

Önkonzisztens Sűrűségfucionál Alapú Tight-Binding (SCC-DFTB) Módszer

Száraz Áron

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar - Fizikus szak

Témavezető: Dr. Bogár Ferenc

MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport

(Kelt: 2007. nov. 5.)

Abstract

A tradicionális Tight-Binding módszer lehetőséget ad a nem önkonzisztens Hamilton-operátor sajátérték problémájának megoldására. Ez a módszer széleskörűen alkalmazható a hasonló elektronegativitású atomok alkotta szilárdtest rendszerekben. Az itt tárgyalt önkonzisztens töltés Tight-Binding módszer lehetőséget kínál különböző töltéseloszlású rendszerek számítására, ahol töltéskülönbség jelentkezik az egyes atomok között, mint például biomolekulák esetén. A dolgozat egyik célja az SCC-DFTB módszer mélyebb megismerése volt. Továbbá a segítségével kapott molekuláris jellemzők összehasonlítása más sűrűségfucionál és nem sűrűségfucionál alapú módszerek eredményeivel. A mintaszámolás egy víz dimer hidrogénkötési energiájának meghatározásával történt. Az SCC-DFTB módszer Frauenheim és munkatársai implementálták DFTB+ nevű programba. Távlati célunk, az itt szerzett ismeretek és tapasztalatok hasznosítása egy, hélikus szimmetriával bíró, nagy átmérőjű királis nanocsövek sávszerkezetének számítását végző program megírásában.

Contents

I. Az elektronsűrűség elmélet alapjai	3
A. A sokelektron egyenlet redukálása egyelektron (Kohn-Sham) egyenletekké	3
1. Bevezető	3
2. A Hohenberg-Kohn tételek	4
3. Kohn-Sham egyenletek	5
4. Energiafunkcionál	7
II. A sűrűségfunkcionál alapú Tight-Binding módszer (DFTB)	8
A. Lokális-sűrűség közelítés (LDA)	8
B. Szemiempirikus Tight-Binding módszerek	8
1. Bevezető	8
2. Frozen-core közelítés	8
3. Pszeudopotenciál alkalmazása	9
4. Energiafunkcionál Tight-Binding közelítésben	10
C. Nullad rendű nem önkonzisztens töltés-sűrűségfunkcionál alapú Tight-Binding: NON SCC-DFTB	11
1. Az LCAO- $X\alpha$ Tight-Binding közelítésben	12
2. Energiafunkcionál nullad rendű közelítésben	14
D. Másodrendű önkonzisztens töltés-sűrűségfunkcionál alapú Tight-Binding: SCC-DFTB	14
1. Mulliken-töltés és a másodrendű energiatag	15
III. A DFTB módszer összehasonlítása más kvantummechanikai alapú módszerrel.	17
A. A DFTB+ program	17
B. Mintaszámítás	18
1. Víz monomer optimalizációja	18
2. Víz dimer optimalizációja és kötési energiája	19
Acknowledgments	22

I. AZ ELEKTRONSŰRŰSÉG ELMÉLET ALAPJAI

A. A sokelektron egyenlet redukálása egyelektron (Kohn-Sham) egyenletekké

1. Bevezető

A sokelektron probléma alapállapotra vonatkozó Schrödinger-egyenlete:

$$H |\varphi_0(\{\mathbf{r}_i\})\rangle = E_0 |\varphi_0(\{\mathbf{r}_i\})\rangle \quad (1)$$

és elektronsűrűsége:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \left\langle \varphi_0(\{\mathbf{r}_i\}) \left| \sum_{i=1}^{N_{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \varphi_0(\{\mathbf{r}_i\}) \right\rangle \quad (2)$$

$$= N_{el} \int \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \varphi_0^*(\{\mathbf{r}_i\}) \varphi_0(\{\mathbf{r}_i\}) \sum_{i=1}^{N_{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3)$$

Az N_{el} elektront és N_{nuc} magot tartalmazó rendszer Hamilton-operátora:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (4)$$

ahol az elektronok kinetikai energiája:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_{el}} -\frac{\nabla_i^2}{2} \quad (5)$$

elektronok közötti Coulomb-kölcsönhatás:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_{el}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (6)$$

a potenciális energiája pedig

$$V_{ext} = \sum_{i,I}^{N_{el}, N_{nuc}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (7)$$

A potenciális energiafunkcionál esetén feltételezzük, hogy az elektronok ugyanaz a $v_{ext}(\mathbf{r})$ külső potenciál terében mozognak.

$$V_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

A továbbiakban a következő egyszerűsítést tegyük:

$$\int d\mathbf{r} \longrightarrow \int, \quad \int' d\mathbf{r} \longrightarrow \int', \quad \rho(\mathbf{r}) \longrightarrow \rho, \quad \rho(\mathbf{r}') \longrightarrow \rho' \quad (9)$$

2. A Hohenberg-Kohn tételek

Tétel 1 (Hohenberg-Kohn)

Tekintsünk egy N -elektronos rendszert, rögzített v_{ext} külső potenciállal. Tegyük fel, hogy a rendszer alapállapota nem degenerált.

A ρ_0 alapállapoti elektronsűrűség egy additív állandó erejéig kölcsönösen egyértelmű kapcsolatban van a v_{ext} külső potenciállal:

$$E_0[V_{ext}[\rho_0]] = E_0[v_{ext}, \rho_0] = F[\rho_0] + \int \rho_0 v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Nem alapállapoti ρ töltéssűrűség esetén az $F[\rho]$ Kohn-Sham funkcionál (1) és (4) alapján:

$$F[\rho] = E[v_{ext}, \rho] - \int \rho v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (12)$$

ahol $T_e[\rho]$ az elektron kinetikai energiafunkcionál, $V_{ee}[\rho]$ az elektron-elektron kölcsönhatási energiafunkcionál.

Tétel 2 (Hohenberg-Kohn)

Vegyünk egy v_{ext} külső potenciált. Legyen E_0 a hozzá tartozó alapállapoti energia, $|\Psi_0\rangle$ az alapállapot és ρ_0 az alapállapoti elektronsűrűség, $E_0 = E_0[v_{ext}, \rho]$.

