Coulombic. (There is no good way to discern whether a given density is Coulombic.) This step is important because functional derivatives are needed in order to obtain Euler equation. We defined the universal functional F^{Coul} for the kinetic plus electron-electron repulsion part of the total energy. This functional is appropriate for the ground state as well as for all bound excited states. One functional does it all.

We also derived Euler equation. Then we constructed a non-interacting system that has the same density as the original Coulomb system. The non-interacting kinetic energy functional was defined also for all electron densities. This Kohn-Sham version of the theory is particularly useful for computational implementation and desirable in order to obtain an accurate non-interacting kinetic energy component of the total energy. We showed that this functional may be computed exactly by means of Kohn-Sham like orbitals. The Kohn-Sham equations of the new theory strongly resembles to those of the ground-state theory.