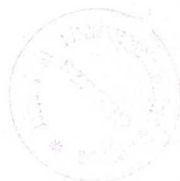


B3524

Doktori (PhD) tézisek

**Nagy molekulák és polimerek
elektronszerkezetének
ab initio vizsgálata**

Bogár Ferenc



József Attila Tudományegyetem
Elméleti Fizikai Tanszék
Szeged
1997

Bevezetés

A kiterjedt kvantummechanikai rendszerek (molekulák, szilárdtestek) kísérleti vizsgálata mellett - elsősorban a számítástechnika rendkívül látványos fejlődése miatt - lehetővé vált ezen rendszerek tulajdonságainak elméleti előrejelzése is. Az elméleti megközelítés egyik, ma már hagyományosnak mondható útja a nem-relativisztikus Hartree-Fock (HF) módszer eredményét kiinduló pontként használó elektronkorreláció számítás.

A HF vagy független részecske közelítés az elektronok kölcsönhatásának csupán az átlagát veszi figyelembe. Ez a közelítés sokszor túlságosan durvának bizonyul. Molekulák esetében a hiba a kötési energia nagyságrendjébe eshet, polimerek esetében a HF módszer az esetek nagy többségében jelentősen túlbecsüli az optikai tulajdonságok előrejelzése szempontjából fontos tilos sáv szélességét. Ahhoz, hogy eredményeink a kísérletekkel összevethetőek legyenek szükséges a kölcsönhatásnak az átlagolás miatt elhanyagolt részét (az ún. elektronkorrelációt) is figyelembe venni. Az utóbbi évtizedekben számos eljárást dolgoztak ki erre a célra. Az ebbe a csoportba tartozó módszerek közül a Moeller-Plesset (MP) particionálásból kiinduló többtest perturbációs számítást (many body perturbation theory, MBPT) alkalmaztuk térben kiterjedt molekulák és nagy elemi cellájú polimerek elektronszerkezetének leírásához.

A nagy elektronszámú rendszerek esetében elektronkorrelációs módszerek rendkívül nagy számításgigényűek. A tézisekben összefoglalt kutatásaim arra irányultak, hogy milyen módon lehetne ezt a számításgigényt csökkenteni. A vizsgálatok közös alap gondolata, hogy a térben kiterjedt rendszerek távoli részeinek kölcsönhatásához köthető mennyiségeknek kicsiknek kell

lennie. Ennek az általános lokalitás koncepciónak konkrét megfogalmazását kapjuk, ha a szokásos molekula pályák helyett a lokalizát pályákat alkalmazunk a többtest perturbációs számításban. (Ezt az elméletet a későbbiekben lokalizát többtest perturbációs számításnak, vagy röviden LMBPT-nek nevezzük.) Polimerek esetében szintén lehetőség van a lokalitás felhasználására nevezetesen a Wannier függvények alkalmazásán keresztül.

Jelen tézisekben két különböző, de a lokalitás felhasználása által mégis rokon területen végzett kutatásaim eredményét ismertetem. Az egyik terület az LMBPT elmélete és alkalmazásai, a másik a nagy elemi cellájú kvázi egydimenziós polimerek sáv szerkezetének elektronkorrelációt is figyelembe vevő számítása.

Lokalizált pályák alkalmazása a többtest perturbációszámításban

1 Módszer

1.1 Kanonikus többtest perturbációszámítás

Az elektronkorreláció számítás egyik széleskörűen alkalmazott módszere az ún. többtest perturbációszámítás (Many Body Perturbation Theory, MBPT). Ez az elnevezés legtöbbször olyan Rayleigh-Schrödinger (RS) féle perturbációszámítást takar, ami a molekula teljes nemrelativisztikus Hamilton operátorának Moeller-Plesset (MP) [1] féle particionálását használja. Legyen

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

a molekula nemrelativisztikus Hamilton operátora, ahol

$$\hat{h}(i) = \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \sum_a Z_a \frac{1}{r_{ai}} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}.$$

Célunk a \hat{H} sajátérték problémájának megoldása

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle.$$

A sajátérték probléma perturbációs módszerrel történő megoldásánál központi szerepet játszik a megfelelő particionálás, azaz a teljes Hamilton operátor felosztása perturbálatlan probléma Hamilton operátorára és a perturbáló operátorára:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda W.$$

Az MP particionálás szerint a perturbálatlan Hamilton operátor a Hartree-Fock egyenletben szereplő egyrészecske operátorok, az ún. Fock operátorok összege.

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}_i,$$

ahol $\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{u}(i)$ és $\hat{u}(i)$ egyrészecske potenciál. A Fock operátor

$$\hat{f}|\varphi\rangle = \varepsilon|\varphi\rangle$$

sajátérték problémájának megoldása ismert és így a \hat{H}_0 -é is,

$$\hat{H}_0|\Phi\rangle = E_0|\Phi\rangle.$$

$|\Phi\rangle$ a $|\varphi\rangle$ kanonikus egyelektron pályákból felépített Slater determináns, E_0 a megfelelő egyelektron energiák összege. A perturbáció így

$$\lambda\hat{W} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{u}(i).$$

Az RS perturbációs számítás szabályai szerint az E egzakt energia sajátértéket és a sajátfüggvényeket sorba fejtjük,

$$E = E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_n$$

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n |\Phi_n\rangle$$

Az E_n és $|\Phi_n\rangle$ korrekciókat a RS perturbációs számítás formuláiból kaphatjuk. Magasabb rendben a formulák rendkívül bonyolultakká válnak, ezért származtatásukra a diagram módszert alkalmazzák [2]. A nullad és elsőrendű energia korrekciók összege a HF energiát adja

$$E_0 + E_1 = \langle \Phi | \hat{H}_0 + \lambda\hat{W} | \Phi \rangle = E_{HF},$$

a fennmaradó tagok az elektronkorrelációs energiát szolgáltatják

$$E_{corr} = \sum_{n=2}^{\infty} E_n$$

Ebben az esetben a HF egyenletek kanonikus megoldásaiból indultunk ki, ezért ezt az eljárást a továbbiakban kanonikus MBPT-nek (CMBPT) fogjuk nevezni.

