

8. Egyszerű tesztek sűrűség funkcionál módszerek minősítésére

- XX.** Csonka, G. I., Nguyen, N. A., Kolossváry, I., Simple tests for density functionals, *J. Comput. Chem.* 18 (1997) 1534.
- XXII.** Csonka, G. I., Johnson, B. G., Inclusion of exact exchange for self-interaction corrected H₃ density functional potential energy surface, közlésre beküldve.
- Meghívott Előadás: The working mechanism of A, B, and C parameters in hybrid density functional methods, DFT97, 7th International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics, Wien, Ausztria, 1997 szeptember 2-6.

8.1 Bevezetés

Az értekezés 2. fejezetében ismertetett DFT módszerekkel kapcsolatban dolgoztam ki néhány egyszerű módszert, amely alkalmas arra, hogy gyorsan el lehessen dönteni egy funkcionálról, hogy mi várható tőle. A jelenleg legjobbnak tartott GGA-ACM-DFT módszerek hibáit elemzem és figyelmet fordítottam az önkölcsönhatási hibára is. Megvizsgáltam milyen hatással van a Perdew és Zunger¹ által javasolt önkölcsönhatási korrekció (angolul Self Interaction Correction, rövidítve SIC) a legegyszerűbb hidrogén absztrakciós reakció energiagátjára.

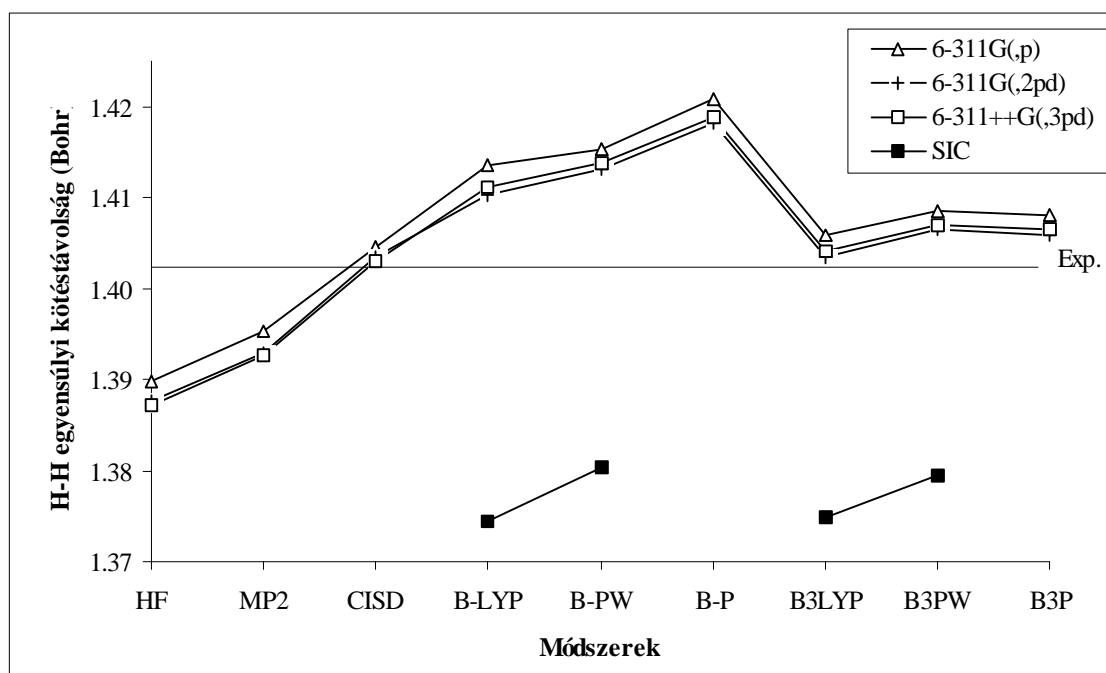
8.2. Eredmények

- A H₂ molekula GGA-DFT módszerekkel számított egyensúlyi kötéstávolsága túl hosszú (v.ö. 8.1. ábra), de ha a (2.9) vagy a (2.10) képlet szerint bevezetjük a egzakt cserélődést akkor a CISD és a kísérleti eredményhez közeli értéket kapunk. Az önkölcsönhatási korrekció bevezetése nagy kötésrövidülést okoz. A SIC-GGA DFT kötéstávolságot alig befolyásolja az egzakt cserélődés bevezetése. A (2.9) képletben a B3P kombináció szerint szisztematikusan változtatva az $A(0,1-0,4)$, $B(0,65-0,75)$ és $C(0,75-0,95)$ paramétereket a H-H kötéstávolság az alábbi egyszerű lineáris egyenlet szerint függ a 3 paramétertől:

$$\text{B3P/6-311G(d,2pd):} r(\text{H-H}) = 1,4413 - 0,0860 \cdot A - 0,0500 \cdot B + 0,0220 \cdot C \text{ (Bohr)} \quad (8.1)$$

$$\text{B3P/6-311G(d,p):} \quad r(\text{H-H}) = 1,4437 - 0,0860 \cdot A - 0,0500 \cdot B + 0,0220 \cdot C \text{ (Bohr)} \quad (8.2)$$