Az $E[v_{ext}, \rho]$ funkcionál minimumát veszi fel a $\rho = \rho_0$ pontban.

$$E_0[v_{ext}, \rho_0] \leq E[v_{ext}, \rho] \iff \int \rho = N_{el} \text{ és } \int |\nabla \rho^{\frac{1}{2}}|^2 < \infty \quad (13)$$

A variációs módszer, csak V_{ext} -ből előállítható alapállapotok ρ elektronsűrűségeire használhatjuk [2].

Az $E[V_{ext}, \rho]$ kiszámítása érdekében Kohn és Sham $F[\rho]$ funkcionált a következő alakúnak feltételezte [3] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (14)$$

ahol $T_s[\rho]$ a ρ sűrűségű kölcsönhatásmentes elektrongáz “valódi” kinetikai energiája (ez tk. ismeretlen). Az $E_H[\rho]$ pedig Coulomb-energia.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int' \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (15)$$

A (14)-ban szereplő utolsó tagot kicserélődési-kölcsönhatási (eXchange-Correlation) energiefunkcionálnak - energiának - hívjuk, ami a $T_s[\rho]$ kölcsönhatásmentes elektrongáz kinetikai energiájából, a $E_H[\rho]$ Coulomb-energiából és a Kohn-Sham funkcionálból (12) a következőképpen tevődik össze:

$$E_{XC}[\rho] = \{T_e[\rho] - T_s[\rho]\} + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (16)$$

ebből kifejezve az teljes energia, ρ nem alapállapotú töltéssűrűség esetén:

$$E[v_{ext}, \rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int \rho v_{ext}(\mathbf{r}) + E_{XC}[\rho] \quad (17)$$

Alkalmazzuk a variációs elvet és képezzük $E[v_{ext}, \rho]$ ρ szerinti funkcionális deriváltját. Hohenberg-Kohn II. tétele garantálja a minimumot és így feltételt nyújt a ρ_0 alapállapotú töltéssűrűsége, az $\int \rho = N_{el}$ mellékfeltétel mellett.

$$\left[\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ext} + \int' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + V_{XC}[\rho] - \mu \right]_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (18)$$

ahol μ az un. Lagrange-multiplikátor.

3. Kohn-Sham egyenletek

A (17) és (18) meghatározza az alapállapotú energiát és alapállapotú töltéssűrűséget, de ennek ellenére $T_s[\rho]$, $E_{XC}[\rho]$ és $V_{XC}[\rho]$ funkcionálok továbbra is ismeretlenek. Az $E_{XC}[\rho]$ -t és $V_{XC}[\rho]$ -t csak közelíteni tudjuk.

Másrészt $T_s[\rho]$ -t egzaktul meghatározhatjuk, ha feltételezünk egy $V_{eff}[\rho_0^{kölm}]$ effektív potenciált, ahol $\rho_0^{kölm}$ a kölcsönhatásmentes elektrongáz alapállapoti töltésűrűsége. Habár ez a $V_{eff}[\rho_0^{kölm}]$ potenciál nem mindig van jelen, a legtöbb alkalmazásnál használhatjuk:

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}[\rho_0^{kölm}]\right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (19)$$

ahol ψ_i kölcsönhatásmentes elektrongáz egyrészecske hullámfüggvénye. Kinetikai energiája pedig:

$$T_s[\rho] = \sum_i^{occ} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle \quad (20)$$

A ρ_0 alapállapoti sűrűségnél az kölcsönható elektrongáz energiájának minimuma van a Hohenberg-Kohn II. tétele értelmében. Ezért a kölcsönhatásmentes elektrongáznak hasonlóan minimuma van $V_{eff}[\rho_0^{kölm}]$ potenciál esetén, és energiája tetszőleges sűrűség esetén:

$$E_{s,0}[V_{eff}[\rho_0^{kölm}], \rho] = T_s[\rho] + \int \rho V_{eff}[\rho_0^{kölm}](\mathbf{r}) \quad (21)$$

Alkalmazzuk a variációs elvet és képezzük $E_{s,0}[V_{eff}[\rho_0^{kölm}], \rho]$ ρ szerinti funkcionális deriváltját:

$$\frac{\delta E_{s,0}[V_{eff}[\rho_0^{kölm}], \rho]}{\delta \rho} - \mu' |_{\rho=\rho_0} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}[\rho_0^{kölm}](\mathbf{r}) - \mu' |_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (22)$$

ahol μ' un. Lagrange multiplikátor.

Vegyük észre, hogy a $V_{eff}[\rho]$ Kohn-Sham potenciál feltételezése és a variációs elv alkalmazása (18)-on keresztül a következő eredményre vezet:

$$V_{eff}[\rho_0^{kölm}] = v_{ext} + \underbrace{\int' \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}}_{V_H[\rho_0]} + V_{XC}[\rho_0] \quad (23)$$

Amennyiben figyelembe vesszük az egyrészecske állapotok betöltési számát, a Kohn-Sham egyenletek a következő alakúak:

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{ext} + V_H[\rho_0] + V_{XC}[\rho_0]\right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (24)$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} n_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (25)$$

A két egyenlet V_{eff} potenciál konstrukcióján keresztül kapcsolódik össze. Ezek már önkonzisztensen, az SCF eljárás segítségével megoldhatóak, illetve a $V_{eff} [\rho_0^{k\bar{o}lm}]$ potenciált a (23) keresztül állítjuk elő kölcsönható elektrongáz ρ_0 alapállapotú töltéssűrűségéből.

4. Energiafunkcionál

Így jutunk el a fentebb tárgyalt gondolatmenettel, kölcsönható elektrongáz alapállapotú energiájának kifejezéséhez - külső potenciál mellett:

$$E_0 [v_{ext}, \rho_0] = \sum_i^{occ} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle + \int \rho_0 v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} E_H [\rho_0] + E_{XC} [\rho_0] \quad (26)$$

illetve a sajátértékek felhasználásával:

$$E_0 [v_{ext}, \rho_0] = \sum_i^{occ} n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} E_H [\rho_0] - \int V_{XC} [\rho_0] \rho_0 + E_{XC} [\rho_0] \quad (27)$$

II. A SŰRŰSÉGFUNKCIONÁL ALAPÚ TIGHT-BINDING MÓDSZER (DFTB)

A. Lokális-sűrűség közelítés (LDA)

A kicserélődési és kölcsönhatási energiának illetve potenciálnak az egyik leggyakrabban használt közelítése a lokális-sűrűséggel való közelítés (Local-Density Approximation, LDA), ahol azt feltételezzük, hogy:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho \epsilon_{xc}(\rho) \quad (28)$$

ahol ρ az egységes elektrongáz sűrűsége és $\epsilon_{XC}(\rho)$ az egy elektronra jutó kicserélődési-kölcsönhatási energia.