1.2 Lokalizált többtest perturbációszámítás

Amosh és Musher [3] valamint Davidson [4] egy az előbbtől eltérő particionálási sémát javasolt. Transzformáljuk az alapállapot Slater determinánsban szereplő (betöltött) és a fennmaradó (virtuális) HF megoldásokat egy-egy unitér transzformációval,

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^M U_{ij} |\varphi_j\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, M,$$

$$|\psi_a\rangle = \sum_{b=M+1}^N Q_{ab} |\varphi_b\rangle, \quad b = M+1, M+2, \dots, N$$

M a betöltött, N az összes HF megoldások (molekula pályák, MO) száma. Ezekkel a pályákkal a HF egyenletek csatoltakká válnak:

$$\hat{f}|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^M \tilde{\varepsilon}_{ij} |\psi_j\rangle \quad i = 1, 2, \dots, M,$$

$$\hat{f}|\psi_a\rangle = \sum_{b=M+1}^N \tilde{\varepsilon}_{ab} |\psi_b\rangle \quad b = M+1, M+2, \dots, N$$

Particionáljuk a Hamilton operátort a következőképpen:

$$\hat{H} = \hat{H}'_0 + \lambda \hat{W} + \mu \hat{V},$$

ahol

$$\hat{H}'_0 = \sum_{i=1}^M |\psi_i\rangle \tilde{\varepsilon}_{ii} \langle \psi_i| + \sum_{a=M+1}^N |\psi_a\rangle \tilde{\varepsilon}_{aa} \langle \psi_a|$$

és

$$\mu \hat{V} = \hat{H}_0 - \hat{H}'_0 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M |\psi_i\rangle \tilde{\varepsilon}_{ij} \langle \psi_j| + \sum_{\substack{a,b=M+1 \\ a \neq b}}^N |\psi_a\rangle \tilde{\varepsilon}_{ab} \langle \psi_b|.$$

Ezzel a particionálással két különböző perturbáció jelenik meg. A \hat{H}'_0 sajátfüggvényei a $|\psi_i\rangle$ egyelektron állapotokból felépített $|\Phi'\rangle$ Slater determinánsok, sajátértékei a megfelelő diagonális Fock-mátrix elemek összegei. Az U és Q transzformációk unitér volta miatt a $|\Phi'\rangle = |\Phi\rangle$.

1.3 Lokalizált pályák

Eddig a pontig az U és Q transzformációktól csupán az unitárséget követeltük meg. Választhatunk bármely ezen feltételt kielégítő transzformációt. Válasszuk meg U -t és q -t úgy, hogy a transzformációkkal kapott molekulapályák térben lokalizáltak legyenek (LMO), azaz csak lehetőség szerint egymástól távoli, kis térbeli tartományokon különbözzenek lényegesen nullától. Számos kritérium létezik a transzformációk kiválasztására. Ezek közül csupán a vizsgálatainkban használt Boys lokalizációs kritériumot [6] említjük. A kritérium egyik megfogalmazása szerint minimalizálandó az egyes ψ_i pályák pályák számolt koordináta szórásnégyzetek összege, ami a kis térbeli kiterjedést biztosítja. A Boys kritérium az előzővel ekvivalens megfogalmazása, hogy a molekulapályák középpontjainak ($\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$) távolságnégyzet összegét maximalizáljuk, ami a az egymástól távoli térrészekben való elhelyezkedést adja.

2 Eredmények

2.1 Az LMBPT megfogalmazása a kettős Rayleigh-Schrödinger perturbációszámítás formalizmusában [34]

Mint láttuk az előző fejezetben a particionálás módosítása miatt a CMBPT-hez viszonyítva új perturbáció jelenik a Hamilton operátor felbontásában. Mivel a két perturbáció egymáshoz viszonyított nagyságát nem ismerjük függetlenül kezeljük őket a kettős RS perturbációszámítás segítségével. Az energiát és a hullámfüggvényt a μ és λ szerinti kettős sorba fejtsük:

$$E = E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^m \mu^n E^{m,n}$$
$$|\Psi\rangle = \Phi + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^m \mu^n \Phi^{m,n}$$

A CMBPT analógiájára az E_0 $E^{(1,0)}$ és $E^{(0,1)}$ összege a HF energiát adja:

$$E_0 + E^{1,0} + E^{0,1} = \langle \Phi | \hat{H}'_0 + \lambda \hat{W} + \mu \hat{V} | \Phi \rangle = E_{HF}.$$

Az elektronkorrelációs energia

$$E_{korr} = \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^m \mu^n E^{(m,n)}$$

Az energia és hullámfüggvény korrekciók formulái az időfüggetlen diagram technika [2] segítségével származtathatók. (Ennek részletes leírása LMBPT esetére megtalálható a [34]. hivatkozásban.) A lokalizált pályák használata miatt a CMBPT-hez viszonyítva újabb tagok az úgynevezett lokalizációs korrekciók jelennek meg a perturbációs sorban ($E^{(m,n)}$, $m \neq 0$). Ha ezeket a tagokat és a lokalizált pályákkal számolt kanonikus diagramok járulékát összeadjuk, akkor a megfelelő rendű kanonikus járulékot kapjuk (, ha a perturbációs sor konvergál):

$$E_{kan}^{(m)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}_n^{(m)}, \text{ ahol } \mathcal{E}_n^{(m)} = \sum_{i=1}^n E^{(m,i)}.$$

Itt $E_{kan}^{(m)}$ az m -ed rendű CMBPT korrekció. A módszer alkalmazhatósága szempontjából fontos, hogy a sor konvergál-e, és ha igen akkor milyen gyorsan.

2.2 Az LMPT alkalmazása telített és konjugált kettős kötések tartalmazó szénhidrogénekre

Az LMBPT alkalmazhatóságát telített és konjugált kettős kötések tartalmazó szénhidrogén molekulákon vizsgáltuk. A telített szénhidrogének esetében a CH_4 , C_3H_8 , C_5H_{12} , C_7H_{16} molekulákat tekintettük. Minden CC kötés hossza 1.526 Å, minden CH kötésé 1.094Åés a kötésszögek tetraéderek. A konjugált kettős kötések tartalmazó szénhidrogenek közül a C_2H_4 , C_4H_6 , C_6H_8 molekulákat vizsgáltuk, HF optimalizált geometriát használtunk [7].

