

**Szegedi Tudományegyetem**  
**Természettudományi és Informatikai Kar**  
**Elméleti Fizikai Tanszék**  
**Fizika BSc**

Szakedolgozat

**Sűrűségfüggvény alapú**  
**szorosan kötött elektron közelítés**

*Készítette:*  
Szárász Áron  
fizika szak

*Témavezető:*  
Dr. Bogár Ferenc  
tudományos főmunkatárs

Szeged  
2010.

# Tartalomjegyzék

Bevezetés . . . . .	1
<b>1. A sűrűségfunkcionál-elmélet alapjai</b>	<b>3</b>
1.1. Bevezetés . . . . .	3
1.2. A Hohenberg-Kohn tételek . . . . .	5
1.3. A Kohn-Sham egyenletek . . . . .	7
1.4. Kicserélődési és korrelációs energia és potenciál . . . . .	9
<b>2. A sűrűségfunkcionál alapú szorosan kötött elektron közelítés - DFTB</b>	<b>10</b>
2.1. Szorosan kötött elektron modell . . . . .	10
2.2. Teljes energia közelítése DFTB-ben . . . . .	11
2.3. A DFTB Kohn-Sham-egyenletei és a sáv szerkezet-energia . . . . .	12
2.4. Effektív potenciál . . . . .	13
2.5. Atomi effektív potenciál . . . . .	14
2.6. A taszító energiatag . . . . .	15
2.7. Önkonzisztens töltés korrekció - SCC-DFTB . . . . .	16
<b>3. A Hamilton-operátor elemeinek kiszámítása a szorosan kötött elektron közelítés segítségével</b>	<b>19</b>
3.1. A Hamilton-operátor mátrixelemeinek szögfüggése és explicit alakja . . . . .	19
3.2. Hopping integrálok . . . . .	21
3.3. Kettős vonzócentrumot leíró Hamilton-operátor mátrixelemei . . . . .	22
3.4. Mintaszámítás . . . . .	24
3.5. A Hamilton-operátor mátrixelemeinek együtthatói . . . . .	24
<b>4. A DFTB módszer alkalmazása szén nanocsövek rugalmas tulajdonságainak számítására</b>	<b>26</b>
4.1. Szén nanocsövek . . . . .	26
4.2. Az (5,0) nanocső rugalmas tulajdonságai . . . . .	29
Összefoglalás . . . . .	31
Irodalomjegyzék . . . . .	34
Köszönetnyilvánítás . . . . .	36
Nyilatkozat . . . . .	37

# Tartalmi összefoglaló

A tradicionális szorosan kötött elektron közelítés (TB - 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 sűrűségfunkcionál alapú szorosan kötött elektron közelítés módszer lehetőséget kínál különböző töltéselosztású rendszerek számítására, ahol töltéskülönbség jelentkezik az egyes atomok között, mint például biomolekulák esetén. A szakdolgozat egyik célja a DFT elmélet leírása, a DTFB módszer működésének megismerése, továbbá a DFTB módszer teljesítőképességének összehasonlítása más sűrűségfunkcionál alapú módszerrel.

A mintaszámítás során egy (5,0) nanocső rugalmassági tulajdonságait vizsgáltam SCC DFTB, illetve a nem önkonzisztens DFTB (NON-SCC DFTB) módszer segítségével.

Első lépésként a periodikus határfeltételt figyelembevételével, megváltoztattam az elemi cella tengelyirányú hosszát az egyensúlyi helyzet körül  $\pm 1\%$ -os intervallumon. Ezután kiszámoltam az ehhez tartozó teljes energiát  $0.25\%$ -os lépésenként. A geometriai optimalizáció során az elemi cella hossza állandó maradt. A kapott eredményekre illesztet másodfokú görbe illesztési paramétereiből pontosan meghatározható az egyensúlyi helyzet és a rugalmassági modulus.

A kapott eredményeket összehasonlítottam a Perdew-Zunger lokális sűrűségfunkcionál (PZ-LDA) segítségével számolt eredményekkel. A DFTB-vel számolt rugalmassági modulus kisebb, tehát a nanocső lágyabbnak mutatkozik. Ez betudható a módszer sajátosságának, ugyanis kétcentrumú közelítést használunk. Emiatt elhanyagoljuk a többi szomszédos atom hatását.

Az SCC DFTB módszert Frauenheim és munkatársai implementálták a *dftb+* programba. A számolásokat ezzel a programmal végeztem.

Távlati célunk, az itt szerzett ismeretek és tapasztalatok hasznosítása, hélikális szimetriát felhasználó PolyX $\alpha$  program SCC DFTB módszerrel való kibővítésében.

**Kulcsszavak:** szorosan kötött elektron közelítés, SCC DFTB, nanocső

# Bevezetés

A tradicionális szorosan kötött elektron közelítés (TB - Tight-Binding) módszerét először Slater és Koster alkalmazta kristályok sávszerkezetének kiszámítására [1]. A TB módszer két-három nagyságrenddel gyorsabb, mint a nagyon pontos, de nagy számítási igényű *ab initio* eljárások. A félempirikus módszereknél ugyanakkor két-három nagyságrenddel lassabb, de segítségével figyelembe vehetők a kötések kvantummechanikai természete és pontos leírást ad az egyensúlyi helyzettől távolabb is. Ezért sikeresen alkalmazható olyan nagy rendszerek (biomolekulák, kristályok) kiszámításához, ahol a kvantummechanikai hatások nem elhanyagolhatóak, de az *ab initio* módszerek már nem alkalmazhatók. A TB módszer lehetőséget ad a nem önkonzisztens Hamilton-operátor sajátérték problémájának megoldására. A Hamilton-operátor sajátállapotait az atomokra centrált ortogonális függvények minimális bázisán fejtjük ki. A Hamilton-operátort egy parametrizált mátrix segítségével reprezentáljuk. A módszer nem önkonzisztens volta miatt a sajátérték probléma megoldása nem tartalmazza a molekulán belüli különböző töltéeloszlásból adódó járulékot. A TB módszer széleskörűen használható hasonló elektronegativitású atomok alkotta szilárdtestek számítására. Biomolekulák esetén azonban már jelentős töltéskülönbség jelentkezik az egyes atomok között. Erre kínál megoldást az önkonzisztens sűrűség-funkcionál alapú szorosan kötött elektron közelítés (SCC DFTB - Self-Consistent Charge Density-Functional based Tight-Binding) módszere.

Az SCC DFTB módszert a sűrűségfunkcionál elméleten (DFT) alapul. A DFT-ben kapott teljes energia kifejezésének másod rendig való sorbafejtésével adódik. A Hartree-Fock (HF) közelítésen alapuló tradicionális félempirikus kvantumkémiai (MNDO, AM1 és PM3) módszerek alternatívájaként is tekinthető. Formálisan hasonlóságot mutat a kiterjesztett Hückel vagy CNDO, illetve a mátrixelemeket szemlélve a Fenske-Hall módszerrel. Viszont a DFTB nem egy félempirikus eljárás, ugyanis a paraméterek meghatározása DFT számítások segítségével történik, és nem kísérleti adatokra való illesztéssel.

Dolgozatom 1. fejezetében áttekintem a sűrűségfunkcionál elmülethez tartozó Hohenberg–Kohn tételeket, majd az ezek segítségével egyrészezske állapotokra felírható Kohn–Sham egyenleteket. Ennek során bevezetésre kerül az effektív potenciál és az ebből következő kicserélődési-korrelációs potenciál, és végül a teljes DFT energia kifejezése.

Az 1.4 szakaszban a kicserélődési-korrelációs potenciál és energia kerül részletesebb leírásra.

A 2. fejezetben a DFTB módszer ismertetése után, a másodrendig sorfejtéssel kapott teljes DFTB energia kifejezése következik. A benne szereplő tagokat szakaszonként tárgyalom. A kettős vonzócentrumot leíró Hamilton-operátor és a benne szereplő effektív potenciál valamint a taszító energia szolgáltatja a NON-SCC DFTB módszert. A 2.7 szakasz az önkonzisztens töltéskorrekciót írja le, végül ezt követi az SCC DFTB módszerrel megkapott teljes energia.

A 3. fejezet a Hamilton-operátor mátrixelemeinek szögfüggését és explicit alakját taglalja. A mátrixelemek együtthatóinak meghatározására egy mintaszámítást mutatok be.

A 4. fejezetben a SCC DFTB módszer alkalmazását mutatom be az (5,0) szén nanocső rugalmas tulajdonságának kiszámításán keresztül. A módszert összehasonlítottam a Bogár és munkatársai által a PolyX $\alpha$  programba implementált Perdew-Zunger lokális sűrűség-funkcionállal (PZ-LDA). Az SCC DFTB módszert Frauenheim és munkatársai a *dftb+* programba implementálták. Számításaimhoz is ezt használtam.

# 1. fejezet

## A sűrűségfunkcionál elmélet alapjai

### 1.1. Bevezetés

Kiindulópontként tekintünk egy molekula nem relativisztikus időfüggő Schrödinger-egyenletét:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi, \quad (1.1)$$

ahol  $\Psi$  hullámfüggvény explicit módon függ az időtől:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}, t), \quad (1.2)$$

az  $\mathbf{R}_I$  a magkoordinátákat jelöli,  $\mathbf{x}_i$  jelöli az elektronok koordinátáit és a spint.  $H$  a Hamilton-operátor az elektronokra és a magokra vonatkozó tagokból áll:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{e-mag}}_{\hat{H}_e} + \underbrace{\hat{T}_{mag} + \hat{V}_{mag-mag}}_{\hat{H}_{mag}}, \quad (1.3)$$

ahol  $\hat{T}_e$  az elektronok kinetikai energiája,  $\hat{V}_{ee}$  az elektron-elektron,  $\hat{V}_{e-mag}$  az elektron-mag,  $\hat{V}_{mag-mag}$  a magok egymás közötti kölcsönhatásához tartozó potenciális energia.  $\hat{H}_e$  az elektron,  $\hat{H}_{mag}$  a mag Hamilton operátor.

A molekula stacionárius állapotait meghatározhatjuk az időtől független Schrödinger-egyenlet megoldásával:

$$\hat{H}|\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{x})\rangle = E|\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{x})\rangle. \quad (1.4)$$

Itt  $\mathbf{R}$  az összes mag,  $\mathbf{x}$  az összes elektron koordinátát jelöli.