B. Szemiempirikus Tight-Binding módszerek

1. Bevezető

A szemiempirikus Tight-Binding számítások során feltételezzük, hogy egy $U(|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|)$ rövid hatótávolságú atomi-páronkénti taszító kölcsönhatás van jelen az \mathbf{R}_I és \mathbf{R}_J koordinátájú atomok között, és a teljes energiát a következő alakban fejezzük ki:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(\neq I)} U(|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|), \quad (29)$$

ahol ε_i sajátérték megoldása a nem-önkonzisztens egy-elektron egyenletnek:

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle. \quad (30)$$

2. Frozen-core közelítés

A "frozen-core" közelítésben, csak a vegyérték elektronokat vesszük figyelembe, mert a kölcsönhatási energiához ezek járulnak hozzá legnagyobb mértékben. A belső atomi pályák jól lokalizáltak a magon. A belső héjakon tartózkodó elektronok (core- vagy törzs-elektronok)

az atommag mély potenciálgödrében, csak gyengén “érzik” a külső atomok viszonylag gyenge perturbáló hatását. A frozen-core közelítés a pszeudopotenciállal való közelítés alapja.

A megfelelő törzs-elektronokhoz tartozó elektronsűrűség összege ρ_c , ugyanígy ρ_v a valencia-elektronokhoz tartozó sűrűség. Az összegük kiadja a teljes sűrűséget, $\rho = \rho_c + \rho_v$. Kihasználva, hogy ρ_c az összege a nemátfedő, gömbszimmetrikus törzs-elektron sűrűségeknek, az energiára a következő kifejezést kapjuk [6, Regi alapcikk]:

$$E[\rho] = \sum_{i,v} \varepsilon_{iv} - E_H[\rho_v] - \int V_{XC}[\rho] \rho_v + E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(\neq I)} \frac{Z_{vI} Z_{vJ}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + C \quad (31)$$

Z_{vI} a valencia-elektronok száma az \mathbf{R}_I helyen lévő atomon, C egy struktúrafüggő konstans (eltekintve a kicserélődési és kölcsönhatási energiától, C a szabadon maradt törzs-elektron energiák összege), amit a továbbiakban nem veszünk figyelembe. A (31) megoldásához, csak a valencia-sajátértékekre van szükségünk, amik a következő egyenlet megoldásai:

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{ext} + V_H[\rho_c] + V_H[\rho_v] + V_{XC}[\rho] \right) |\psi_{iv}\rangle = \varepsilon_{iv} |\psi_{iv}\rangle \quad (32)$$

Az (31) és (32) egyenletek együtt adják a frozen-core közelítést.

3. Pszeudopotenciál alkalmazása

Az (32)-as egyenletünkben szereplő, atommaghoz és törzs-elektronokhoz tartozó potenciálokat, (v_{ext} , $V_H[\rho_c]$ és $V_{XC}[\rho]$) lecseréljük a normát megőrző ionos pszeudopotenciál összegére [10],[11],[6]:

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{\alpha} V_{ps,\alpha} + V_H[\rho_v] + V_{XC}[\rho_v] \right) |\psi_{ps,iv}\rangle = \varepsilon_{iv} |\psi_{ps,iv}\rangle \quad (33)$$

azaz $V_{ps,\alpha}$ az \mathbf{R}_{α} atomhoz tartozó ionos pszeudopotenciál, $\psi_{ps,iv}$ pedig a pszeudopotenciállal számolt valencia-elektron állapota.

Az energiafunkcionál:

$$E[\rho] = \sum_{i,v} \varepsilon_{iv} - E_H[\rho_v] - \int V_{XC}[\rho_v] \rho_v + E_{XC}[\rho_v] + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(\neq I)} \frac{Z_{vI} Z_{vJ}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (34)$$

Az összes elektronra érvényes (24) és (25) Kohn-Sham egyenletekre jutunk, ha egyszerűen végrehajtjuk a $\rho_v \rightarrow \rho$, $Z_v \rightarrow Z$ és $V_{ps} \rightarrow V_{ext}$ cserét.

4. Energiafunkcionál Tight-Binding közelítésben

Az előző fejezetben meghatároztuk az N_{el} elektronból álló rendszer teljes energiáját N_{nuc} atommag terében. Az atommagokat \mathbf{R}_I helyen rögzítjük. ρ_0 a molekulát alkotó semleges atomok valencia-elektron sűrűségének összege. Foulkes és Haydock pszeudopotenciálok alkalmazására vonatkozó eredményeit felhasználva, induljunk ki tetszőleges sűrűségű rendszer energiafunkcionáljából:

$$E[\rho] = \sum_i^{occ} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext} + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] \right| \psi_i \right\rangle - \frac{1}{2} E_H[\rho] - \int V_{XC}[\rho] \rho + E_{XC}[\rho] \quad (35a)$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(\neq I)}^{N_{nuc}} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{IJ}} \quad (35b)$$

Képezzük a tetszőleges sűrűség és az alapállapoti sűrűség különbségét:

$$\delta\rho \equiv \delta\rho(\mathbf{r}) = \rho - \rho_0 \quad (36)$$

melyre igaz, hogy:

$$\int \delta\rho = 0 \quad (37)$$

Amennyiben a (35a)-ban szereplő tetszőleges sűrűséget, úgy tekintjük mint a ρ_0 alapállapoti sűrűséget és az körüli $\delta\rho$ kis eltérés összegét, az energiafunkcionál másod rendig sorbafejtve a következő alakú:

$$E[\rho_0 + \delta\rho] = \sum_i^{occ} n_i \left\langle \psi_i \left| \hat{H}_0 \right| \psi_i \right\rangle - \underbrace{\frac{1}{2} E_H[\rho_0] - \int V_{XC}[\rho_0] \rho_0 + E_{XC}[\rho_0] + E_{IJ}}_{E_{rep}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right)}_{E^2[\delta\rho, \rho_0]} \delta\rho\delta\rho' \quad (38)$$

ahol \hat{H}_0 tkp. a $V_{eff}[\rho_0]$ potenciál terében mozgó, kölcsönhatásmentes elektrongáz Hamilton-operátora:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla^2}{2} + \underbrace{V_{ext} + V_H[\rho_0] + V_{XC}[\rho_0]}_{V_{eff}[\rho_0]} = \hat{T}_s + V_{eff}[\rho_0], \quad (39)$$

az $E_{rep}[\rho_0]$ tartalmazza az elektronok közötti kölcsönhatási tagot, illetve az ion törzsek közötti Coulomb-kölcsönhatást, alapállapotú sűrűség esetén:

$$E_{rep}[\rho_0] = -\frac{1}{2}E_H[\rho_0] - \int V_{XC}[\rho_0]\rho_0 + E_{XC}[\rho_0] + E_{IJ} \quad (40)$$