2.2.1 Betöltött és virtuális lokalizált pályák [28, 32]

A betöltött és virtuális lokalizált pályák előállításához a Boys eljárást használtuk, mivel -mint azt korábban láthattuk- ez a lokalizáció egyszerre minimalizálja a pályák szórását és maximalizálja a pályák átlagos távolságát. Az LMBPT alkalmazhatóságának egyik feltétele, hogy mind a betöltött, mind a virtuális LMO-k egymástól távoliak és kis térbeli kiterjedésűek legyenek. Vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy telített és konjugált kettős kötések tartalmazó szénhidrogének esetén a kapott LMO-k mennyire felelnek meg ennek a követelménynek. A lokalizált pályák sajátosságait először a szintvonalas sűrűségábrák és az LMO középpontok segítségével vizsgáltuk. A telített szénhidrogénekben végzett számolások alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

- *Minimál bázis (STO-3G)*
 - *Minimális bázis (STO-3G) esetén egy-egy belső héj LMO – t kapunk minden C atomra, és egyet-egyét a kötésekre a betöltött pályák esetén.*
 - *A virtuális pályák hasonlóan lokalizálódnak, de nincs a belső héjnak virtuális megfelelője. A különböző betöltött lokalizált pályák más-más térrészhez rendelhetők, ugyancz mondható el a virtuális pályákról is.*
 - *A virtuális LMO-k ugyanahhoz a térrészhez kapcsolhatók mint a betöltöttek*
- *6 – 31G* bázis*
 - *Az 6 – 31G* bázisban a vizsgált szénhidrogének esetében a Boys eljárás jól konvergál mind a betöltött, mind a virtuális pályákra.*
 - *A betöltött pályák a minimális bázishoz hasonlóan a kötésekhez rendelhetők, a virtuális pályákra azonban ez nem igaz.*

- *A virtuális pályák között egy nagyon hasonlít az STO-3G-beli virtuális pályához, vannak azonban további virtuális LMO-k, amelyekről legfeljebb annyit mondhatunk, hogy közelítőleg a kötés egyenese mentén helyezkednek el. Két diffúz pályát kapunk a kötés két oldalán az atomoktól távolosó súlyponttal, kettőt pedig közelebbi súlyponttal a CC kötésre, és egyet a CH kötésre.*

A konjugált kettőskötéseket tartalmazó szénhidrogénekre 631-G* bázisban végzett számolások alapján megállapíthatjuk:

- *A betöltött és virtuális pályák jól lokalizálhatók a π pályák megjelenése ellenére.*
- *A virtuális lokalizált pályák középpontjai a telített szénhidrogénekhez hasonlóan a kötések egyenesei mentén szétszóródtak.*

2.2.2 A lokalizált pályák mérete[29, 30]

Az LMO-k kiterjedésének jellemzésére a szintvonalas sűrűségábrákon kívül más jellemzőt is használhatunk. Ilyen a második momentum mátrix $([S_i]_{\alpha\beta} = \langle \psi_i | (r_\alpha - \bar{r}_{i\alpha}) | \psi_i \rangle)$ négyzetgyöke által meghatározott ellipszoid ($\bar{r}_{i\alpha}$ az i -edik LMO középpontjának α -adik koordinátája). Az LMO effektív térfogatát, vagy méretét az ellipszoid tengelyhosszainak (a,b,c) szorzatával definiáljuk: $V_{eff} = abc$. Megvizsgáltuk a telített szénhidrogének betöltött és virtuális pályáihoz tartozó ellipszoidokat STO-3G és 6-31G* bázisokban. Megállapíthatjuk, hogy:

- *A lokalizált pályák különböző, de sokszor jelentősen átfedő tartományokat foglalnak el.*
- *Minimális bázisban a betöltött és virtuális LMO-k mérete közel megegyezik. Nem minimális bázisban sem tér el túlzottan a betöltött LMO-k*

mérete a virtuálisokétól, a kötések két oldalára kiszorult diffúz pályák mérete is csak kb. háromszorosa a megfelelő betöltött pálya méretének.

- A pályák lineáris kiterjedésére jellemző a, b, c értékek közel vannak a megfelelő kötéstávolsághoz.

2.2.3 A lokalizációs korrekciók konvergenciája [26, 30-32]

Az alábbiakban a másod- és harmadrendű kanonikus diagramokból származtatott lokalizációs korrekciók konvergenciájának jellemzőit vizsgáljuk. A számolásokat telített szénhidrogénekre (CH_4 , C_3H_8 , C_5H_{12}) végeztük, korábban leírt modell-geometria felhasználásával.

Λ (CH_4 , C_3H_8 , C_5H_{12}) molekulákra minimál (STO-3G) és közepes (6-31G*) bázisban végzett számolások alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

- A lokalizációs korrekciók mind másod-, mind harmadrend esetén konvergálnak a megfelelő kanonikus korrekcióhoz.
- Minimál bázisban a másod- és harmadrend esetén is gyorsabb a konvergencia mint a 6-31G* bázisban. Ez annak köszönhető, hogy a virtuális pályák nagy száma miatt sok az off-diagonális Fock mátrixelem és így nagyobb a perturbáció. Ezt támasztják alá azok a számolások, ahol a virtuális alteret részekre bontottuk, és ezeket külön-külön lokalizáltuk [28]. Ebben az esetben ugyanis a Fock mátrixban zéró blokkok jelennek meg, és így a perturbáció kisebb lesz, amivel a konvergencia is gyorsul.
- Mindkét bázis esetében a másodrend konvergenciája gyorsabb mint a harmadrendé.
- A rendszer méretének növekedésével csak kis mértékben változnak a konvergencia sajátosságok.