Az elektronok a magokhoz képest sokkal kisebb tömegűek és gyorsabban mozognak. Szorosan követik a magok helyzetének változását, ezért lehetőségünk van magmozgások leválasztására a *Born–Oppenheimer* közelítés keretein belül. Így eljutunk egy tisztán

elektronokat leíró Schrödinger-egyenlethez:

$$\hat{H}_e \Psi(\mathbf{x}) = E_k \Psi(\mathbf{x}), \quad (1.5)$$

ahol  $\Psi$  az elektronokat a rögzített magok terében reprezentáló hullámfüggvény. Az elektron Hamilton operátor alakja atomi egységeken

$$\hat{H}_e = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\nabla_i^2}{2}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_i^{N_e} \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{\hat{V}_{ext}}. \quad (1.6)$$

$\hat{H}_e$  (1.5) sajátérték problémájának egzakt megoldását a hidrogén atomon kívül csak az egyelektronos  $H_2^+$  molekulaionra ismerjük és a közvetlen numerikus megoldás is csak kis rendszerek esetében lehetséges. A megoldás úgy egyszerűsíthető, ha alkalmazzuk a differenciál egyenletek elméletéből ismert változó szeparációs eljárást. Itt ez csak úgy lehetséges, ha a  $\hat{V}_{ee}$  elektron-elektron kölcsönhatást helyettesítjük egy közelítő egyrészecske kölcsönhatással  $\sum_i v(\mathbf{x}_i)$ . Ebben az esetben a teljes, a *Pauli elvet* is kielégítő hullámfüggvény, egyrészecske függvények (molekulapályák:  $\phi(\mathbf{x}_i)$ ) antiszimmetrizált szorzata az ú.n. *Slater determináns* lesz:

$$\Psi_{Slater} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) & \dots & \phi_2(N) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) & \dots & \phi_3(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \phi_N(3) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (1.7)$$

Az egyrészecske kölcsönhatás potenciálját illetve a molekulapályákat variációs módszerrel határozzuk meg a teljes  $H_e$  elektron Hamilton operátor Slater determinánssal számolt várható értékének a pályák szerinti variálásával. Ez az *Hartree-Fock* (HF) módszer. A közelítő potenciál bevezetése természetesen elhanyagolásokkal jár. Figyelmen kívül hagyjuk az elektronok közötti kölcsönhatás egy részét az ú.n. *elektronkorrelációt*.

Mind a szilárdtestfizikai mind a molekula számítások során jelentős szerepet kapnak a sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT: Density Functional Theory) alapuló módszerek. Jelentőségük abban áll, hogy a HF eljáráshoz hasonló számításigénnyel, annál pontosabb eredményt érhetünk el. Ez annak köszönhető, hogy egy effektív egyrészecske potenciál bevezetésével részben korrigálni tudjuk a HF közelítés hibáját, azaz figyelembe tudjuk

venni az elektronkorrelációt.

## 1.2. A Hohenberg-Kohn tételek

A DFT a hullámfüggvény alapú módszerektől eltérően a sokváltozós hullámfüggvény helyett a háromváltozós elektronsűrűséget használja a rendszer állapotának jellemzésére.

Az elektronsűrűséget úgy definiáljuk, mint annak a valószínűségét, hogy az  $\mathbf{r}$  hely környezetében elektron tartózkodik. Tegyük fel, hogy a rendszer alapállapota ( $\Phi$ ) nem degenerált. Dirac szerint a sűrűségoperátor:

$$\hat{N}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.8)$$

amivel az alapállapoti elektronsűrűség koordináta-reprezentációban a következő alakú:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \left\langle \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \left| \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \right\rangle = \quad (1.9)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \Phi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.10)$$

$$= N_e \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (1.11)$$

Az utolsó sorban kihasználtuk, hogy az elektronok nem-megkülönböztethető részecskék [2]. Azt, hogy az alapállapoti elektronsűrűség valóban alkalmazható a molekulák és szilárdtestek állapotának jellemzésére Hohenberg és Kohn bizonyította be 1964-ben [3] az alábbi két tétel formájában.

### *Hohenberg-Kohn I.*

Legyen egy molekula elektron Hamilton operátora  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ , ahol az elektronokra ható külső potenciál  $\hat{V}_{ext}$  (ami alapesetben a magok vonzása).

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i^{N_e} v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \underbrace{\sum_i^{N_e} \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}} \quad (1.12)$$

A tétel állítása szerint a  $\rho(\mathbf{r})$  alapállapoti elektronsűrűség kölcsönösen egyértelmű kapcsolatban van az additív állandó erejéig meghatározott  $\hat{V}_{ext}$  külső potenciállal.

A tétel következménye, hogy minden fizikai mennyiség alapállapoti várhatóértéke is



felírható az elektronsűrűség funkcionáljaként. Az energia funkcionál alakja

$$E[\rho] = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Phi \rangle = F[\rho] + \int \rho v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.13)$$

Ahol  $F[\rho]$  az sűrűség *univerzális funkcionálja*:

$$F[\rho] = \langle \Phi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle \quad (1.14)$$

Az univerzális elnevezés abból adódik, hogy a funkcionál alakja nem függ a molekula atommagjainak elhelyezkedésétől csupán a molekula elektronjainak számától, amit az alapállapotú sűrűség szintén meghatároz:

$$N_e = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.15)$$

A HK-I. tétel szerint a  $\rho(\mathbf{r})$  alapállapotú elektronsűrűség egyértelműen meghatározza a külső potenciált (eltekintve egy állandótól), a részecskeszámot s így a Hamilton-operátort is.

## ***Hohenberg-Kohn II.***

Az alapállapotú hullámfüggvény meghatározásának egyik módszere az teljes energia hullámfüggvény szerinti variációja. A második Hohenberg-Kohn tétel ezt az eljárást terjeszti ki az elektronsűrűsége.

Legyen  $\rho(\mathbf{r})$  tetszőleges elektronsűrűség:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}), \text{ amire } N_e = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.16)$$

és  $\rho_0(\mathbf{r})$  az alapállapotú elektronsűrűség. A tétel szerint

$$E[\rho] \geq E[\rho_0], \quad (1.17)$$

az  $E[\rho]$  funkcionál értéke nagyobb egy nem-alapállapotú mint egy alapállapotú sűrűség esetén minimumát pedig akkor veszi fel, ha az elektronsűrűség épp az alapállapotú elektronsűrűséggel egyenlő [2, 3, 4].

### 1.3. A Kohn-Sham egyenletek

Bár a második Hohenberg-Kohn tétel elvileg lehetővé teszi az alapállapotú sűrűség variációs meghatározását ez a gyakorlatban mégsem vihető keresztül. Ennek egyik oka az, hogy a kinetikai energia funkcionál alakja nem ismert. Erre a problémára talált megoldást Kohn és Sham [5].

Legyen  $H_{NK}$  egy nemkölsönható elektronokból álló rendszer Hamilton operátora

$$\hat{H}_{NK} = \hat{T}_{NK} + \hat{V}_{eff} + \hat{V}_{ext}. \quad (1.18)$$

Itt  $\hat{V}_{eff} = \sum_i^{N_e} v_{eff}(\mathbf{r}_i)$  az elektronokra ható egyrészecske kölcsönhatás effektív potenciális energia operátora. Erre a rendszerre is igaz az első Hohenberg-Kohn tétel és így az energia felírható a következő alakban

$$E_{NK}[\rho] = T_{NK}[\rho] + V_{eff}[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_{NK}[\rho] + \int \rho v_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

Az így definiált függetlenrészecske rendszer alapállapotú elektronsűrűsége általában különbözik a kölcsönható rendszerétől. Azonban, ha sikerül olyan effektív potenciált találnunk, amihez tartozó energia funkcionál megegyezik a kölcsönható rendszerével, a második Hohenberg-Kohn tétel alkalmazásával megkaphatjuk a meghatározni kívánt sűrűséget. Az effektív potenciál azonosításához írjuk át a kölcsönható rendszer energia funkcionálját

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_{NK}[\rho] + \{T[\rho] - T_{NK}[\rho] + V_{ee}[\rho]\} + V_{ext}[\rho]. \quad (1.20)$$

Az (1.19) egyenlettel összehasonlítva láthatjuk, hogy a kapcsos zárójelben lévő mennyiséggel kell hogy egyenlő legyen  $V_{eff}[\rho]$ , ahonnan a  $v_{eff}$  az alábbi funkcionális derivált segítségével állítható elő.

$$v_{eff} = \frac{\delta \{T - T_{NK} + V_{ee}\}}{\delta \rho}. \quad (1.21)$$

A független részecske rendszerre való áttérés előnye, hogy ebben az esetben alkalmazhatók a Hartree-Fock módszer esetében már bevált fogások. A független rendszerhez tartozó molekulapályák ( $\phi_i$ ) segítségével felírható a sűrűség

$$\rho = \sum_{i \in \text{betöltött}} |\phi_i|^2, \quad (1.22)$$

és a kinetikai energia is

$$T_{NK} = \sum_{i \in \text{betöltött}} n_i \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \varphi_i(\mathbf{r}) \right\rangle. \quad (1.23)$$

Mindkét esetben a Slater determinánsban szereplő, betöltött pályákra összegzünk.

A kinetikai funkcionál alakját már ismerjük de az effektív potenciál alakja ismeretlen. Mielőtt tovább vizsgálánánk válasszuk le belőle az ismert alakú Coulomb kölcsönhatást

$$V_{eff}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (1.24)$$

itt  $V_{XC}$  kicserélődési korrelációs energia funkcionál és

$$V_{Coul}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \quad (1.25)$$

Így az effektív egyrészecske potenciál

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \underbrace{\frac{\delta V_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho}}_{v_{XC}}. \quad (1.26)$$

Ahol  $v_{XC}$  a kicserélődési korrelációs potenciál, aminek pontos alakja nem ismert de számos közelítés született rá és a további pontosítás lehetőségeit ma is intenzíven kutatják.

Az effektív potenciál segítségével a független részecske rendszer hullámfüggvényét Slater determináns alakban felírva, a HF közelítéshez hasonló egyenletet kapunk a  $\varphi_i(\mathbf{r})$  egyrészecske állapotokra. Ezek a *Kohn-Sham-egyenletek*:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'}_{v_{eff}} + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle, \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.27)$$

$\epsilon_i$  az egyrészecske energiákat jelöli, az elektronsűrűség pedig kifejezhető a pályák segítségével:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.28)$$

ahol  $f_i$ -vel a normalizált betöltési számokat jelöljük.