A sűrűségkülönbséget tartalmazó másodrendű taggal együtt kapjuk a másodrendű önkonzisztens energiafunkcionált:

$$E[\rho_0 + \delta\rho] = \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + E_{rep} + E^2[\delta\rho, \rho_0] \quad (41)$$

C. Nullad rendű nem önkonzisztens töltés-sűrűségfunkcionál alapú Tight-Binding: NON SCC-DFTB

Ha a közelítés során a teljes energiából, $E[\rho_0 + \delta\rho]$, elhagyjuk a sűrűség fluktuációt tartalmazó másodrendű tagot, $E^2[\delta\rho, \rho_0]$, akkor jutunk a nullad rendű vagy standard-DFTB közelítés energiakifejezéséhez:

$$E_0^{TB} = \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + E_{rep} \quad (42)$$

Ahol a \hat{H}_0 , Hamilton-operátor $\hat{T}_s + V_{eff}[\rho_0]$ alakú. Az E_{rep} pedig egy sűrűségfluktuációt nem tartalmazó, rövid hatótávolságú Coulomb-kölcsönhatásból származik. Célunk a \hat{H}_0 , Hamilton-operátor mátrixelemeinek LCAO bázison való kifejtése, ezen belül az ismeretlen $V_{XC}[\rho_0]$ kicserélődési és kölcsönhatási potenciál meghatározása.

Az egyrészecke hullámfüggvények az atomi pályák lineárkombinációjaként (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO) állítjuk elő:

$$|\psi_i(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\nu}^M c_{\nu}^i |\phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}})\rangle \quad (43)$$

A Hamilton-operátor és az átfedési mátrix elemei LCAO bázisban:

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}_0 | \phi_{\nu} \rangle \quad (44)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (45)$$

A NON SCC-DFTB energiakifejezése ebben a bázisban:

$$E_0^{TB} = \sum_i^{occ} n_i \sum_\mu^M \sum_\nu^M c_{\mu\nu}^* H_{\mu\nu}^0 c_{\mu\nu} + E_{rep} \quad (46)$$

Az algebrai sajátértékegyenlet pedig:

$$\sum_{\nu=1}^M C_\nu^i (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (47)$$

1. Az LCAO- $X\alpha$ Tight-Binding közelítésben

A Kohn-Sham egyenletek kifejezése során a feltételezett $V_{eff}[\rho_0]$ potenciálra a következő alakot kaptuk:

$$V_{eff}[\rho_0] = V_{ext} + V_H[\rho_0] + V_{XC}[\rho_0] \quad (48)$$

Itt azonban még mindig szerepel az ismeretlen alakú kicserélődési és kölcsönhatási potenciál. Célunk a ennek a potenciálnak a legjobb közelítése. Ezt a potenciált LDA közelítés alapján a következő alakúnak feltételezzük:

$$V_{XC} = V_{X\alpha} = -3\alpha \sqrt[3]{\frac{3}{8}\rho} \quad (49)$$

ez az $X\alpha$ közelítés, ahol α paraméter:

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{cserepotenciál SLATER [13] szerint} \\ 0.7 & \text{cserepotenciál [4]} \\ \alpha_{HF} & \text{empirikus paraméter SCHWARZ [14] szerint} \\ \alpha(\rho) & \text{sűrűség és a helyfüggő paraméter HEDIN és LUNDQVIST [15] szerint} \end{cases} \quad (50)$$

A Hamilton-operátor mátrixelemeire két kifejezést kapunk, attól függően, hogy a valenciaelektronok azonos illetve különböző atomokhoz tartoznak. Itt $\{k\}$ jelöli a k -adik atomhoz tartozó valenciaelektronok halmazát.

$$\begin{aligned}
\text{I.} \quad H_{\mu\nu}^0 &= \left\langle \phi_\mu \left| \widehat{T} \right| \phi_\nu \right\rangle + \left\langle \phi_\mu \left| V_{eff} [\rho_k] + \sum_{k \neq k'} V_{eff} [\rho_{k'}] \right| \phi_\nu \right\rangle \quad \mu, \nu \in \{k\} \\
\text{II.} \quad H_{\mu\nu}^0 &= \left\langle \phi_\mu \left| \widehat{T} \right| \phi_\nu \right\rangle + \left\langle \phi_\mu \left| V_{eff} [\rho_k] + V_{eff} [\rho_{k'}] + \sum_{\substack{k'' \neq k \\ k'' \neq k'}} V_{eff} [\rho_{k''}] \right| \phi_\nu \right\rangle \quad \mu \in \{k\}, \nu \in \{k'\}
\end{aligned} \tag{51}$$

További közelítést az jelent, hogy csak a μ, ν indexű valencia-elektronokat tartalmazó atomok keltette V_{eff} potenciált vesszük figyelembe a két-elektron integrálok kiszámításánál. Ekkor két atom esetén, (I, J) , három lehetőségünk van:

$$\begin{aligned}
\text{I}_I. \quad & \langle \phi_\mu^I | V_{eff} [\rho_0^I] + V_{eff} [\rho_0^J] | \phi_\nu^I \rangle \\
\text{I}_J. \quad & \langle \phi_\mu^J | V_{eff} [\rho_0^I] + V_{eff} [\rho_0^J] | \phi_\nu^J \rangle \\
\text{II.} \quad & \langle \phi_\mu^I | V_{eff} [\rho_0^I] + V_{eff} [\rho_0^J] | \phi_\nu^J \rangle
\end{aligned} \tag{52}$$