Az egyenlet a paraméterek után zárójelben megadott tartományon belül 4 tizedes jegyre pontos. Extrapolációra is hasonló pontossággal használható 0,1-del a tartományon kívül. Az LSDA/6-311G(d,p) $r(\text{H-H})=1,4439$ Bohr értékre is jó becslést ad, ha $A = B = C = 0$. Az egyenletek vizsgálata alapján megállapítható, hogy az egzakt cserélődés súlyának (A paraméter) növelése kötésrövidüléshez vezet. Hasonló módon, de kisebb mértékben csökkenti a H-H kötэшosszat a Becke-féle cserélődési gradiens korrekció súlyának (B paraméter) növelése. A Perdew-féle korrelációs gradiens korrekció súlyának (C paraméter) növelése növeli a H-H kötéstávolságot. Ez alapján egyértelmű, a H₂ molekula esetében ezek a paraméterek csaknem egymástól függetlenül hatnak és egymás hatását kompenzálják [XX, XXII].



8.1. ábra. A hidrogénmolekula egyensúlyi kötéstávolságának módszer és bázis függése. Az ábrán bemutatjuk az önkölcsönhatási korrekció (SIC) kötéstávolságra gyakorolt hatását. A kísérleti kötéstávolság 1,401 Bohr, amely jól egyezik a CISD számítás eredményével. Megjegyzendő, hogy a CISD a hidrogénmolekula esetében teljes CI [XX, XXII, DFT97].

8.1. táblázat. A hidrogénmolekula számított teljes energiájának módszer és bázisfüggése [XX, XXII].^a

Módszer	6-311G(d,p)	6-311G(d,2pd)	6-311++G(d,3pd)	$\Delta E(2pd)$	$\Delta E(+3pd)$	$\Delta E(SIC)$
HF	-1.13249	-1.13300	-1.13307	-0.00051	-0.00007	
MP2	-1.16027	-1.16463	-1.16495	-0.00436	-0.00032	
CISD	-1.16834	-1.17231	-1.17253	-0.00397	-0.00022	
B-LYP	-1.16917	-1.16961	-1.16962	-0.00044	-0.00001	-0.00061
B-PW	-1.17616	-1.17650	-1.17651	-0.00035	-0.00001	0.01316
B-P	-1.17752	-1.17789	-1.17791	-0.00037	-0.00002	
B3LYP	-1.17957	-1.18001	-1.18003	-0.00044	-0.00002	0.00039
B3PW	-1.17858	-1.17895	-1.17897	-0.00037	-0.00002	0.01187
B3P	-1.21515	-1.21555	-1.21558	-0.00040	-0.00003	

a A kísérleti energiánál (-1.744 Hartree) alacsonyabb energiát dölt betűkkel jeleztem. A bázis bővítési és a SIC energiaváltozást ΔE -vel jelöltem.

- A H_2 molekula teljes energiájának módszer és bázisfüggése a 8.1 táblázatban látható. Csak két eredményt emelnék ki, az egyik, hogy néhány DFT módszer a teljes CI-nél alacsonyabb energiát ad, amit az önkölcsönhatási korrekció korrigál, a másik az, hogy a DFT módszerek bázisnöveléssel szemben mutatott konvergenciája sokkal gyorsabb, mint az MP2 vagy a teljes CI módszeré. A (2.9) képletben a B3P kombináció szerint szisztematikusan változtatva az A (0,1-0,4), B (0,65-0,75) és C (0,75-0,95) paramétereket a H_2 molekula teljes energiája az alábbi egyszerű lineáris egyenlet szerint függ a 3 paramétertől:

$$B3P/6-311G(d,2pd): E = -1.17213 - 0.0908 \cdot A - 0.0892 \cdot B + 0.0481 \cdot C. \text{ (Hartree)} \quad (8.3)$$

$$B3P/6-311G(d,p): E = -1.17175 - 0.0908 \cdot A - 0.0892 \cdot B + 0.0481 \cdot C \text{ (Hartree)} \quad (8.4)$$