Az egyenleteket iteratív úton, az önkonzisztens tér (SCF: Self Consistent Field) módszer segítségével oldhatjuk meg. Az első lépés az effektív potenciál kiszámítása a kiinduló sűrűségből. Ezt felhasználva megoldhatjuk a Kohn-Sham egyenletet amiből az új sűrűség meghatározható, majd ismét behelyettesíthető.

A teljes energia kifejezése a Kohn-Sham pályák segítségével [6, 7]:

$$E[\rho] = \sum_i f_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int v_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] \quad (1.29)$$

## 1.4. Kicszerélődési és korrelációs energia és potenciál

A kicszerélődési-kölcsönhatási energia ismeretlen.  $V_{XC}$  tartalmazza az elektron–elektron, illetve az elektron önmagával vett kölcsönhatásból származó korrekciót. Továbbá azt a részt, amit a kölcsönhatásmentes rendszer kinetikai energiájánál nem tudunk figyelembe venni.

Értékét többek között a *lokálissűrűség-közelítés* (LDA - Local Density Approximation) módszerével határozhatjuk meg:

$$V_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{ho}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

ahol  $\epsilon_{XC}^{ho}$  a fentebb tárgyalt kölcsönhatásmentes elektrongázéhoz hasonló  $\rho(\mathbf{r})$  sűrűségű, homogén elektrongáz egy részecskéjére jutó kicszerélődési-korrelációs energiája. A spint is figyelembe véve kapjuk a *lokális spinsűrűség-közelítést* (LSDA). A  $v_{XC}(\mathbf{r})$  egyik lehetséges közelítése az  $X_\alpha$  módszer:

$$v_{XC}^{(X\alpha)}(\mathbf{r}) = -3\alpha \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{8\pi}} \quad (1.31)$$

ahol az  $\alpha$  paraméter szokásos értékei:

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{kicszerélődési potenciál Slater [8] szerint} \\ 0,7 & \text{kicszerélődési potenciál [5]} \\ \alpha_{HF} & \text{empirikus paraméter Schwarz [9] szerint} \\ \alpha(\rho) & \text{sűrűség és helyfüggő paraméter Hedin és Lundqvist [10] szerint} \end{cases} \quad (1.32)$$

Az LDA továbbfejlesztett változata az *általánosított-gradiens közelítés* (GGA - Generalized Gradient Approximation). Az energia a  $\rho(\mathbf{r})$  sűrűségen kívül függhet annak gradiensétől is:

$$V_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{ho}(\rho_\alpha, \rho_\beta, |\nabla\rho_\alpha|, |\nabla\rho_\beta|, |\Delta\rho_\alpha|, |\Delta\rho_\beta|) d\mathbf{r} \quad (1.33)$$

A kicszerélődési és korrelációs potenciál egyértelműen meghatározott a  $V_{XC}^{GGA}$  funkcionális deriváltjaként:

$$v_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{XC}^{GGA}[\rho]}{\delta\rho} \quad (1.34)$$

## 2. fejezet

# A sűrűségfunkcionál alapú szorosan kötött elektron közelítés - DFTB

### 2.1. Szorosan kötött elektron modell

A szorosan kötött (TB - Tight-Binding) elektron közelítés módszerének a lényege, hogy az elektronok szorosan kötöttek saját atomjaikhoz. A molekula elektronállapotait az atomokhoz kötött atomi pályák lineárkombinációjaként állítjuk elő (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbital). A kötésben csak a vegyértékelektronok vesznek részt, és azazal a feltételezéssel élünk, hogy csak a szomszédos atomok potenciálterét érzik lényegesen.

A kétcentrumú, szorosan kötött elektron közelítést *Slater* és *Koster* vezette be (1954) kristályok sáv szerkezetének kiszámításához. A kétcentrumú közelítés ebben az esetben azt jelenti, hogy a potenciál a két atom közül az egyikre centrált, míg az atomi pályák a két különböző atomra centráltak. Ezzel a módszerrel a sáv szerkezetet egy bizonyos  $\mathbf{k}$ -pontban kiszámítjuk úgy, hogy a kísérleti értékekkel megegyezzen, majd a többi  $\mathbf{k}$  pontra is elvégezzük. A számítás így parametrizálható, az atompárokra kapott mátrixelemek egy táblázatba írhatók. Ezt szokás *Slater-Koster táblázatnak* is hívni. A teljes energia vagy erők kiszámításához a paramétereket a távolság függvényében kell meghatározni.

A DFT-n alapuló szorosan kötött elektron közelítés ehhez némileg hasonló. A Hamilton-operátort parametrizálni tudjuk. A paramétereket nem kísérleti úton, hanem *ab initio* standard sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló módszerekkel számítjuk ki. A törzselektronok által árnyékolt magot egy pszeudoatomon keresztül vesszük figyelembe. A vegyértékelektronok csak a pszeudopotenciállal hatnak kölcsön. A módszer alacsony rendszámú elemek esetén jól működik, fémek esetén ez már nem egyértelmű. A cél a DFT-vel kapott eredmények minél pontosabb megközelítése.

## 2.2. Teljes energia közelítése DFTB-ben

A DFT-ben kapott teljes energiát (1.29) úgy próbáljuk közelíteni, hogy *másodrendig* sorbafejtjük a  $\rho_0$  *referencia* töltéssűrűség körül, feltételezve egy  $\delta\rho = \rho - \rho_0$  sűrűségváltozást. A szorosan kötött (TB) módszer során a vegyértékelektronokat használjuk explicite, ezért nevezzük referencia töltéssűrűségnek és nem alapállapotú töltéssűrűségnek.

$$E[\rho] = \underbrace{\sum_i^{occ} f_i \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | H^0[\rho_0(\mathbf{r})] | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle}_{E_{BS}} + \quad (2.1)$$

$$\underbrace{-\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int V_{XC}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho_0] + E_{nuk-nuk}}_{E_{rep}} + \quad (2.2)$$

$$\underbrace{+ \frac{1}{2} \int \int \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial^2 E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})^2} \right]_{\rho_0} \partial \rho(\mathbf{r}) \partial \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}}_{E_{2nd}} + O^3 \quad (2.3)$$

Az  $E_{nuk-nuk}$  a mag–mag kölcsönhatási energiáját jelöli. Az első tag ( $E_{BS}$ ) az egyrészecske Kohn–Sham-egyenleteinek megoldásakor kapott *sávszerkezet-energia* (*Band Structure*). A második tag az ún. *tasztító energia*, ami tartalmazza a mag–mag ( $E_{nuk-nuk}$ ) és elektron–elektron kölcsönhatási energiáját, ami összességében *tasztító kölcsönhatást* jelent egy releváns  $\mathbf{R}$  távolságon. Az első két tag csak  $\rho_0$ -tól függ. Azokban a rendszerekben, ahol a hosszútávú kölcsönhatások és Coulomb-kölcsönhatás nem játszik szerepet, elegendő az első két tag kiszámítása. Ezt hívjuk *nem-önkonzisztenst DFTB* módszernek (*NON SCC-DFTB*). Amennyiben a töltésátadás mégis fontos, a  $E_{2nd}$  másodrendű tagot is figyelembe kell venni. Itt már megjelenik a sűrűségváltozás, és ezt hívjuk *önkonzisztenst töltésű DFTB* módszernek (*SCC-DFTB - Self-Consistent Charge*).

Összességében, az  $\epsilon_i^{(BS)}$  egyrészecske effektív sajátértékeket felhasználva a DFTB módszerrel kapott teljes energia:

$$E[\rho] \approx E_{SCC-DFTB}[\rho] = \sum_i^{occ} f_i \epsilon_i^{(BS)} + E_{rep}(\mathbf{R}) + E_{2nd} \quad (2.4)$$

A továbbiakban az egyes tagok jelentését, azaz a szorosan kötött elektron közelítés módszeréből adódó rövid hatótávolságú és atomi párok közötti kölcsönhatásokat részletezzük.

### 2.3. A DFTB Kohn-Sham-egyenletei és a sávszerkezet-energia

A Kohn–Sham-egyenletek megoldása során használt egyrészesecske állapotokat LCAO bázison fejtjük ki. A DFTB minimális bázist tételez fel, és explicite csak a vegyértékelektronokat ( $\phi_\nu^I$ ) tartalmazza.

$$|\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\nu}^M c_{\nu}^i |\phi_{\nu}^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}})\rangle \quad (2.5)$$

A  $\phi_{\nu}^I$  alatt *Slater-pályák* lineárkombinációját értjük, amelyeket a *összelektron* Kohn–Sham-egyenlet önkonzisztens megoldásával kapunk meg önmagában álló, semleges *pszeudoatomokra*. Pszeudoatom alatt egy olyan atomot értünk, amit a rendszerünk felépítésére használunk, de a *potenciálfüggvényt kiegészítjük egy parabolikus bezáró potenciállal*. [11, 12]

A referencia töltéssűrűség így az atomi referencia töltéssűrűségek összege:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_j^M \sum_{\nu}^{\nu \in j} |\phi_{\nu}^j(\mathbf{r})|^2 = \sum_j^M \rho_0^j(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

A molekula  $\rho(\mathbf{r})$  elektronsűrűségén, a valenciaelektronok  $\rho_{\nu}(\mathbf{r})$  sűrűségének összegét kell érteni.

A *Kohn–Sham-mátrix* kételektron integrálok kiszámításához megismert  $V_{eff}$  potenciál *nem önkonzisztens* és formálisan felbontható „atomszerű” járulékokra, azaz semleges pszeudoatomok potenciáletterének összegére. Ezt a következő fejezetben taglaljuk.