A molekula elektronsűrűségén, $\rho(\mathbf{r})$, a valencia-elektronok sűrűségét, $\rho_k(r)$, kell érteni :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N \rho_k(\mathbf{r}_k) \tag{53}$$

$$\rho_k(r) = \sum_i^{occ} \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu \in \{k\}} C_\mu^i C_\nu^i \phi_\mu \phi_\nu \tag{54}$$

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} \sum_{\mu=1}^M \left(\sum_{k=1}^N \sum_{\nu \in \{k\}} C_\mu^i C_\nu^i \phi_\mu \phi_\nu \right) \tag{55}$$

i - Molekulapálya, M - , N - atomok száma a molekulán belül

Az integrált a következőképpen értelmezzük:

$$\begin{aligned}
\text{I.} \quad & \langle \phi_\mu^I | V_{eff} [\rho_0^I] + V_{eff} [\rho_0^J] | \phi_\nu^I \rangle = \int \rho_{\mu\nu}^{II} (V_{eff}^I + V_{eff}^J) \quad \mu, \nu \in I \\
\text{II.} \quad & \langle \phi_\mu^I | V_{eff} [\rho_0^I] + V_{eff} [\rho_0^J] | \phi_\mu^J \rangle = \int \rho_{\mu\nu}^{IJ} (V_{eff}^I + V_{eff}^J) \quad \mu \in I, \nu \in J
\end{aligned} \tag{56}$$

ahol $\rho_{\mu\nu}^{IJ} = \phi_\mu^{I*} \phi_\mu^J$ -nek felel meg.

A közelítés így:

$$\begin{aligned}
\text{I.} \quad & \langle \phi_\mu^I | V_{eff}[\rho_0^I + V_{eff}[\rho_0^J]] | \phi_\nu^I \rangle \longrightarrow \langle \phi_\mu^I | V_{eff}[\rho_0^I] | \phi_\nu^I \rangle \\
\text{I.} \quad & \langle \phi_\mu^J | V_{eff}[\rho_0^I] + V_{eff}[\rho_0^J] | \phi_\nu^J \rangle \longrightarrow \langle \phi_\mu^J | V_{eff}[\rho_0^J] | \phi_\nu^J \rangle \\
\text{II.} \quad & \langle \phi_\mu^I | V_{eff}[\rho_0^I] + V_{eff}[\rho_0^J] | \phi_\nu^J \rangle \longrightarrow \text{változatlan}
\end{aligned} \tag{57}$$

A Hamilton-operátor mátrixának diagonális elemei a semleges szabad atom sajátértékei, ami biztosítja, hogy megfelelő eredményt kapjunk izolált atomok esetében [12].

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \varepsilon^{\text{semleges-szabad-atom}} & \text{if } \mu = \nu \\ \langle \phi_\mu | \hat{T} + V_{eff}[\rho_0^I + \rho_0^J] | \phi_\nu \rangle & \text{if } I \neq J \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases} \tag{58}$$

2. Energiafunkcionál nullad rendű közelítésben

Az E_{rep} rövid hatótávolságú taszító potenciált úgy kapjuk, hogy a

$$E_{rep}(R) = \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{I \neq J} \Phi(I, J) = \left\{ E_{LDA}^{SCF}(R) - \sum_i^{occ} n_i \varepsilon_i(R) \right\}_{\text{referencia rendszer}} \tag{59}$$

kifejezést kiszámoljuk egy megfelelően választott referencia rendszerre.

A sajátérték probléma megoldása:

$$E_0^{TB} = \sum_i^{occ} n_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{I \neq J} \Phi(I, J) \tag{60}$$

D. Másodrendű önkonzisztens töltés-sűrűségfunkcionál alapú Tight-Binding: SCC-DFTB

A másodrendű korrekcióval együtt SCC-DFTB energiakifejezése:

$$E_2^{TB} = \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + E_{rep} + E^2[\delta\rho, \rho_0] \tag{61}$$

1. Mulliken-töltés és a másodrendű energiateg

$$E^2 [\delta\rho, \rho_0] = \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{N_{nuc}} \iint' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \delta\rho_I(\mathbf{r}') \delta\rho_J(\mathbf{r}') \quad (62)$$

Írjuk fel a I -edik atomhoz tartozó töltéssűrűségek különbségét $\delta\rho$ -t a következő alakban:

$$\delta\rho_I = \sum_{l,m} K_{ml} F_{ml}^I(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}\right) \approx \Delta q_I F_{00}^I(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) Y_{00} \quad (63)$$

ahol Y gömbfüggvény. Az F pedig a sűrűségkülönbség radiális függését írja le.

Az I -edik atom Mulliken-töltése:

$$q_I = \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu}^M (C_{\mu}^{i*} C_{\nu}^i S_{\mu\nu} + C_{\nu}^{i*} C_{\mu}^i S_{\mu\nu}) \quad (64)$$

$$\Delta q_I = q_I - q_I^0 \quad (65)$$

$$\sum_I \Delta q_I = \int \delta\rho = 0 \quad (66)$$

ahol q_I^0 a ρ_0 alapállapotú töltéssűrűségnél számolt Mulliken-töltés.

A másodrendű energiateg (63)-as alapján:

$$E^2 [\delta\rho, \rho_0] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{N_{nuc}} \Delta q_I \Delta q_J \gamma_{IJ} \quad (67)$$

ahol:

$$\gamma_{IJ} = \iint' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \frac{F_{00}^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) F_{00}^J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J)}{4\pi} \quad (68)$$

további közelítést jelent, hogy a γ_{IJ} analitikus megoldásakor, az $R = |R_I - R_J|$ távolság növekedésével, γ_{IJ} Coulomb kölcsönhatást reprezentál a két ponttöltésnek tekinthető Δq_I és Δq_J között,

$$\gamma_{IJ} = \iint' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{F_{00}^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) F_{00}^J(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_J)}{4\pi} \quad (69)$$

A γ_{IJ} felírható a következő alakban (a részletes kidolgozásért lásd a [1] függelékét):

$$\gamma_{IJ} = \frac{1}{R} - \begin{cases} e^{-\tau_I R} \left(\frac{\tau_J^4 \tau_I}{2(\tau_I^2 - \tau_J^2)^2} - \frac{\tau_J^6 - 3\tau_J^4 \tau_I^2}{(\tau_I^2 - \tau_J^2)^3 R} \right) - e^{-\tau_J R} \left(\frac{\tau_I^4 \tau_J}{2(\tau_J^2 - \tau_I^2)^2} - \frac{\tau_I^6 - 3\tau_I^4 \tau_J^2}{(\tau_J^2 - \tau_I^2)^3 R} \right) & \text{if } \tau_I \neq \tau_J \\ -e^{-\tau_I R} \left(\frac{1}{R} + \frac{11\tau_I}{16} + \frac{3\tau_I^2 R}{16} + \frac{\tau_I^3 R^2}{48} \right) & \text{if } \tau_I = \tau_J \end{cases} \quad (70)$$

és ahol

$$\tau_I = \frac{16}{5} U_I = \frac{16}{5} (I_I - A_I) \quad (71)$$

U_I az un. Hubbard paraméter [18], I_I, A_I az I -edik atom ionizációs potenciálja illetve elektron affinitása.