- *A konvergencia gyorsasága:*
 - *minimális bázis esetén az összeg már $n = 2$ esetén 1%-nál kevessebbel tér el a kanonikus korrekció értékétől mind másod-, mind harmadrendben.*
 - *a $6 - 31G^*$ bázis esetén $n = 4$ - re az eltérés a másodrend esetén $< 3\%$, harmad rendnél $< 5\%$. A harmadrend esetében a 3% körüli hibához figyelembe kell venni a hatodrendű lokalizációs korrekciókat is.*

A (C_2H_4 , C_4H_6 , C_6H_8) molekulákra $6 - 31G^*$ bázisban végzett számolások alapján:

- *A konvergencia sajátosságok megegyeznek a telített szénhidrogéneknél tapasztaltakkal. Csupán a harmadrend konvergenciája lassúbb ($n=4$ esetben az eltérés a kanonikus korrekciótól $\sim 9\%$).*

2.2.4 A lokalizált pályákkal számolt mennyiségek távolság függése

Kapuy E. javasolta [5], hogy az MBPT számolások munkaigényének csökkentésére - a lokalizált pályák távolsága alapján - előzetesen becsüljük meg a kételektron integrálok nagyságát. A kételektron integrálokban négy MO szerepel.

$$\langle ijkl \rangle = \int \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_j(\mathbf{r}_2)\psi_l(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

(A számolásainkban ψ valós.) Ha az azonos argumentumú ψ -k egymástól távoli tartományokra lokalizáltak, akkor a szorzatuk mindenütt kicsi lesz és így várhatóan az integrál is. Kapuy és mts. [8] ciklikus poliénekre végeztek PPP LMBPT számolásokat, ahol az integrálok nagyságának becsüléséhez bevezették az LMO-k szomszédságának rendjét .

a. Szomszédság rendje [24, 25, 27]

A Kapuy által bevezetett szomszédság fogalmat kiterjesztettük minimál bázisos HFR módszer esetére is. Telttett szénhidrogén molekulákra végeztünk számolásokat. Itt minimál bázis esetén a lokalizált pályák egy vagy két atomhoz rendelhetők (betöltött és virtuális pályák esetén egyaránt). Két LMO szomszédsági rendjének ($\mathcal{N}(i, j)$) definíciója: ψ_i és ψ_j 0. szomszéd, ha azonos atomhoz vagy atomokhoz rendelhetők, első szomszéd, ha van közös atomjuk és nem 0. szomszédok, 2. ha egy, mindkét pályához első szomszéd pályával vannak összekötve, stb... Ezen szomszédság fogalom segítségével vizsgáltuk, az $E^{(2,0)}$, a felösszegzett $E^{(2,0)} + E^{(2,1)} + E^{(2,2)}$ járulék valamint a párkorrelációs energia:

$$E_{i,j}^{(2,0)} = \sum_{a,b} \frac{\langle ij|ab\rangle\{2\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle\}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

távolságfüggését. Az $\langle ij|kl\rangle$ kételektron integrálokhoz az

$$\mathcal{N}(ijkl) = \max(\mathcal{N}(i, k), \mathcal{N}(j, l))$$

szomszédsági rendet rendeltük, ahol $\mathcal{N}(i, j)$ az i -edik és j -edik LMO szomszédságának rendje. Analóg módon az integrálszorzatokhoz is rendelhetünk egy szomszédsági rendet, az integrálokhoz rendelték maximumát.

Megállapíthatjuk, hogy

- A 2. szomszéd járulékkal bezáróan a teljes (levágás nélküli) $E_{i,j}^{(2,0)}$ több mint 99%-át megkapjuk.
- A teljes másodrendű korrekció és a felösszegzett járulék is párkorrelációkhoz hasonló viselkedést mutat, 2. szomszédig a teljes (levágás nélküli) érték több mint 99%-át kapjuk.

- *minimális bázisban a vizsgált járulékok esetében a szomszédsági rend alkalmas a lokális és nemlokális részek szétválasztására úgy, hogy a nemlokális járulékok elhanyagolhatóak lesznek.*

b. Az LMO – k távolsága [31, 34]

A minimál bázis HF teljes energia számolások eredményei távol vannak a HF limittől. A minimál bázisban számolt korrelációs energia is csak töredéke a teljes korrelációs energiának. Az alkalmazhatóság szempontjából fontos, hogy a módszerünk működjön nagyobb bázisban is. A korábban használt távolságfogalom (szomszédsági rend) a nagybázis virtuális pályák kötési egyenes menti "szétszóródása" miatt alkalmatlan volt az általánosításra, így áttértünk a legkézenfekvőbb LMO távolságra, két LMO távolságának a középpontjaik távolságát tekintettük.

$$d(i, j) = \langle \mathbf{r}_i \rangle - \langle \mathbf{r}_j \rangle$$

Az alábbiakban megmutatjuk, hogy ez a pályatávolság alkalmas a kételektron integrálok és a korrelációs energia korrekciók nagyság szerinti becslésére. Ez lehetővé teszi, hogy bizonyos előre meghatározható tagokat kihagyjunk a számolásainkból csökkentve ezzel a munkaigényt.

α . A kételektron integrálok

Egy $\langle ij|kl \rangle$ kételektron integrálhoz rendeljük hozzá a

$$d(ijkl) = \max(d(i, k), d(j, l))$$

távolságot. Az $E^{(2,n)}$, $E^{(3,n)}$ korrekciókhoz csak a $\langle h_1 h_2 h_3 h_4 \rangle$, $\langle h_1 h_2 p_1 p_2 \rangle$, $\langle h_1 p_1 h_2 p_2 \rangle$ és $\langle p_1 p_2 p_3 p_4 \rangle$ integrálok szükségesek (p részecske, h lyukindex), ezért csak ezek távolságfüggésével foglalkozunk.

Megállapíthatjuk, hogy

- Az integrálok abszolútértéke mindkét bázis esetében exponenciálisan csökken a távolság növekedésével, és 10-12 a.u. alatt kb. három nagyságrendet esik. Tehát a $d(ijkl)$ értékek valóban alkalmasak az elhanyagolható integrálok kiválasztására.