A sávszerkezet-energiát az algebrai sajátértékprobléma megoldása szolgáltatja:

$$\sum_{\nu=1}^M C_{\nu}^i (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.7)$$

A nem ortogonális atomi pályák átfedési integrálja és a Hamilton-operátor (*Kohn–Sham-mátrix*) elemei a következők:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (2.8)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | T + V_{eff} + V_{ext} | \phi_{\nu} \rangle \quad (2.9)$$

## 2.4. Effektív potenciál

Az effektív potenciál a Kohn–Sham-egyenletek tárgyalásánál került bevezetésre.

$$V_{eff}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (2.10)$$

Az effektív potenciál felírható az *atomi effektív potenciálok* (pszeudoatomok potenciál-terének) szuperpozíciójaként. A rendszerben  $M$  atom van,  $\mathbf{R}_\alpha$  az egyes atomok helyét jelöli:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} V_{eff}^{(\alpha)}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_{lm}^{(\alpha)}(r_0) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}_\alpha}{r_0}\right), \quad (2.11)$$

ahol  $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$ . A semleges atom gömbszimmetrikus, ezért az  $(l, m \neq 0)$  származó járulékokat figyelmen kívül hagyhatjuk. A *Kohn–Sham-mátrix* elemei a következők:

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \left\langle \phi_\mu \left| T + V_{eff}^\alpha + \sum_{\alpha \neq \beta}^{M-1} V_{eff}^\beta \right| \phi_\nu \right\rangle & \mu, \nu \in \{\alpha\} \\ \left\langle \phi_\mu \left| T + V_{eff}^\alpha + V_{eff}^\beta + \sum_{\substack{\alpha \neq \gamma \\ \beta \neq \gamma}}^{M-2} V_{eff}^\gamma \right| \phi_\nu \right\rangle & \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\}, \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.12)$$

További közelítést az jelent, hogy csak a vizsgált két atomhoz tartozó  $V_{eff}$  potenciált vesszük figyelembe a kételektron integrálok kiszámításánál:

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_\mu^\alpha \left| V_{eff}^\beta \right| \phi_\nu^\alpha \right\rangle &\approx 0 \\ \left\langle \phi_\mu^\beta \left| V_{eff}^\alpha \right| \phi_\nu^\beta \right\rangle &\approx 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ekkor két atom esetén három lehetőségünk van:

$$\begin{aligned} I_\alpha. & \quad \left\langle \phi_\mu^\alpha \left| T + V_{eff}^\alpha \right| \phi_\nu^\alpha \right\rangle \\ I_\beta. & \quad \left\langle \phi_\mu^\beta \left| T + V_{eff}^\beta \right| \phi_\nu^\beta \right\rangle \\ II. & \quad \left\langle \phi_\mu^\alpha \left| T + V_{eff}^\alpha + V_{eff}^\beta \right| \phi_\nu^\beta \right\rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$



## 2.5. Atomi effektív potenciál

Az atomhoz tartozó  $V_{eff}^{(\alpha)}$  effektív potenciált és a hozzá tartozó  $\rho_0^\alpha(\mathbf{r})$  elektronsűrűséget jó közelítéssel középpontosan centráltnak választottuk.

$$\rho_0^\alpha(\mathbf{r}) \approx \rho_0^\alpha(r) \quad (2.15)$$

A pszeudoatomhoz tartozó Slater-pályák tárgyalásánál említettük, hogy szükség van egy *parabolikus bezáró potenciálra*. Erre azért van szükség, hogy a pszeudoatom hullámfüggvényei hasonlítsanak a szabad atoméra. A töltéssűrűséget beszorítjuk egy  $r_0$  távolságon belülre (*cut-off radius*), és a kialakult (pszeudo)függvények összenyomottak lesznek, így jobban leírják a molekulán belüli kötéseket. Az  $r_0$ -t az atom kovalenssugarának kétszeresére érdemes választani,  $r_0 = 2r_c$ .

Az atomi Kohn–Sham-operátorban a  $V_{eff}^\alpha(r)$  effektív potenciált kiegészítjük a  $V_{add}(r)$  bezáró potenciállal:

$$\hat{h}_\alpha = T + V_{eff}^\alpha(r) + V_{add}(r) = \quad (2.16)$$

$$= T + V_{Coul}^\alpha(\rho(r)) + V_{XC}^\alpha[\rho(r)] + V_{add}(r) = \quad (2.17)$$

$$= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + V_{XC}^\alpha[\rho(r)] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^n \quad (2.18)$$

A parabolikus bezáró potenciál hatványkitevőjét 2-nek választjuk.

$$V_{add}(r) = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \quad (2.19)$$

Az atomi számítások eredményeként kapott effektív potenciált a Kohn–Sham-mátrix felépítéséhez használjuk.

Ugyanakkor  $V_{XC}[\rho]$  nemlineáris volta miatt, a  $V_{eff}^\alpha + V_{eff}^\beta$  atomi potenciálok szuperpozíciója alatt az atomokhoz tartozó töltéssűrűségek összege által meghatározott potenciált értjük:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{eff}^\alpha(\mathbf{r}) + V_{eff}^\beta(\mathbf{r}) = V_{eff} \left[ \rho_0^\alpha + \rho_0^\beta \right] \quad (2.20)$$

Az effektív potenciál kontrakciója miatt az egyrészesce energiák megváltoznak. A mátrix diagonális elemei elvileg a pontos DFT referenciaértékeket kell hogy adják, de a pontos disszociációs energia kiszámítása érdekében a szabad atom sajátenergiáját hasz-

náljuk a Kohn–Sham-mátrix elemeinek kiszámításához:

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu}^{0,semleges-szabad-atom} & \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu}^{\alpha} | T + \tilde{V}_{eff} [\rho_0^{\alpha} + \rho_0^{\beta}] | \phi_{\nu}^{\beta} \rangle & \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\}, \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases} \quad (2.21)$$

A (2.21)-ben szereplő  $\tilde{V}_{eff}$  már tartalmazza a bezáró potenciált, tehát ez a pszeudoatomok rendszerére vonatkozó Hamilton-operátor. [12]

A nem nulla mátrixelemeket a távolság függvényében, egy jól választott griden kiszámoljuk és a *Slater-Koster táblázatban* letároljuk. Ugyanez vonatkozik az  $S_{\mu\nu}^{jk} = \langle \phi_{\mu}^j | \phi_{\nu}^k \rangle$  átfedési integrálokra is.

A dftb+ program ezt a megfelelő (pl.: H-O.skf) atomi párokhoz tartozó file-okból olvassa ki.

## 2.6. A taszító energiatag

A (2.1)-ben a második tag tartalmazza az elektron–elektron és mag–mag kölcsönhatást, ami összességében taszító jellegű. A taszító energiát az atompárok gömbszimmetrikus függvényeinek összegeként írjuk fel:

$$E_{rep}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{rep}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) \quad (2.22)$$

A másodrendig sorbafejtett teljes DFTB energia kifejezéséből az  $E_{rep}$ :

$$E_{rep}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int V_{XC}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho_0] + E_{nuk-nuk} \quad (2.23)$$

A (2.16)-ból következő effektív potenciált felhasználva a taszító energia:

$$\sum_{\alpha \neq \beta} U_{rep}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta}) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int V_{eff}^{(\alpha)}(\mathbf{r}) \rho_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \frac{Z_{\alpha} \rho_{\beta}(\mathbf{r})}{r_{\alpha}} d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \geq \beta} \int V_{XC}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (2.25)$$

A magok helyét  $(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta})$  jelöli. A (2.24) kiszámítása rendkívül gépigényes feladat, a benne szereplő kicserélődési-korrelációs energia numerikus közelítése miatt. Ezért egy standard DFT-vel számolt referenciarendszer (pl.: dimer) teljes energiáját kiszámoljuk,

majd kivonjuk a sávszerkezet-energiát illetve a másodrendű tagot:

$$U_{rep}^{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = E[\rho] - E_{BS}(r_{\alpha\beta}) - E_{2nd}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.26)$$

Általában nem elegendő dimerekre meghatározni az  $r_{\alpha\beta}$  atompártávolság-függő energiakülönbséget, célszerű valamilyen kisebb molekulában, kristályban megvizsgálni a kölcsönhatást. A kapott eredmények átlagolásával némileg javítható a többcentrum- és kristálytér-tagok elhagyásából származó hiba:

$$U_{rep}^{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \approx \langle E[\rho] - E_{BS}(r_{\alpha\beta}) - E_{2nd}(r_{\alpha\beta}) \rangle \quad (2.27)$$

Az így kapott értékeket tabláztos formában eltároljuk, és paraméterként felhasználjuk a teljes DFTB energia kiszámításához.

A teljes alapállapotú energia (NON-SCC DFTB közelítésben):

$$E_{NONSCC-DFTB}[\rho] = \sum_i^{occ} f_i \epsilon_i^{(BS)} + \sum_{\alpha \neq \beta} U_{rep}(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) \quad (2.28)$$

## 2.7. Önkonzisztens töltés korrekció - SCC-DFTB

Az olyan rendszerekben, ahol lényeges töltéseltolódás lép föl vagy jelentős Coulomb-kölcsönhatás van jelen (például biomolekulák), a teljes energiába szükséges belevenni a másodrendű energiát is. *Elstner* munkája nyomán így pontosabb számítási eredményekhez jutunk [13].

A teljes önkonzisztens DFTB energia a (2.1) a következő alakú:

$$E_{SCC-DFTB}[\rho] = \sum_i^{occ} f_i \epsilon_i^{(BS)} + E_{rep}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \int \int \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left( \frac{\partial^2 E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})^2} \right)_{\rho_0} \right] \partial \rho(\mathbf{r}) \partial \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

Hasonlóan a  $\rho_0$ -hoz a  $\Delta\rho$  töltéssűrűség fluktuációt is atomi tagokra bonthatjuk. A monopólus feletti tagokat elhanyagoljuk, mert legnagyobb mértékben a monopólus járul hozzá a fluktuációhoz:

$$\Delta\rho = \sum_\alpha^M \sum_{l,m} c_{l,m}^\alpha F_{l,m}^\alpha \gamma_{l,m}^\alpha \approx \sum_\alpha^M F_{00}^\alpha \gamma_{00}^\alpha \Delta Q_\alpha, \quad (2.30)$$

ahol  $Q_\alpha$  jelenti az  $\alpha$  atomon centrált *Mulliken* töltést:

$$\Delta Q_\alpha = Q_\alpha + Z_\alpha = \sum_i^{occ} f_i \sum_{\mu \in \alpha} \cdot \sum_\nu^{N_e} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} + Z_\alpha, \quad (2.31)$$

$$\Delta Q_\alpha = Q_\alpha - Q_\alpha^0, \quad (2.32)$$

ahol  $Q_\alpha^0$  a semleges atom vegyérték-elektronszámát jelenti. Ennek nagysága függ a választott bázistól.