A Hamilton-operátor és az átfedési mátrix elemei LCAO bázisban:

$$H_{\mu\nu} = \underbrace{\langle \phi_\mu | \hat{H}_0 | \phi_\nu \rangle}_{H_{\mu\nu}^0} + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_K^{N_{nuc}} (\gamma_{IK} + \gamma_{JK}) \Delta q_K \quad (72)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (73)$$

Az algebrai sajátértékegyenlet pedig:

$$\sum_{\nu=1}^M C_\nu^i (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (74)$$

III. A DFTB MÓDSZER ÖSSZEHASONLÍTÁSA MÁŠ KVANTUM-MECHANIKAI ALAPÚ MÓDSZERREL.

A. A DFTB+ program

A standard-DFTB illetve a SCC-DFTB módszert Frauenheim és munkatársai implementálták a DFTB+ program keretein belül [16]. Az általam használt 1.0.1-es verzió a következő képességekkel rendelkezik:

- NON SCC és SCC számítások (az SCC gyorsítás széles választékával)
 - Klaszter/Molekuláris rendszerek
 - Periodikus rendszer (tetszőleges számú K-pont mintavétellel, sávszerkezet számítás)
- Spin polarizált számítás (kollineáris spin)
- Geometriai optimalizáció
 - legmeredekebb lejtés (steepest descent)
 - konjugált gradiens
- Geometriai optimalizációs kényszerek (xyz koordinátákban)
- Molekula dinamika (Anderson termosztát)
- Tökéletesített véges hőmérsékletű számítások
- Diszperziós korrekció (van der Waals kölcsönhatás)
- f-elektronok kezelése
- LDA+U kiterjesztés
- QM/MM csatolás külső ponttöltésekkel (simítás lehetséges)
- OpenMP parallelizálás
- Felhasználóbarát beviteli formátum (HSD vagy XML)
- Dinamikus memóriefoglalás

- Kiegészítő eszköz cube fileok generálására (töltéseloszlás, molekula pályák, stb.)

B. Mintaszámítás

1. Víz monomer optimalizációja

A *NON SCC-DFTB* és *SCC-DFTB* módszert a Gaussian 03W (Ver.6.) kvantumkémiai programcsomagból felhasznált *Hartree-Fock (HF)*, *XAlfa*, *BLYP* és *B3LYP* módszerrel hasonlítottam össze, 6-311g** bázis választásával. Első lépésben a víz monomer geometriai optimalizációját hajtottam végre a fent említett módszerek segítségével. Az így kapott kötéstávolságokat (d_{OH}), kötési szögeket (α_{HOH}), atomi töltéseket valamint teljes energiákat az 1. Táblázat foglalja össze.

Módszer	$d_{OH}[\text{Å}]^*$	$\alpha_{HOH}[^{\circ}]^{**}$	q_O	q_H
HF	0,94111	105,4113	-0,498	0,249
XAlfa	0,97156	103,6044	-0,492	0,246
b3lyp	0,96177	103,81818	-0,474	0,237
blyp	0,9723	102,99739	-0,458	0,229
NON SCC-DFTB	0,98	106,08663	x	x
SCC-DFTB	0,96723	107,19492	-1,407	0,704

1. Táblázat - A víz molekula optimalizált geometriai paramétereit: d_{OH} , α_{HOH} és atomi töltés (q_O, q_H), HF, Xalfa, b3lyp, blyp, NON SCC-DFTB és SCC-DFTB módszerekkel.