β . $E^{(2,n)}$, $E^{(3,n)}$ korrekciók

Az $E^{(m,n)}$ korrelációsenergia korrekciók kifejezéseiben kételektron integrálszorzatok szerepelnek. Alkalmazzunk az integrálokhoz rendelt távolság szerinti levágást:

$$\langle ij|kl \rangle = \begin{cases} 0 & \text{ha } d(ijkl) > d_0 \\ \langle ij|kl \rangle & \text{ha } d(ijkl) \leq d_0 \end{cases}$$

Jelöljük $E^{(m,n)}(d_0)$ -al az $E^{(m,n)}$ korrekció d_0 -nál történő levágásokkal számolt értékét.

- STO-3G bázisban már $d_0 = 1.0$ a.u. -re is több mint 80%-át kapjuk az elhanyagolás nélküli értékeknek, $d_0 = 3.0$ a.u. esetében pedig több mint 95%-át. 6-31G* bázisban a $d_0 < 2.0$ -hoz tartozó értékek a $E^{(2,n)}(\infty)$ -nek csak elenyésző töredékét adják, és sokszor a járulékok előjele sem egyezik. $d_0 = 3.0$ a.u. -re az $E^{(2,n)}(\infty)$ -nek mintegy 70 %-át, $d_0 = 5.0$ a.u. -re pedig körülbelül 95%-át kapjuk.
- Minimál bázisban $d_0 = 1.0$ a.u.-re mintegy 70%-át kapjuk az elhanyagolás nélküli értékeknek, $d_0 = 6.0$ a.u. esetében pedig $\approx 1\%$ -os hibájú

eredményt kapunk. (Az $E^{(3,1)}$ ettől eltérő viselkedést mutat, és csak $d_0 = 6.0$ a.u.-nál ad megfelelő értéket.) $6-31G^*$ bázisban az $E^{(3,n)}(\infty)$ -tól való eltérés $d_0 = 4.0$ a.u. - ra 5 - 6%, $d_0 = 6.0$ a.u. - ra $\approx 1\%$.

7. Felösszegzett járulékok

A célkitűzésünknek megfelelően a lokalizált pályákkal számolt korrekciók felösszegzett értékének

$$\mathcal{E}_n^{(m)}(d_0) = \sum_{i=0}^n E^{(m,i)}(d_0)$$

d_0 függését is megvizsgáltuk a C_3H_8 és C_5H_{12} molekulákra. Mint azt a konvergencia vizsgálatnál láttuk az 5% pontosságú eredményhez STO-3G bázis esetében legalább $n = 2$, $631 - G^*$ bázisnál $n = 4$ szükséges.

Megállapíthatjuk, hogy

- $d_0 = 5$ -nél levágva az integrálokat az E több, mint 95%-át megkapjuk mind a másod, mind a harmadrendű korrekciók esetén mindkét bázisban.

2.2.5 A megtakarítás mértéke [34]

Az integrálok távolság szerinti levágásával elkerülhetjük az integrálok egy részének kiszámolását.

Megállapítható, hogy

- a $d_0 = 5$ a.u. távolságértékhez a kiszámolandó integrálok aránya mindkét bázisban : C_3H_8 -ra $\approx 80\%$, C_5H_{12} -re 45 - 50%. A C_3H_8 molekulánál a levágás hatása még alig érvényesül, a C_5H_{12} esetében már jelentős a megtakarítás.

- Mivel csak azokat az LMO-kat vesszük figyelembe amik egy LMO rögzített sugarú környezetében vannak, jelentősen megváltozik a korrelációs energia számításának munkaigénye is. A kiszámolandó integrálok száma a lokalizált pályák alkalmazásával már a C_5H_{12} esetében közelítőleg felére csökkent, nagyobb molekulák esetén ez az arány még kedvezőbb.

Kvázi 1D polimerek sávszerkezetének elektronkorrelációt is figyelembe vevő számítása

3 Módszer

A polimer vizsgálata az egyik leggyorsabban fejlődő területe napjaink anyagtudományi kutatásainak. A nagyszámú kísérleti módszer mellett az elméleti megközelítés is egyre nagyobb teret nyer. A periódikus polimerek vizsgálatának egyik széleskörűen alkalmazott *ab initio* kvantumkéimiai módszere a Hartree-Fock kristálypálya (Hartree-Fock Crystal Orbital HF CO) módszer [9]. Amint az régóta ismert ez az eljárás túlbecsüli a fizikai tulajdonságok szempontjából rendkívül fontos tilos sáv nagyságát. Ahhoz, hogy pontosabb eredményt kapjunk figyelembe kell venni az elektronkorrelációt. Ennek egyik lehetséges módszere az ún. kvázirészecske módszer (Quasi Particle Method).

3.1 Kvázirészecske sávszerkezet

A polimerek sávszerkezetének elektronkorrelációval korrigált sávszerkezetét először Suhai [10] egy olyan eljárással, ami Toyozava [11] electron polaron modeljén alapul. Liegener továbbfejlesztette ezt a módszert az inverz Dyson egyenlet [14] alkalmazásával [13].

$$\mathbf{G}(\omega)^{-1} = \mathbf{G}_0(\omega)^{-1} - \Sigma(\omega).$$

A $\mathbf{G}(\omega)$ a perturbált rendszer Green mátrixa, Σ a sajátenergia mátrix és $\mathbf{G}_0(\omega)$ a perturbálatlan rendszer Green mátrixa

$$\mathbf{G}_0(\omega) = (\omega \cdot \mathbf{1} - \epsilon)^{-1}.$$

Itt ϵ diagonális mátrix, amelynek átlós elemei a HF sáv energiák. Azon ω_p -k amelyekre a $\mathbf{G}(\omega)$ -nak pólusa van kvázi részecske energiáknak nevezzük.