Behelyettesítve a (2.29) másodrendű tagjába az önkonzisztens töltés korrekció (Self-Consistent Charge correction) :

$$E_{2nd} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^M \Delta Q_\alpha \Delta Q_\beta \gamma_{\alpha\beta} (R_{\alpha\beta}), \quad (2.33)$$

ahol  $\gamma_{\alpha\beta}$ :

$$\gamma_{\alpha\beta} (R_{\alpha\beta}) = \int \int \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left( \frac{\partial^2 E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})^2} \right)_{\rho_0} \right] \frac{F_{00}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) F_{00}^\beta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\beta)}{4\pi} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.34)$$

A  $\gamma_{\alpha\beta}$  paraméter kapcsolatban áll a *kémiai keménységgel* ( $\eta_\alpha$ ) és egyúttal a *Hubbard* paraméterrel [14] ( $U_\alpha$ ).

$$\gamma_{\alpha\beta} \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha \quad (2.35)$$

DFT-ben a *Hubbard* paramétert a semleges atom teljes energiájának második deriváltja adja, figyelembe véve a legmagasabb betöltött molekulapálya (HOMO)  $n_{HOMO}$  betöltési számát :

$$U_\alpha = \frac{\partial^2 E_\alpha^0}{\partial n_{HOMO}^2} \quad (2.36)$$

A (2.36)-nak a kovalens sugáron belül van jelentősége. Az egyik atomra centrált járulék:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_\alpha^0}{\partial n_{HOMO}^2} \Delta Q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta Q_\alpha^2 \quad (2.37)$$

A  $\gamma_{\alpha\beta}$  explicit alakban a következő:

$$\gamma_{\alpha\beta} (R_{\alpha\beta}) = \int \int \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \frac{F_{00}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) F_{00}^\beta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\beta)}{4\pi} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.38)$$

Az  $F_{00}(\mathbf{r})$  rögzített, radiális pályareflexiók függvények, amelyek csak a távolságtól fügnek. Így további közelítést jelent  $\gamma_{\alpha\beta}$  analitikus megoldásakor, hogy  $R_{\alpha\beta}$  távolság növekedésével  $\gamma_{\alpha\beta}$  Coulomb-kölcsönhatást reprezentál a két ponttöltésnek tekinthető  $\Delta Q_\alpha$  és

$\Delta Q_\beta$  között. A (2.34)-ből a másodrendű tagot elhagyjuk:

$$\gamma_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}) = \int \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{F_{00}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) F_{00}^\beta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\beta)}{4\pi} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.39)$$

A teljes energia kifejezése:

$$E_{SCC-DFTB}[\rho] = \sum_i^{\text{occ}} f_i \epsilon_i^{(BS)} + E_{rep}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \Delta Q_\alpha \Delta Q_\beta \gamma_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}) \quad (2.40)$$

## 3. fejezet

# A Hamilton-operátor elemeinek kiszámítása a szorosan kötött elektron közelítés segítségével

### 3.1. A Hamilton-operátor mátrixelemeinek szögfüggése és explicit alakja

Szorosan kötött elektron közelítéshez tartozó Hamilton-operátor Wannier-típusú vagy Löwdin [20] bázison  $\{l, m, \mathbf{R}\}$  alapul, ahol  $(l, m)$  a pálya- és mágneseskvantumszám,  $\mathbf{R}$  az atom középpontját jelöli. Két-test közelítésben a Hamilton-operátor mátrixa így:

$$H_{l_1, m_1, l_2, m_2}^0 = \langle l_1, m_1, \mathbf{R}_1 | H | l_2, m_2, \mathbf{R}_2 \rangle, \quad (3.1)$$

ami függ a két atom helyétől és felírható a szögfüggő és radiális integrálok összegeként. A továbbiakban ez kizárólag a két atom  $r$  távolságától függ.

A pályák Descartes-koordinátarendszerben reprezentáltak  $(x, y, z)$ . Az atomok alaprendezésében az atomi pályák a kötési irányhoz, és az ehhez rögzített koordinátarendszerhez képest nincsenek elforgatva. A szorosan kötött elektron közelítés módszerében az atomi pályák közötti integrálok, a  $h_{(lm)}(r)$  hopping integrálok. A hopping integrálok értékét interpolációs eljárással határozzuk meg analitikus függvények segítségével adott  $r$  távolság esetén.

Ezután meghatározzuk a Hamilton-operátor elemeinek szögfüggését, azaz a pályákat elforgatjuk a kötési irányra nézve. Ennek eredményeként a Hamilton-operátor mátrixelemei kizárólag a  $r$  távolságtól, és az  $(L, M, N)$  iránykoszinuszoktól függ. Az első esetben az egyik atom az origóban foglal helyet,  $\langle l_1, m_1, 0 |$ . A másik atom,  $|l_2, m_2, \mathbf{R}_\xi\rangle$  egységnyi távolságra az  $\mathbf{R}_\xi = (L, M, N)$  helyen. Ebben a koordinátarendszerben a  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

komplex harmonikus gömbfüggvények meghatározásakor az x,y,z tengelyeket vesszük figyelembe. A  $\theta$  polárkoordinátát a pozitív z tengelytől számítjuk [15].

Továbbá ez az eljárás alkalmas az  $\mathbf{R}_\xi$  tengely körül elforgatott  $Y_{l,m}^{(\xi)}(\theta_\xi, \phi_\xi)$  gömbharmonikusok meghatározására. A  $\theta_\xi$  polárkoordinátát a pozitív  $\xi$  tengelytől mérjük,  $\phi_\xi$  azimut szöget a függőleges síktól.

$$\begin{aligned} Y_{1,0}(\theta) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \\ Y_{1,1}(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \\ Y_{1,-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Szükségképpen adjuk meg az Euler szögeket,  $\beta, \gamma$  ( $N \neq 1, \beta \neq 1, \alpha = 0$ ) és az  $\mathbf{R}_\xi$  koordinátáit. Az iránykoszinuszok közötti összefüggés:

$$\begin{aligned} \cos \beta &= N & \sin \beta &= \sqrt{1 - N^2} \\ \sin \gamma &= \frac{M}{\sqrt{1 - N^2}} & \cos \gamma &= -\frac{L}{\sqrt{1 - N^2}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

A gömbharmonikusok halmaza közötti összefüggés [16, 17, 18] szerint:

$$Y_{l,m}^{(\xi)}(\theta_\xi, \phi_\xi) = \sum_{m'} D_{m,m'}^l(\beta, \gamma) Y_{l,m'}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

$$D_{m',m}^l(\beta, \gamma) = \langle lm | R(\beta, \gamma) | lm' \rangle = e^{i\gamma m'} d_{m',m}^l(\beta), \quad (3.5)$$

ahol a forgatási mátrix:

$$d_{m,m'}^l = \left( \frac{1+N}{2} \right)^l \left( \frac{1-N}{1+N} \right)^{\frac{m}{2} - \frac{m'}{2}} \quad (3.6a)$$

$$\times [(l+m')!(l-m')!(l+m)!(l-m)!] \quad (3.6b)$$

$$\times \sum_{t=0}^{2l+1} \frac{(-1)^t}{(l+m'-t)!(l-m-t)!t!(t+m-m')!} \quad (3.6c)$$

$$\times \left( \frac{1-N}{1+N} \right)^t \quad (3.6d)$$

Megjegyzés:  $d_{m,m'}^l = (-1)^{m-m'} d_{m',m}^l$

Az összegzés (3.6c)-ben  $t$  minden olyan értékére történik, ami nemnegatív faktoriálisra

vezet. Ez az összegzés kevés kivétellel nullát ad, legalább  $l \leq 3$  impulzuszómomentumnál.

$$\begin{aligned}\bar{Y}_{l,0}(\theta, \phi) &= Y_{l,0}(\theta, \phi) \\ m > 0 : \bar{Y}_{l,m}(\theta, \phi) &= \sqrt{2}(-1)^m \operatorname{Re} Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ m < 0 : \bar{Y}_{l,m}(\theta, \phi) &= \sqrt{2}(-1)^m \operatorname{Im} Y_{l,-m}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (3.7)$$

Tekintsük példának az  $l = 1$  esetet:

$$\begin{aligned}\bar{Y}_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ \bar{Y}_{1,1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \\ \bar{Y}_{1,-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi\end{aligned}\quad (3.8)$$

## 3.2. Hopping integrálok

A fenti eredmények alapján a szorosan kötött elektron közelítés modellben használt pályák felírhatók szorzat alakban:

$$\langle \mathbf{r} | l, m, \mathbf{R} \rangle = \bar{Y}_{l,m}(\theta, \phi) \rho(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), \quad (3.9)$$

ahol  $\rho$  radiális komponens  $\mathbf{R}$  helyen lokalizált. Így a Hamilton-operátor mátrixelemei:

$$\langle l_1, m_1, \mathbf{0} | H | l_2, m_2, \mathbf{R}_\xi \rangle = \int d\mathbf{r} \bar{Y}_{l_1, m_1}(\theta, \phi) \rho_1(|\mathbf{r}|) H^0 \bar{Y}_{l_2, m_2}(\theta, \phi) \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\xi|) \quad (3.10)$$

$$\int d\mathbf{r} \bar{Y}_{l_1, m_1}^{(\xi)}(\theta^\xi, \phi^\xi) \rho_1(|\mathbf{r}|) H^0 \bar{Y}_{l_2, m_2}^{(\xi)}(\theta^\xi, \phi^\xi) \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\xi|) = (l_1 l_2 |m_1|) \delta_{m_1, m_2} \quad (3.11)$$

Ugyanakkor kihasználjuk, hogy:

$$(l_1 l_2 |m_1|) \delta_{m_1, m_2} = (-1)^{l_1 - l_2} (l_2 l_1 |m_1|) \delta_{m_1, m_2} \quad (3.12)$$

Elegendő, csak az  $l_1 < l_2$  esetre meghatározunk a mátrix elemeit. Ez utóbbi kifejezés a  $h_{lm}(r)$  hopping integrál és erre alkalmazzuk a  $(ss\sigma)$ ,  $(sp\sigma)$ ,  $(pp\sigma)$ ,  $(pp\pi)$ ,  $stb.$  jelölést [1]. A hopping integrálok értékét  $r$  távolságra interpolációs eljárással határozzuk meg analitikus függvények segítségével.

$$h_{lm}(r) = (l_1 l_2 |m_1|) \delta_{m_1, m_2}, \quad (3.13)$$



ahol a mágneses kvantumszámra alkalmazott jelölés:

$$|m\rangle = \begin{cases} 0 = \sigma \\ 1 = \pi \\ 2 = \delta \\ 3 = \gamma \end{cases} \quad (3.14)$$

Így általánosságban felírható egymáshoz képest elforgatott pályák esetén, hogy:

$$\begin{aligned} \langle \bar{Y}_{l_1, m_1}^{(\xi)} \rho_1 | H^0 | \bar{Y}_{l_2, m_2}^{(\xi)} \rho_2 \rangle &= (-1)^{(l_1 - l_2 + |l_1 - l_2|)/2} (l_< l_> |m_1|) \delta_{m_1, m_2} \\ l_< &= \min(l_1, l_2), l_> = \max(l_1, l_2), \end{aligned} \quad (3.15)$$

ahol  $l_<$  és  $l_>$  jelöli az  $(l_1, l_2)$  impulzusmomentumok közül a kisebbet illetve a nagyobbat.