* - Kísérleti érték: 0,9584Å

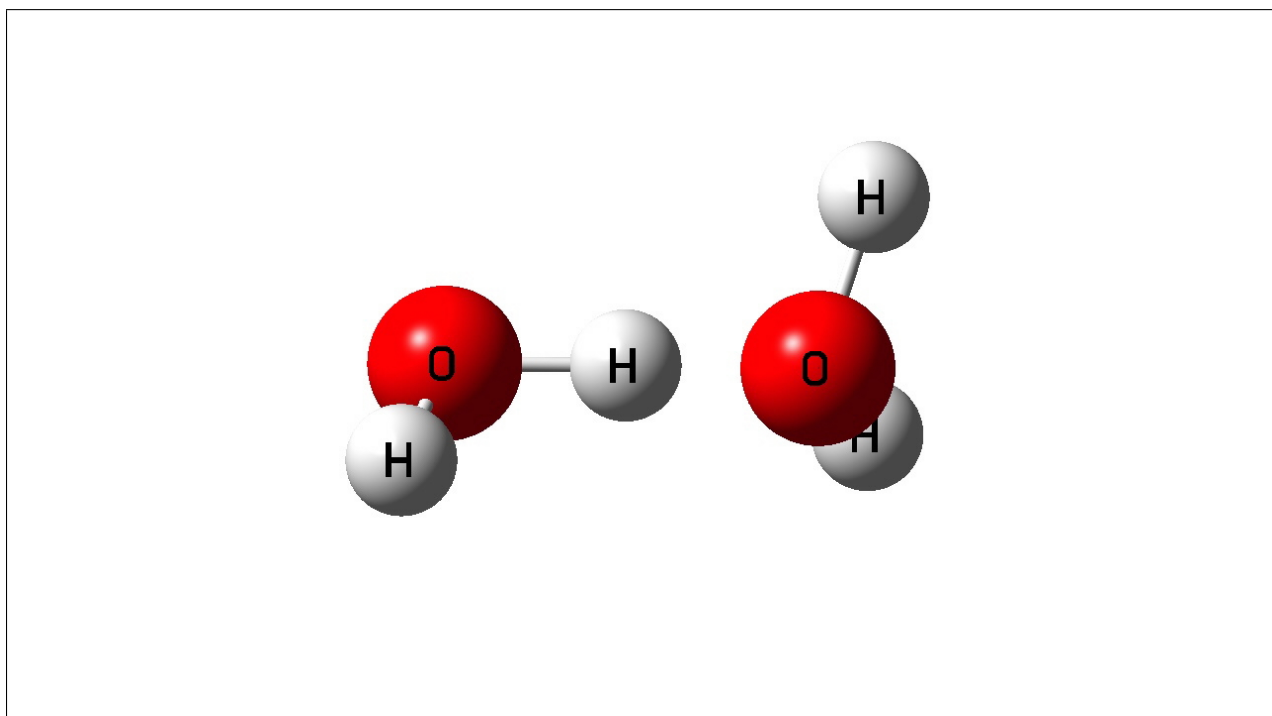
** - Kísérleti érték: 104,45°

x - A NON SCC-DFTB atomi töltést nem számol.

Látható, hogy *O-H* távolság és a kötési szög tekintetében a sűrűségfüggvény alapú *b3lyp* módszer adja a legjobb eredményt. A *DFTB+* program standard-DFTB esetében nem számol atomi töltés. Az *SCC-DFTB*-vel számolt töltések értéke jelentősen eltér a többi módszerrel kapott eredménytől. Ennek okára nem sikerült rájönni.

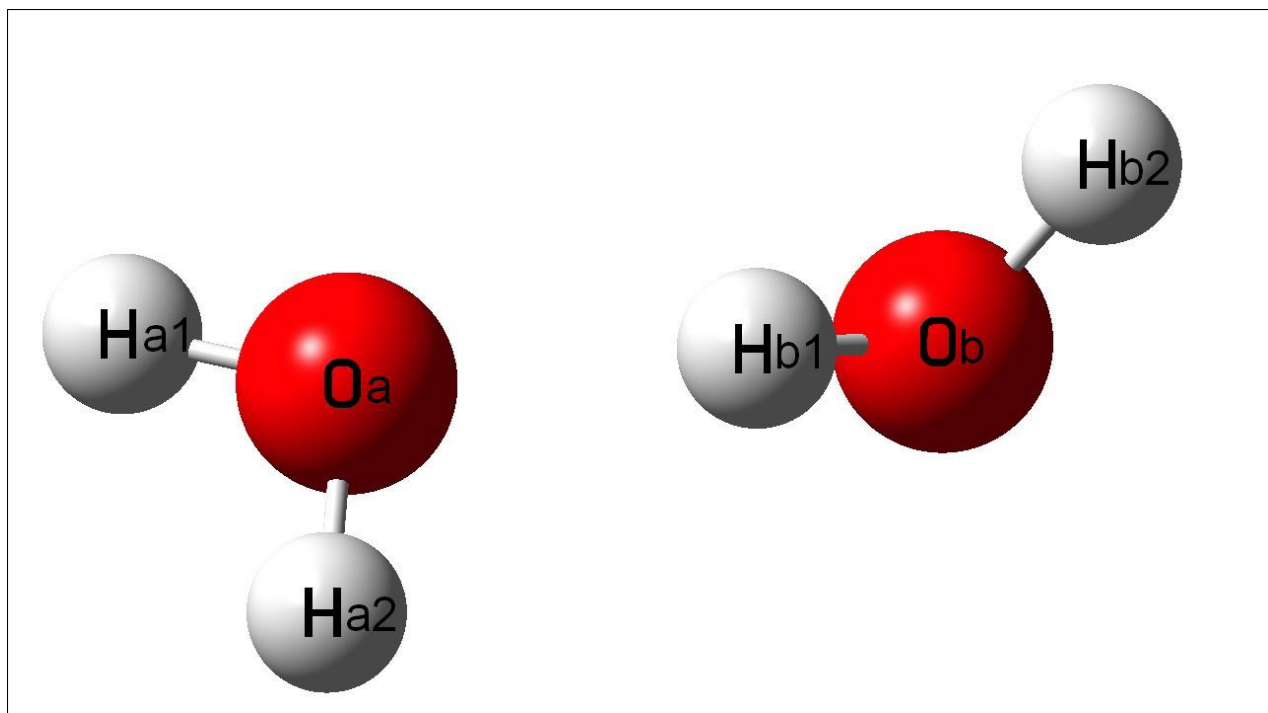
2. Víz dimer optimalizációja és kötési energiája

Második lépésben egy víz dimer optimalizált geometriáját számoltam ki a 1. Ábrán látható kiindulási helyzetből. Az oxigénatomok távolsága kezdetben 1.49\AA . Az optimalizáció során figyelmen kívül hagytam azt a tényt, hogy a monomerek kellően közel kerülve egymáshoz feljavítják egymás bázisfüggvényeit (*Basis Set Superposition Error - BSSE*), ami az eredmények megváltozását okozza. A különböző módszerekkel kapott értékeket a 2. Táblázat foglalja össze.



1.Ábra - Víz dimer - kiindulási helyzet

A kötéstávolságra kapott eredmények közül a *Hartree-Fock* módszerrel számolt érték áll legközelebb a kísérleti 2.98\AA távolsághoz. Az *SCC-DFTB*-vel számolt atomi töltések ismét jelentősen eltérnek a más módszerekkel számolt eredménytől.