Ila a sajátenergia mátrix nem-diagonális elemeit elhanyagoljuk, akkor

$$\omega_{\mathcal{P}} = \varepsilon_{\mathcal{P}} + \Sigma_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega_{\mathcal{P}}).$$

Itt $\varepsilon_{\mathcal{P}}$ HF egyrészecske energia. Megjegyezzük, hogy periodikus polimerek esetén a fenti egyenleteket CO bázisban írjuk fel és így \mathcal{P} összetett index, magába foglalja a sáv indexet és a k értéket is, azaz $\mathcal{P} \equiv (p, k_p)$. Számolásainkban a másodrendű sajátenergia kifejezést használtuk, amely az összetett indexeket szétbontva az alábbi alakú:

$$\begin{aligned} \Sigma_{pp}^{(2)}(\omega(p, k_p)) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\sum_{\substack{a \in \text{occ} \\ i \leq j \notin \text{occ}}} \sum_{k_i} \sum_{k_j} \delta_{k_p+k_a, k_i+k_j} \cdot f_{ij} \right. \\ &\times \frac{2 \cdot |v_{paij}|^2 + 2 \cdot |v_{paji}|^2 - 2 \cdot \text{Re}[v_{paij}] \cdot \text{Re}[v_{paji}] - 2 \cdot \text{Im}[v_{paij}] \cdot \text{Im}[v_{paji}]}{\omega(p, k_p) + \varepsilon(a, k_a) - \varepsilon(i, k_i) - \varepsilon(j, k_j) + i\eta} \\ &+ \sum_{\substack{a \notin \text{occ} \\ i \leq j \in \text{occ}}} \sum_{k_i} \sum_{k_j} \delta_{k_p+k_a, k_i+k_j} \cdot f_{ij} \\ &\left. \times \frac{2 \cdot |v_{paij}|^2 + 2 \cdot |v_{paji}|^2 - 2 \cdot \text{Re}[v_{paij}] \cdot \text{Re}[v_{paji}] - 2 \cdot \text{Im}[v_{paij}] \cdot \text{Im}[v_{paji}]}{\omega(p, k_p) + \varepsilon(a, k_a) - \varepsilon(i, k_i) - \varepsilon(j, k_j) - i\eta} \right], \end{aligned}$$

ahol v_{piab} kételektron integrál

$$v_{paij} = (\phi_p^{k_p}(1) \phi_i^{k_i}(1) | r_{12}^{-1} | \phi_a^{k_a}(2) \phi_j^{k_j}(2))$$

valamint $f_{ij} = 1$ if $i \neq j$ és $f_{ij} = 1/2$ if $i = j$, amit az összegzésben használt $i \leq j$ feltétel miatt vezettünk be. $\phi_i^{k_i}(\vec{r}_i)$ a polimer Hartree-Fock Roothan egyenlet megoldása, Bloch bázison kifejtve.

$$\phi_i^{k_i}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \psi_{\alpha}^{k_i}(\vec{r})$$

és

$$\psi_{\alpha}^{k_i}(\vec{r}) = \sum_I e^{ik_i \vec{R}_I} \chi_{\alpha}^I(\vec{r} - \vec{R}_I - \vec{R}_{\alpha}),$$

ahol a $\{\chi_{\alpha}^I(\vec{r} - \vec{R}_I - \vec{R}_{\alpha})\}_{\alpha=1,2,\dots,N}$ -k atomi bázisfüggvények (AO), \vec{R}_I rácsvektor, \vec{R}_{α} az α -dik bázisfüggvény centruma.

Az sajátenergia fenti kifejezését felhasználásával kiszámíthatjuk a saját energiát a HF energiát helyettesítve a kvázi részecske energia helyére a 0-dik iterációban. A kapott saját energiát behelyettesítve az inverz Dyson egyenletbe egy újabb kvázirészecske energiát kapunk. Majd az eljárást addig ismételjük, amíg a két egymás utáni iteráció eredménye csak egy előre megadott értéknél kisebb mértékben tér el egymástól. A számolás részletei a [15] hivatkozásban található.

3.2 Integrál transzformáció

Amint az a molekulákra végzett elektronkorreláció számolásokból jól ismert az eljárás legszámításigényesebb része a kételektron integrálok transzformációja atomi bázisfüggvényekről molekula pályákra. Ez a feladat polimerek esetében még nehezebb, hiszen a polimer azon azon része, ahol a kölcsönhatást egzaktul figyelembe vesszük ekvivalens nagyobb egy molekulával már egy kis elemi cellájú polimer esetében is. Másrészt a CO együttthatók komplexek és k függők.

A komplexitásból és a k függésből adódó nehézségeket kiküszöbölhetjük egy közbülső transzformációs lépés beiktatásával [16]. Az AO-kon kiszámolt integrálokat előbb Wannier függvények (WF) [17] integráljaira írjuk át majd ezeket az integrálokat transzformáljuk CO integrálokká:

$$(\chi_\alpha^0 \chi_\beta^J | \chi_\gamma^H \chi_\delta^L) \longrightarrow (w_i^0 w_j^J | w_k^H w_l^L) \longrightarrow (\phi_i^{k_i} \phi_j^{k_j} | \phi_k^{k_k} \phi_l^{k_l}).$$

A w_n^L -ek Wannier függvények, amelyeket a CO-kból állíthatunk elő a Fourier transzformáció segítségével:

$$w_n^L = \frac{1}{G} \sum_k \phi_n^{k_n} e^{-ik_n R_L}.$$

Mivel a $\phi_n^{k_n}$ mellett bármely $\phi_n^{k_n} e^{i\lambda_n^k}$ is sajátfüggvénye a Fock operátornak a λ_n^k -t úgy választhatjuk, meg hogy a kapott WF a céljainknak leginkább megfeleljen [16, 12]. Lehetőségünk van egyrészt valós WF-ek előállítására

(a $\lambda_n^{-k} = -\lambda_n^k$ választással), másrészt a λ_n^k abszolút értékének megfelelő választásával elérhetjük, hogy a WF csak a referencia cella közelében különbözzenek lényegesen 0-tól. Számolásainkban a Knab és mts. [18] által javasolt eljárást használtuk, ami a λ_n^k -t úgy választja, a referencia cella járuléka a WF normájához maximális legyen.

A lokalizált Wannier függvények alkalmazása ugyanazon okok miatt előnyös mint az LMO-k alkalmazása a molekulák esetén. Ha a kételektron integrál azonos argumentumú WF-jei egymástól távoli cellákra lokalizáltak az integrál kicsi lesz.