### 3.3. Kettős vonzócentrumot leíró Hamilton-operátor mátrix-elemei

A továbbiakban azt szeretnénk elérni, hogy a Hamilton-operátor (3.10) mátrixeleme kizárólag a molekulatengelytől függjön (3.15), és a valódi gömbharmonikus függvényeket,  $\bar{Y}_{l, m}(\theta, \phi)$  kifejezzük az elforgatott gömbharmonikusok  $\bar{Y}_{l, m}^{(\xi)}(\theta^\xi, \phi^\xi)$  segítségével.

Írjuk fel (3.7)-t tömörebb alakban:

$$\bar{Y}_{l, m} = \sqrt{2}(1 - \delta_{m, 0})(-1)^m [\tau(m) \operatorname{Re} Y_{l, m} + \tau(-m) \operatorname{Im} Y_{l, -m}(\theta, \phi)] + \operatorname{Re} Y_{l, 0} \delta_{m, 0} \quad (3.16)$$

$$\tau(m) = \begin{cases} 1 & \text{if } 0 \leq m \\ 0 & \text{if } 0 < m \end{cases}, \quad (3.17)$$

ahol  $\tau(m)$  a diszkrét Heavyside függvény.

Az inverz relációt (3.16) alapján:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} Y_{l, m} &= (1 - \delta_{m, 0}) \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^{1/2(m+|m|)} \bar{Y}_{l, |m|} + \bar{Y}_{l, 0} \delta_{m, 0} \\ \operatorname{Im} Y_{l, m} &= (1 - \delta_{m, 0}) \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^{1/2(m+|m|)} (-1)^{1/2[1-(m/|m|)]} \bar{Y}_{l, -|m|} \end{aligned} \quad (3.18)$$

A következő lépésben invertáljuk (3.4)-t, hogy megkapjuk az  $Y_{l, m}(\theta, \phi)$  komplex

gömbharmonikusokat az  $Y_{l,m_l}^{(\xi)}(\theta_\xi, \phi_\xi)$  elforgatott gömbharmonikusok függvényében.

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re} Y_{l,0} &= \sum_{m'=-l}^l d_{0,m'}^l \operatorname{Re} Y_{l,m'}^{(\xi)} \\
\operatorname{Re} Y_{l,|m|} &= \sum_{m'=-l}^l \left[ \cos |m| \gamma \operatorname{Re} Y_{l,m'}^{(\xi)} + \sin |m| \gamma \operatorname{Im} Y_{l,m'}^{(\xi)} \right] d_{|m|,m'}^l \\
\operatorname{Im} Y_{l,|m|} &= \sum_{m'=-l}^l \left[ -\sin |m| \gamma \operatorname{Re} Y_{l,m'}^{(\xi)} + \cos |m| \gamma \operatorname{Im} Y_{l,m'}^{(\xi)} \right] d_{|m|,m'}^l \quad (3.19)
\end{aligned}$$

A (3.16) és (3.19) alapján jutunk el a valódi gömbharmonikus függvények kifejezéséhez:

$$\begin{aligned}
\bar{Y}_{l,m} &= (1 - \delta_{m,0}) \sqrt{2} A_m \sum_{m'=-l}^l d_{|m|,m'}^l \operatorname{Re} Y_{l,m'}^{(\xi)} \\
&\quad + (1 - \delta_{m,0}) \sqrt{2} B_m \sum_{m'=-l}^l d_{|m|,m'}^l \operatorname{Im} Y_{l,m'}^{(\xi)} \\
&\quad + \delta_{m,0} \sum_{m'=-l}^l d_{0,m'}^l \operatorname{Re} Y_{l,m'}^{(\xi)}, \quad (3.20)
\end{aligned}$$

ahol az együtthatók ( $m \neq 0$ ) esetén:

$$\begin{aligned}
A_m &= (-1)^{|m|} [\tau(m) \cos |m| \gamma - \tau(-m) \sin |m| \gamma] \\
B_m &= (-1)^{|m|} [\tau(m) \sin |m| \gamma + \tau(-m) \cos |m| \gamma] \\
A_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.21)
\end{aligned}$$

Figyelembe véve (3.18)-t a (3.20) kifejezést a következő alakban írható:

$$\begin{aligned}
\bar{Y}_{l,m} &= A_m \sum_{m'=-l}^l \left[ (-1)^{|m'|} d_{|m|,|m'|}^l + d_{|m|,|-m'|}^l \right] \bar{Y}_{l,|m'|}^{(\xi)} \\
&\quad + (1 - \delta_{m,0}) B_m \sum_{m'=-l}^l \left[ (-1)^{|m'|} d_{|m|,|m'|}^l - d_{|m|,|-m'|}^l \right] \bar{Y}_{l,-|m'|}^{(\xi)} \\
&\quad + A_m \sqrt{2} d_{|m|,0}^l \bar{Y}_{l,0}^{(\xi)} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

Végül eredményeink alapján a Hamilton-operátor mátrixelemeit  $N^2 \neq 1$  esetén a követ-

kező zárt alakban írhatjuk:

$$\langle l_1, m_1, \mathbf{0} | H^0 | l_2, m_2, \mathbf{R}_\xi \rangle = (-1)^{(l_1 - l_2 + |l_1 - l_2|)/2} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{m'=1}^{l_<} \left[ S_{m_1, |m'|}^{l_1} S_{m_2, |m'|}^{l_2} + T_{m_1, |m'|}^{l_1} T_{m_2, |m'|}^{l_2} \right] (l_< l_> |m'|) \\ + 2A_{m_1} A_{m_2} d_{|m_1, 0}^{l_1} d_{|m_2, 0}^{l_2} (l_< l_> 0) \end{array} \right\}, \quad (3.23)$$

$$S_{m, |m'|}^l = A_m \left[ (-1)^{|m'|} d_{|m|, |m'|}^l + d_{|m|, -|m'|}^l \right], \quad (3.24)$$

$$T_{m, |m'|}^l = (1 - \delta_{m, 0}) B_m \left[ (-1)^{|m'|} d_{|m|, |m'|}^l - d_{|m|, -|m'|}^l \right], \quad (3.25)$$

ahol  $l_< = \min(l_1, l_2)$  és  $l_> = \max(l_1, l_2)$ .

Az  $A_m$  és  $B_m$  együtthatók (3.21) alapján, a  $\cos |m| \gamma$  illetve  $\sin |m| \gamma$  szorzófaktorok (3.3) alapján számíthatók ki. A  $d_{|m|, |m'|}^l$  forgatási mátrixot elegendő csak  $m \geq 0$  esetekre kiszámolni.

### 3.4. Mintaszámítás

A Hamilton-operátor mátrixelemeit egy Maple-ben, illetve Mathematicában megírt kód segítségével határozhatjuk meg [19].

Tekintsünk néhány példát a (3.23) alapján:

$$E_{x,y} = \langle 1, 1, 0 | H^0 | 1, -1, \mathbf{R}_\xi \rangle = LM [(pp\sigma) - (pp\pi)] \quad (3.26)$$

$$E_{x,zz} = \langle 1, 1, 0 | H^0 | 2, 1, \mathbf{R}_\xi \rangle = \sqrt{3}L^2 N (pd\sigma) + N (1 - 2L^2) (pd\pi) \quad (3.27)$$

### 3.5. A Hamilton-operátor mátrixelemeinek együtthatói

Egy  $N$  atomból álló molekula esetén az atomi párokhoz tartozó blokkok mérete:

$$\sum_t^{l_>} (2l_{it} + 1) \times \sum_t^{l_>} (2l_{kt} + 1), \quad (3.28)$$

ahol  $l_>$  az atomhoz tartozó legnagyobb impulzusmomentumot jelenti.

A diagonális blokkok:

$$H_{i=j}^0 = \delta_{i,j} \quad (3.29)$$

Így például a  $d$  pályák között létrejött kötés esetén ez egy  $9 \times 9$  blokkot jelent a molekula

Hamilton-operátorának blokkmátrixában.

$$H_{i_1, j_1}^0 = \begin{bmatrix} ss & - & - & - & + & + & + & + & + \\ sp & pp & + & + & + & - & - & - & - \\ sp & pp & pp & + & + & - & - & - & - \\ sp & pp & pp & pp & + & - & - & - & - \\ sd & pd & pd & pd & dd & + & + & + & + \\ sd & pd & pd & pd & dd & dd & + & + & + \\ sd & pd & pd & pd & dd & dd & dd & + & + \\ sd & pd & pd & pd & dd & dd & dd & dd & + \\ sd & pd & pd & pd & dd & dd & dd & dd & dd \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

A Hamilton-operátor mátrixelemeinek előjelét (3.12) alapján határozzuk meg.

$$+ \Rightarrow H_{l_1, l_2}^0 = H_{l_2, l_1}^0 \quad (3.31)$$

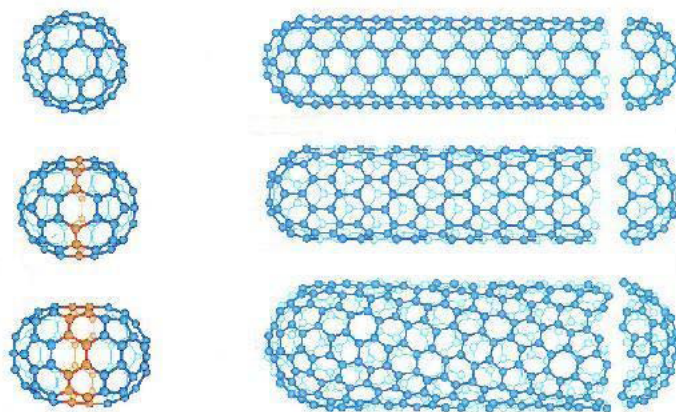
$$- \Rightarrow H_{l_1, l_2}^0 = -H_{l_2, l_1}^0 \quad (3.32)$$

## 4. fejezet

# A DFTB módszer alkalmazása szén nanocsövek rugalmas tulajdonságainak számítására

### 4.1. Szén nanocsövek

Először 1991-ben S. Iijima fedezte fel [21] a fullerének családjába tartozó szén nanocsöveket. A szén nanocsövek nevüket onnan kapták, hogy a szén atomok egy nanométeres tartományba eső átmérőjű cső falát alkotják. Átmérőjük az 1-50 nm tartományba esik, hosszuk elérheti a milliméteres nagyságrendet is. Ívkisüléssel elpárologtatásához használt grafitrúd felszínén található fullerén koromban, transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat során bukkantak rá.