2. Ábra - Optimalizált víz dimer

Módszer	$d_{O_a-O_b}[\text{Å}]^*$	$d_{O_a-H_{b1}}[\text{Å}]$	$d_{O_b-H_{b1}}[\text{Å}]$
HF	2,97603	2,03172	0,94518
b1yp	2,91127	1,94781	0,9807
b3lyp	2,8859	1,92178	0,96963
NON SCC-DFTB	2,79614	1,79817	0,99831
SCC-DFTB	2,86554	1,89117	0,97776

2. Táblázat - A víz dimer optimalizált szerkezetének néhány geometriai adata. Az oxigén atomok távolsága: $d_{O_a-O_b}$ és az oxigén atomoknak a H-kötésben résztvevő H atomtól mért távolsága: $d_{O_a-H_{b1}}$ és $d_{O_b-H_{b1}}$

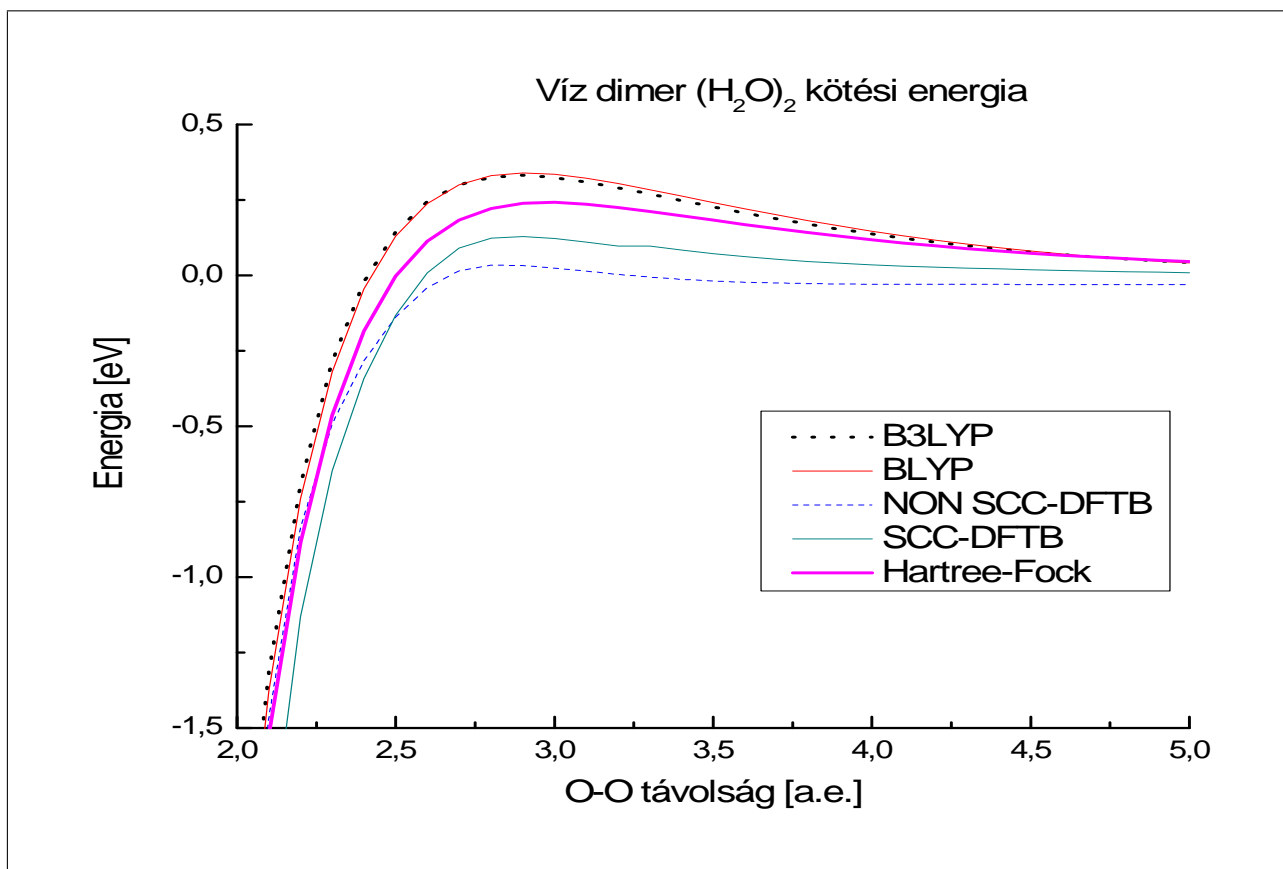
* Kísérleti érték: 2.98Å

Harmadik lépésben az optimalizált geometriájú víz dimert alkotó oxigénatomokat 2.00 atomi távolságra közelítjük egymáshoz az x tengely mentén. Majd 0.1 hosszú lépésenként kiszámítjuk a teljes energiát (scan) 5.00 atomi egységig. Lépésenként nem történik geometriai optimalizáció.

Módszer	q_{0a}	q_{Ha1}	q_{Ha2}	q_{0b}	q_{Hb1}	q_{Hb2}	Megjegyzés
HF	-0,511	0,269	0,269	-0,546	0,277	0,241	
blyp	-0,442	0,257	0,257	-0,505	0,21	0,224	
b3lyp	-0,468	0,264	0,264	-0,523	0,233	0,23	
NON SCC-DFTB	-	-	-	-	-	-	Atomi töl. nem számol
SCC-DFTB	-0,58861	-0,69417	0,69414	0,62261	-0,70869	0,69279	

3. Táblázat

A 3. ábrán vízmolekula kötési energiáját ábrázoltuk az oxigén atomok távolságának függvényében, látható hogy a *blyp* és *b3lyp* szinte fedésben van egymással. A legkisebb energiaértéket pedig a *NON SCC-DFTB* módszerrel kapjuk. Ezt követi növekvő sorrendben a *SCC-DFTB*, majd a *Hartree-Fock* módszer.



3. Ábra - A víz dimer kötési energiája az oxigén atomok távolságának függvényében.

Acknowledgments

A számolásokat az MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportjának számítógépes klaszterén végeztük.

-
- [1] J. Elsner, *Surface and extended defects in Wurtzite GaN*, PhD thesis at Fachbereich Physik der Universität Gesamthochschule Paderborn 1998.
- [2] Nagy Ágnes, *Molekulák elektronsűrűség elmélete*, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Elméleti Fizika Tanszék, Debrecen (1994).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [5] T. Veszprémi and M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó, 2002.
- [6] W. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12520 (1989).
- [7] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications INC., Mineola, New York, (1996).
- [8] R. M. Dreizler and E. K U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag, Berlin 1990.
- [9] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [10] G. B. Bashelet, D. R. Hamann, and
- [11] G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, 189 (1980).
- [12] G. Seifert, H. Eschrig and W. Bieger, Z. Phys. Chemie (Leipzig). **267**, 529 (1986).
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [14] K. Schwarz, Phys. Rev. B **5**, 2466 (1972).
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [16] <http://www.dftb-plus.info>
- [17] R. Pariser, J. Chem. Phys. **24**, 125 (1956).
- [18] R. G. Parr and R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1503 (1983).