4 Eredmények

A következőkben ismertetett számolásokat az Erlangenben fejlesztett Elektronkorrelációs programcsomag [19] segítségével végeztem, amelynek az kvázirészecske energiákat meghatározó részét I. J. Palmer [15] megfelelőképpen felgyorsította. A következő lépés az integráltranszformáció felgyorsítása volt.

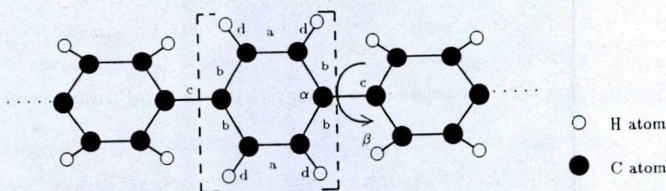
4.1 Módosítások az integráltranszformációs programban [33]

- Beépítettem az elektronkorrelációs programcsomagba egy új lokalizációs eljárást a Wannier függvények jobb lokalizálására.
- Az integrál transzformációs programot jelentősen felgyorsítottam (5-szörös sebesség) lehetővé téve a nagyobb elemi cellájú kvázi egy-dimenziós polimerek sávszerkezetének számolását. Ezt a molekulák esetében alkalmazott transzformációs módszerek polimerekre való alkalmazásával értem el.
- Az integrál transzformációs program ciklus szervezését megváltoztattam lényegesen csökkenttem az input/output műveletek számát a transzformáció során.

4.2 Kvázi egy-dimenziós polimerek sávszerkezetének számítása az elektronkorreláció figyelembe vételével [33]

Az előző pontban felsorolt változtatások a program csomagban lehetővé tették, hogy olyan viszonylag nagy elemi cellájú polimerek sávszerkezetének elektronkorrelációt is figyelembe vevő számítását is elvégezzük mint a poli(*para*-fenilén) (PPP) és a poli(*peri*-naftalén) (PPN). A számolásokat polarizációs függvényekkel kiegészített double zeta bázisban végeztük. A polarizációs függvények fontosságának felmérése érdekében egy esetben polarizációs függvények nélkül is végeztünk számolást. A kölcsönhatást két cellányi távolságig vettük figyelembe. A HF CO számolásban 25 a kvázirészecske számolásban 7 k pontot vettünk fel a fél Brillouin zónában.

4.2.1 PPP



PPP. Az elemi cellát a szaggatott zárójel jelöli

Az utóbbi években jelentős erőfeszítéseket tettek az szerves félvezetők-ből készült elektrolumineszcens eszközök, különösen a kék színű világító dióda kifejlesztése területén. Az egyik legígéretesebb anyag ezen a területen a poli(*para*-fenilén) [20]. Ahhoz hogy elméleti módszerekkel megállapíthassuk a PPP és más hasonló anyagok fizikai tulajdonságait az első lépés az optikai tulajdonságok magyarázatában fontos szerepet játszó sávszerkezet kiszámítása. Mivel sem egyértelmű kísérleti geometria sem megfelelő pon-

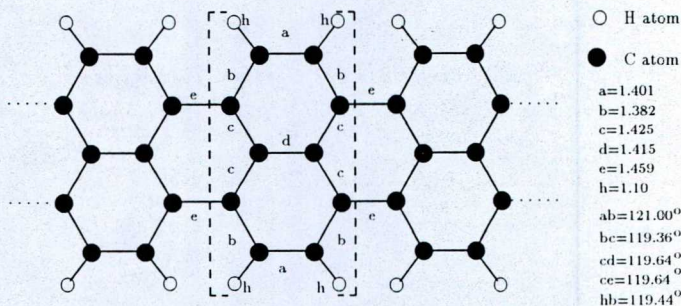
tosságú számolt geometria nem áll rendelkezésre, három különböző térszerkezet esetében számoltuk ki a PPP elektronkorrelációval korrigált vegyérték és vezetési sávjait.

Az első geometria egy model geometria. Minden gyűrűn belüli CC kötés ugyanolyan hosszú és minden kötőszög 120° . Az egymást követő gyűrűk síkjainak szöge a röntgen diffrakciós mérésekből kapott 22.7° . A második geometria sűrűségfüggvényes optimalizációból származik, míg a harmadik a négy gyűrűt tartalmazó terfenil molekula röntgendiffrakciós adataiból származik.

Az számítások eredményét az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- *Az elektronkorreláció függvénybe vétele rendkívül fontos. A számolt tilos sáv szélessége a HF közelítésben kapott 8.2-8.5 eV-ról 4.4-4.8 eV-ra csökkent.*
- *A polarizációs függvények alkalmazása jelentősen befolyásolja a kapott vezetési és vegyérték sáv jellemzőit. Az ionizációs potenciál ugyan csak $\sim 0.3eV$ -tal lett nagyobb a tilos sáv szélessége $\sim 0.7eV$ -tal csökkent.*
- *A vizsgált három különböző geometria esetében mind az ionizációs potenciálok, mind a vezetési és vegyérték sáv szélességei nagyon hasonlóak. Annak ellenére hogy a három geometriában a gyűrűn belüli kötésvonalak (a és b) teljesen különböző jellegűt mutatnak (a = b, a > b, a < b)*
- *Az számolt ionizációs potenciál 1.4 eV-tal mint a rendelkezésre álló kísérleti érték [21].*
- *A tilos sáv szélessége $\sim 2eV$ -tal nagyobb mint az UV/vis abszorpciós spektroszkópiával mérésével kapott érték [21].*

4.2.2 PPN



PPN. A kötéstávolságot Å-ben adtuk meg. Az elemi cellát a szaggatott zárójel mutatja

A 'létra' szerkezetű konjugált szénhidrogének fontos szerepet játszanak a vezető polimerek között. Ezen polimerek nagy többsége szigetelő a mozgékony π elektron rendszer ellenére. A több mint tizenöt évvel ezelőtti elméleti jóslatok szerint [22] poli(*peri*-naftalén) jó saját vezető kelle hogy legyen. Még nem sikerült szintetizálni ezt az anyagot, így eredményeinket csupán más elméleti számolásokat és a 2-4 naftalin egységet tartalmazó molekulákon (oligorilén) végzett mérések eredményeivel hasonlíthatjuk össze.