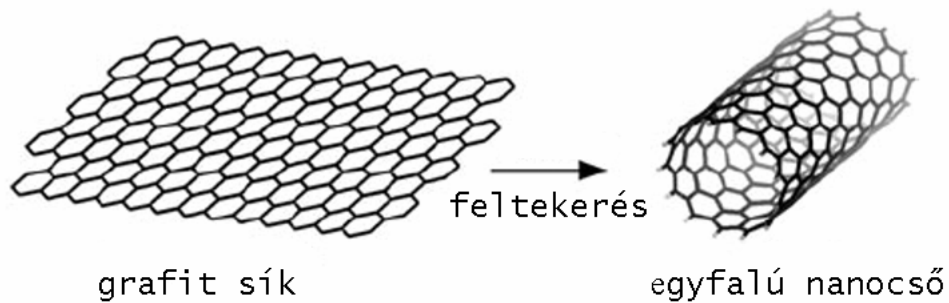


4.1. ábra. A fullerénből származtatott nanocsövek.

Megkülönböztethetünk egy- és többfalú nanocsöveket. Utóbbiak esetén a kisebb átmérőjű csövek a nagyobbakba vannak beágyazódva. A DFTB módszer alkalmazása során

az egyfalú (SWNT - Single Wall NanoTube) (5,0) indexű, cikk-cakk nanocsövet vizsgáltam.

A nanocsövet elképzelhetjük úgy, mint ha egy grafénszallagot feltekerünk és ideális hengert kapunk. A grafénsík hatszögös rács, aminek minden rácspontjában egy  $sp^3$ hibrid állapotú szénatom foglal helyet.



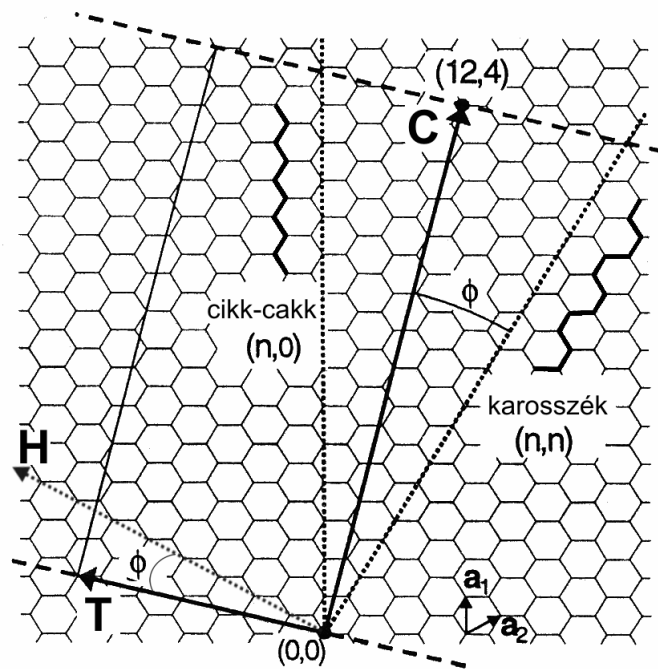
4.2. ábra. A grafénszallag feltekerése nanocsővé

A feltekerendő végtelen hosszú grafénszallagot egy végtelen kiterjedésű grafénsíkból „vágjuk ki” (4.3 ábra). Az így kapott szallagot a  $\mathbf{C}$  királis és  $\mathbf{T}$  translációs vektor határozza meg. A  $\mathbf{C}$  királis vektor merőleges a  $\mathbf{T}$  translációs vektorra és egyúttal a cső átmérőjét is megadja. Feltekerés során a  $\mathbf{C}$  vektor kezdeti és végpontján elhelyezkedő szénatom egybeesik. A  $\mathbf{T}$  vektor a feltekerés során keletkező cső tengelyének irányába mutat. A hatszög rács  $\mathbf{a}_1$  és  $\mathbf{a}_2$  primitív rácsvektorai egymással  $60^\circ$ -ot zárnak be. A királis vektor az  $n$  és  $m$  indexek segítségével:

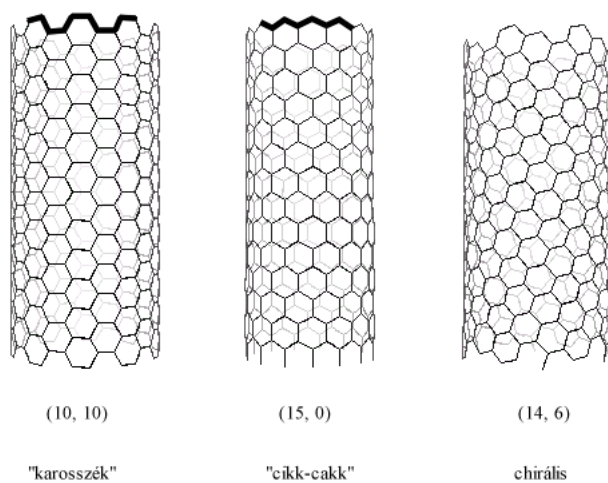
$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (4.1)$$

Az egységvektorok  $n$  és  $m$  szorzói egyértelműen meghatározzák a kapott nanocsövet. Az  $(n,m)$  egész számpár ezért alkalmas a nanocsövek indexelésére. Három eset lehetséges (4.4 ábra):

- $(n,0)$  - vannak olyan kötések amelyek párhuzamosak a cső tengelyével („karosszék”).
- $(n,n)$  - vannak olyan kötések amelyek merőlegesek a cső tengelyével („cikk-cakk”).
- Minden egyéb - (királis).



4.3. ábra. A nanocsövet meghatározó királis (C) és translációs (T) vektorok által kijelölt végtelen grafénszallag.



4.4. ábra. A nanocsövek fajtái:  $(n,0)$  – „karosszék”,  $(n,n)$  – „cikk-cakk”,  $(n,m)$  – királis

Az első két esetben létrejövő nanocsöveket nevezzük akirálisnak. Az összes többi királisnak mondjuk és a  $\phi$  királis szöggel jellemezzük. A királis szög a királis vektor és az  $(n,n)$  „karosszék” iránnyal bezárt szög [28, 29].

## 4.2. Az (5,0) nanocső rugalmas tulajdonságai

A nagy átmérőjű nanocsövek tulajdonságai jó közelítéssel közvetlenül származtathatók a végtelen grafénsíkból. A kis átmérőjű nanocsövek esetén azonban jelentkeznek görbületi hatások. A nanocső valódi szerkezete különbözhet az ideálisan feltekert grafénszallagtól. A sávszerkezetet illetve a mechanikai tulajdonságokat ezért nanocsövenként külön kell kiszámítani.

A nanocsövek sávszerkezetének és mechanikai tulajdonságainak kiszámítására számos módszer használatos, mint például a molekula mechanika, félempirikus vagy éppen *ab initio* eljárások.

A nagyon hosszú nanocsövek leírására az egyik közelítő módszer, hogy a nanocső egy véges hosszúságú darabját, mint szupermolekulát tekintjük. Másik közelítő eljárás során kihasználjuk a periodikus határfeltételt a csövek szilárdtestfizikai módszerrel való leírásához.

Dolgozatomban az (5,0) akirális, cikk-cakk nanocső rugalmassági tulajdonságait vizsgáltam az SCC-DFTB illetve ennek nem önkonzisztens változata a NON-SCC DFTB módszer segítségével. A számítás célja a rugalmassági modulus meghatározása és összehasonlítása Bogár F. és munkatársai által kapott eredményekkel[24].

Bogár F. és munkatársai az PolyX $\alpha$  programba implementált, 6-31G bázison [25], a Perdew-Zunger lokális sűrűségfüggvény (PZ-LDA) [26] és Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) funkcionál [27] segítségével számolja ki a rugalmassági modulus.

Legyen az elemi cella  $\tilde{E}(c)$  teljes energiájának minimuma egy rögzített  $c$  cellahosszúság mellett, úgy hogy a többi szabadságfokhoz tartozó paraméterek szabadon változhatnak:

$$\tilde{E}(c) = \min_{\mathbf{x}} \{E(\mathbf{x}, c)\}, \quad (4.2)$$

ahol  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$  a  $c$ -től különböző és független konfigurációs paraméterek halmaza. A nanocső erőállandója megadható az teljes energia cellahossz szerinti második deriváltjaként:

$$\tilde{E}'' = \frac{d^2 \tilde{E}(c)}{dc^2} \quad (4.3)$$

Az egységnyi csőhosszra és egységnyi szallagszélességre vonatkozó rugalmassági modulus:

$$f = \tilde{E}'' \frac{c_0}{2r_0\pi}, \quad (4.4)$$

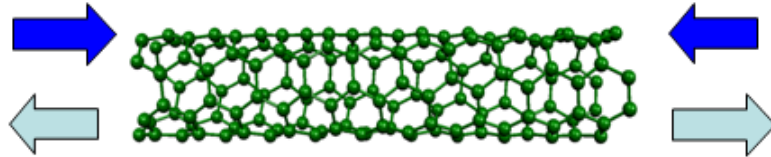
ahol  $r_0$  az egyensúlyi állapotban a nanocső sugara, amit az egyik atom hossz tengelyétől mért távolságát jelenti. A Young-modulus pedig:

$$Y = f2r\pi/A, \quad (4.5)$$



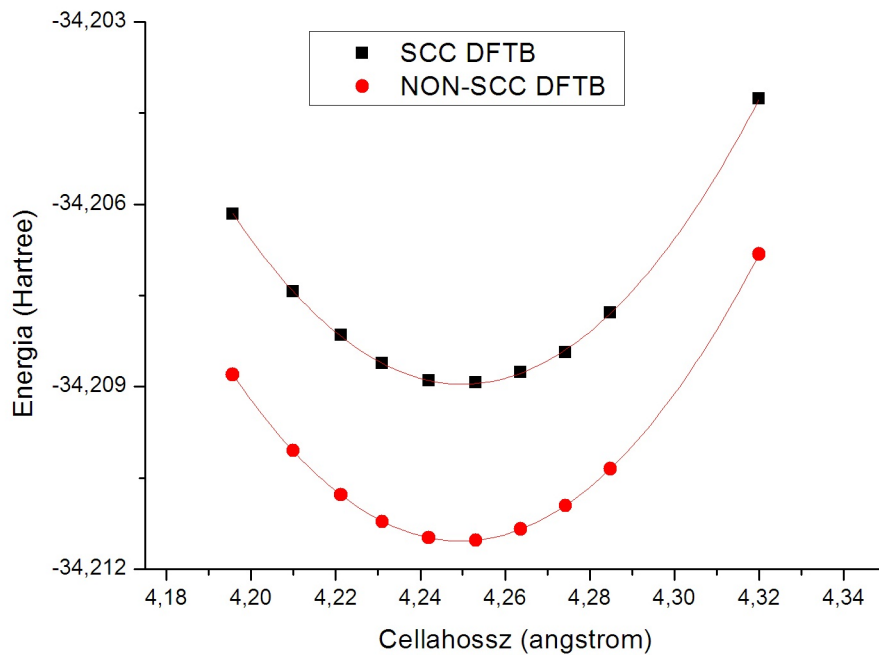
ahol  $r$  a nanocső sugara és  $A$  a keresztmetszete.

$\tilde{E}(c)$  függvény meghatározásához első lépésként megváltoztattam az elemi cella tengelyirányú hosszát az egyensúlyi helyzet körül 9 pontban az  $\pm 1\%$ -os megnyújtáshoz tartozó intervallumban. Ezután minden cellahosszra a NON-SCC DFTB és SCC-DFTB módszerrel kiszámoltam az ehhez tartozó teljes energiát 0.25%-os lépésenként.



4.5. ábra. A nanocső hosszát  $\pm 1\%$ -os intervallumon változtatjuk

A geometriai optimalizáció során az pillanatnyi elemi cella hossza állandó maradt, csak a  $c$ -től különböző, független konfigurációs paraméterek halmaza változik.



4.6. ábra. A cellaenergia a cellahossz függvényében

A kapott eredményekre másodfokú görbét illesztettem (4.6 ábra). A másodfokú taghoz tartozó illesztési paraméter kétszerese éppen az erőállandóval egyenlő:

$$\tilde{E}'' = \left| \frac{d^2 \tilde{E}(c)}{dc^2} \right|_{c=c_0} \quad (4.6)$$

A másodfokú görbéből meghatároztam az egyensúlyi helyzethez tartozó cellahosszt és a

teljes energiát. Erre a nanocső egyensúlyi helyzetéhez tartozó  $r_0$  sugár kiszámításához van szükség. A kapott eredményeket a 4.1 táblázatban foglaltam össze.

	PZ-LDA	NON-SCC DFTB	SCC DFTB
$r$	2.040	2.045	2.101
$f$	3.21	2.74	2.68

4.1. táblázat. Az (5,0) nanocső átmérője ( $\text{\AA}$ ) és a 4.4-ben megadott  $f$  rugalmassági modulus ( $\text{TPa}\text{\AA}$ ).

Az egyensúlyi helyzetre kapott sugárra az nem-önkonzisztens DFTB módszerrel kapott átmérő csupán  $0.005 \text{ \AA}$ -mel tér el PZ-LDA segítségével számolt értéktől. Az SCC DFTB ennél rosszab egyezést mutat a sugár itt  $0.071 \text{ \AA}$ -mel nagyobb lesz. Ugyanakkor a mindkét DFTB módszerrel kapott  $f$  rugalmassági modulus szerint az (5,0) nanocső lágyabbnak mutatkozik, mintegy  $0.5 \text{ TPa}\text{\AA}$ -mel kisebb értéket kapunk. Itt is az önkonzisztens eljárás ad valamivel rosszabb értéket. Az  $f$  nagy eltérése betudható a a TB módszer azon sajátosságának, hogy kétcentrumú közelítést használunk és emiatt elhanyagoljuk a többi szomszédos atom hatását, ami viszont a vizsgált nanocsőnél kis görbületi sugár miatt jelentős lehet.

# Összefoglalás

Munkám során a sűrűségfacionál alapú szorosan kötött elektron közelítést (DFTB) módszerét dolgoztam fel. A módszer teljesítőképessége a nagyon pontos, de nagy számítási igényű *ab initio* eljárások és a gyors, de a kötések kvantummechanikai természetét rendkívül rosszul kezelő félempirikus módszerek közé pozicionálható. A módszer lehetőséget kínál különböző töltéselosztású rendszerek számítására, ahol töltéskülönbség jelentkezik az egyes atomok között, mint például biomolekulák esetén.

A dolgozatom 1. fejezetében ismertettem Hohenberg–Kohn tételeket, majd az ezek segítségével egyrészesceke állapotokra felírható Kohn–Sham egyenleteket. Itt került bevezetésre az effektív potenciál és az ebből következő kicserélődési-korrelációs potenciál, és végül a teljes DFT energia kifejezése.

A DFT-vel kapott teljes energia kifejezése kiinduló pontként szolgált a 2. fejezetben tárgyalt önkonzisztens sűrűségfacionál alapú szorosan kötött elektron közelítés módszeréhez. A teljes DFT energia másodrendig való sorfejtésével kaptam meg a teljes DFTB energiát. Ezt követi a kettős vonzócentrumot leíró Hamilton-operátor és a benne szereplő effektív potenciál valamint a tasztító energia részletesebb ismertetése. Részeredményként eljutok NON-SCC DFTB módszerhez, ami nélkülözi a másodrendű tag által tartalmazott önkonzisztens töltéskorrekciót. Azokban a rendszerekben, ahol a hosszútávú kölcsönhatások és Coulomb-kölcsönhatás nem játszik szerepet, elegendően pontos eredmény szolgáltat a NON-SCC DFTB módszer is. Ellenkező esetben figyelembe kell venni a sorfejtés másodrendű tagját is. Az önkonzisztens töltés korrekció ismertetem a 2.7 szakaszban és jutok el az önkonzisztens sűrűségfacionál alapú szorosan kötött elektron közelítés módszeréhez (SCC-DFTB).

A dolgozatom egyik célja a DFTB módszer mélyebb megismerése, az itt szerzett ismeretek és tapasztalatok hasznosítása, hélikális szimmetriát felhasználó PolyX $\alpha$  program SCC DFTB módszerrel való kibővítésében. Ezt szolgálja a 3. fejezet, amiben a Hamilton-operátor mátrixelemeinek szögfüggését és explicit alakját tárgyaltam.

A 4. fejezetben (5,0) nanocső rugalmas tulajdonságai vizsgáltam. A kapott eredményeket összehasonlítottam a Perdew-Zunger lokális sűrűségfacionál (PZ-LDA) segítségével számolt eredményekkel. A DFTB-vel számolt rugalmassági modulus kisebb, tehát

a nanocső lágyabbnak mutatkozott. Ez betudható a módszer sajátosságának, ugyanis a TB módszer kétcentrumú közelítést használ és elhanyagoljuk a többi szomszédos atom hatását, ami viszont a vizsgált nanocsőnél kis görbületi sugár miatt jelentős lehet.

# Irodalomjegyzék

- [1] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [2] Gali Ádám, *Atomi szintű számítógépes szimuláció szilárdtestekben: elmélet és gyakorlat I.*, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Atomfizika tanszék, <http://www.fat.bme.hu/old/pub/index.phtml>
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [4] Nagy Ágnes, *Molekulák elektronsűrűség elmélete*, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Elméleti Fizika Tanszék, Debrecen (1994).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [6] W. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12520 (1989).
- [7] C. M. Goringe, D. R. Bowler and E. Hernández, Rep. Prog. Phys. **60**, 1447-1512 (1997).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [9] K. Schwarz, Phys. Rev. B **5**, 2466 (1972).
- [10] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [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] Elstner, M. and Porezag, D. and Jungnickel, G. and Elsner, J. and Haugk, M. and Frauenheim, Th. and Suhai, S. and Seifert, G., Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998).
- [14] R. G. Parr and R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1503 (1983).
- [15] A. V. Podolskiy and P. Vogl, Phys. Rev. B, **69**, 233101 (2004).

- [16] M. A. Blanco, M. Florez, and M. Bermejo, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **419**, 19 (1997).
- [17] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [18] D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular Momentum* (Clarendon, Oxford, 1962).
- [19] Mathematica és Maple kód letölthető: <http://www.wsi.tum.de/>
- [20] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [21] S. Iijima, „Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354**, 56-58 (1991).
- [22] <http://www.dftb-plus.info>
- [23] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24**, 125 (1956).
- [24] F. Bogár, J. W. Mintmire, F. Bartha and T. Mező, C. Van Alsenoy, *Phys. Rev. B*, **72**, 085452 (2005).
- [25] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem Phys. Rev. B* **56**, 2257 (1997).
- [26] P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [27] A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **38**, (1988); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, (1988).
- [28] Osváth Zoltán, Szén nanocsövek vizsgálata és módosítása ionsugaras és pásztázós-zondás módszerekkel, Ph.D. értekezés, (2006).
- [29] Kürti Jenő, Szén nanocsövek, *Fizikai Szemle* 2007/3. 106.o.

# Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Bogár Ferencnek a munkám során nyújtott igényes szakmai iránymutatásaiért és elvárásaiért, valamint példa értékű tanári türelméért.

A számításokat az MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportjának számítógépes klaszterén végeztem.

# Nyilatkozat

Alulírott **Szár az Áron** Fizika BSc szakos hallgató (ETR azonosító: SZALACT.SZE) a "**Sűrűségfüncionál alapú szorosán kötött elektron közelítés**" című szakdolgozat szerzője fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések általános szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Szeged, 2010. május 14.

.....

aláírás