Számolásunkban PM3 optimalizált geometriát használtunk és double zeta bázist. Az egyéb paraméterek megegyeznek a PPP számolásnál látottakkal.

Az alábbi megállapításokat tehetjük:

- Az elektronkorreláció figyelembe vétele jelentősen megváltoztatja a vegyérték és vezetési sáv jellemzőit. A tilos sáv szélessége a HF közelítésben kapott 3.89eV-ről 1.22eV-ra csökken.

- A kapott tilos sáv szélesség $\sim 0.75eV$ -tal nagyobb mint a VEH módszerrel kapott illetve az oligoriléneken kapott kísérleti értékekből extrapolált érték [23].
- A PPP esetén végzett DZ és DZP tilos sáv számítások eredményeit felhasználva megbecsülhetjük a PPN DZP bázis beli tilos sáv szélességét, ami $1.06eV$ -nak adódik.

Irodalomjegyzék

1. C. Moeller, M.S.Plesset, Phys. Rev., **46**, 618 (1934)
2. J. Paldus, J. Cizek, Adv. Quantum Chem., **9**, 105 (1975)
3. A.T. Amosh, J.I. Musher, J. Chem. Phys., **54**, 2380 (1971)
4. E.R. Davidson, J. Chem. Phys., **57**, 1999 (1972);
E.R. Davidson, C. F. Bender, J. Chem. Phys., **56**, 4334 (1972)
5. E. Kapuy, International Union of Pure and Applied Chemistry, 28th Congress, Vancouver, Canada, Abstracts, ed. Laider K.J., p. cc013 (1981)
6. S. F. Boys, Localized orbitals and localized adjustment functions. Quantum Theory of Atoms Molecules and the Solid State, Szerk.: P.O. Löwdin, Academic Press, New York-London, o. 253 (1966)
7. W.D. Laidig, G.P. Purvis and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **89**, 2161 (1981)
8. E. Kapuy, Z. Csépes and J. Pipek, Acta Phys. Hung. **55**, 1 (1984)
9. G. Del Re, J. Ladik and G. Biczó, Phys. Rev., 155 (1967) 967;
J. Ladik, Quantum Theory of Polymers as Solids, Plenum Press, New York-London, 1988, Chapter I.
J. M. André, L. Gouverneur and G. Leroy, Int. J. Quant. Chem., **1** (1967) 427, 451.
10. S. Suhai, Phys. Rev., **B27**, 3506 (1983)
11. Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. (Kyoto), **12**, 422 (1954), **18**, 6011 (1985)

12. J. Ladik, Quantum Theory of Polymers as Solids, Plenum Press, New York, 1988, Chapter V.
13. C.M. Liegener, J. Phys. C: Solid State Phys.,
14. L. S. Cederbaum and W. Domcke, Adv. Chem. Phys., 36 (1977) 205.
15. I. J. Palmer and J. Ladik, J. Comput. Chem., 15 (1994) 814.
16. S. Suhai and J. Ladik J. Phys. C, 15 (1982) 4327.
17. G. H. Wannier, Phys. Rev., 52 (1934) 191.
18. R. Knab, W. Förner and J. Ladik, Int. J. Quantum Chem. (in print).
19. P. Otto, Integral and HF CO Program Package, Institute for Theoretical Chemistry, Friedrich-Alexander University, Erlangen;
P. Otto, J. Palmer, F. Bogár, Electron Correlation Calculation Program Package for Polymers, Institute for Theoretical Chemistry, Friedrich-Alexander University, Erlangen.
20. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich and G. Leising, Synth. Met. 51 (1992) 383;
21. G. Leising, K. Pichler and F. Stelzer, in H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth (eds) Electronic Properties of Conjugated Polymers III, Springer, Heidelberg, 1989, p. 100.
22. M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, C.H. Chen and W.M. Wahsh, Appl. Phys. Lett., **36**, 867 (1980)
23. A. Schmidt, N.R. Armstrong, C. Goeltner and K. Muellen, J. Phys. Chem., 98 (1994) 11780

A PhD tézisekben felhasznált publikációk

24. E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogár, Z. Csépes, C. Kozmutza Applications of the many-body perturbation theory to normal saturated hydrocarbons in the localized representation *Theoretica Chimica Acta* 72, 337-345 (1987)
25. E. Kapuy, F. Bartha, C. Kozmutza, F. Bogár The study of normal saturated hydrocarbons in the localized representation of the MBPT *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 170, 59-67 (1988)
26. E. Kapuy, Z. Csépes, F. Bartha, F. Bogár, C. Kozmutza Applications of the MBPT in the localized representation, The behaviour of the localization terms *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* 53, 2073-2081 (1988)
27. E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogár, Z. Csépes, C. Kozmutza Applications of the MBPT in the Localized Representation *International Journal of Quantum Chemistry* 38, 139-147 (1990)
28. F. Bartha, F. Bogár, E. Kapuy Localization of Virtual Orbitals *International Journal of Quantum Chemistry* 38, 215-219 (1990)
29. E. Kapuy, P.G. Szalay, R. Daudel, F. Bogár, F. Bartha, C. Kozmutza The Transferability of some molecular properties in all-trans conjugated polyenes *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 226, 351-355 (1991)
30. E. Kapuy, F. Bogár, F. Bartha, C. Kozmutza Application of the many-body perturbation theory in the localized representation: Structural effects in the correlation energy of normal saturated hydrocarbons *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 233, 61-70 (1991)

31. E. Kapuy, F. Bogár, C. Kozmutza Many-Body Perturbation-Theory for Spatially Extended Systems *Journal of Molecular Structure* 297, 365-371. (1993)
32. E. Kapuy, F. Bogár, E. Tfirst Application of the many body perturbation theory in the localized representation for the all trans conjugated olyenes *International Journal of Quantum Chemistry* 52, 127-133. (1994)
33. F. Bogár, W. Förner, E. Kapuy, J.Ladik Correlation Corrected Energy Bands of Polymers with Large Unit Cell Poly(para-phenylene) and Poly(peri-naphtalene) *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 391, 193- (1997)
34. F. Bogár, Doktori értekezés (1993)