Az egyenlet a paraméterek után zárójelben megadott tartományon belül 4 tizedes jegyre pontos. Extrapolációra is hasonló pontossággal használható 0,1-del a tartományon kívül. A (8.3) egyenlet az LSDA/6-311G(d,p) energiára ($A = B = C = 0$), amely $-1,1727$ Hartree is jó becslést ad, az eltérés csak 0,6 mHartree. Az egyenletek vizsgálata alapján megállapítható, hogy az egzakt cserélődés súlyának (A paraméter) növelése energiacsökkenéshez vezet. Hasonló módon, de kisebb mértékben csökkenti az energiát a Becke-féle cserélődési gradiens korrekció súlyának (B paraméter) növelése. A Perdew-féle korrelációs gradiens korrekció súlyának (C paraméter) növelése növeli az energiát. Ez alapján látható, hogy az energiára hasonló összefüggések vonatkoznak, mint a kötéstávolságra [XX, DFT97].

- Ismert, hogy a disszociáló hidrogénmolekula nagyon nehéz tesztet jelent bármely módszer számára. A KS formalizmus szerint elvileg lehetőség van a probléma egzakt tárgyalására. Leeuwen és Baerends megmutatta,² hogy a jelenleg alkalmazott GGA-DFT potenciálok nem viselkednek megfelelően a KKP-ban, a végtelenhez tartanak, míg az egzakt potenciál egy pozitív konstanshoz tart. Ha a (2.8) egyenletet a KKP-ban írjuk fel a következő egyenletet kapjuk:

$$v^{\text{KS}}(\text{KKP}) = \frac{\nabla^2 \rho(\text{KKP})}{4\rho(\text{KKP})} + \varepsilon. \quad (8.1)$$

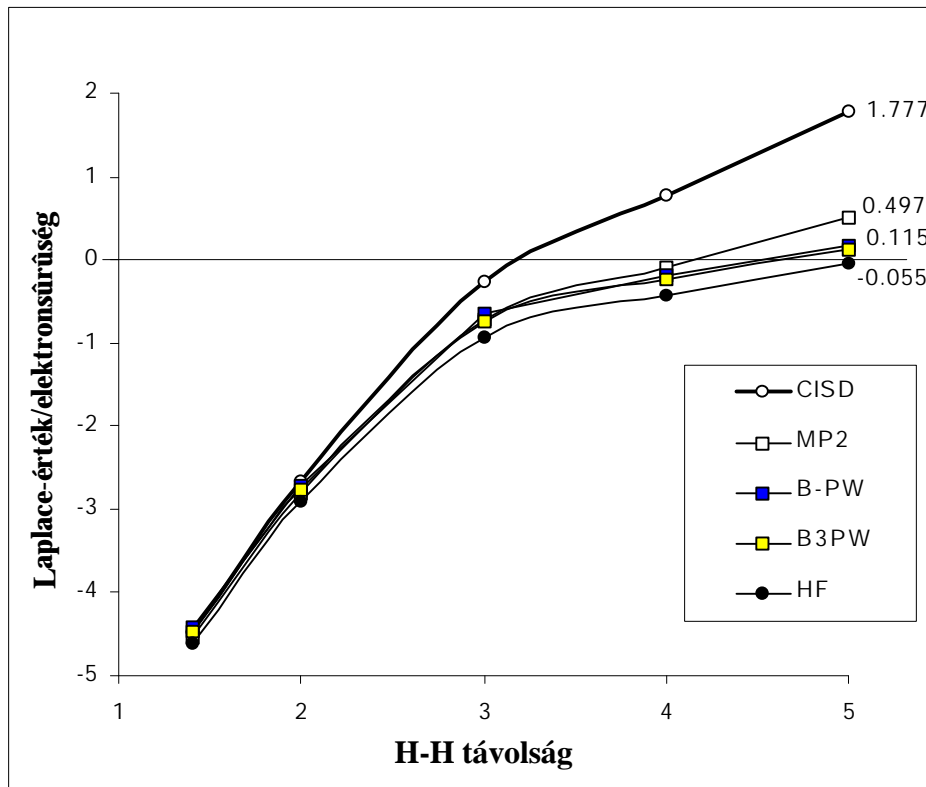
Kellően nagy H-H távolságnál nagyobb értékek felé haladva a $\rho(\text{KKP})$ és a $\nabla^2 \rho(\text{KKP})$ exponenciálisan csökken. A CISD/6-311G(d,2pd) módszerrel számított elektronsűrűség 3,5 Bohr H-H távolság felett már eléri az exponenciálisan csökkenő tartományát és az alábbi egyenlet szerint csökken:

$$\rho(\text{KKP}, R_{\text{HH}}) = 1.451 e^{-1.1317 R_{\text{HH}}}, \quad (8.2)$$

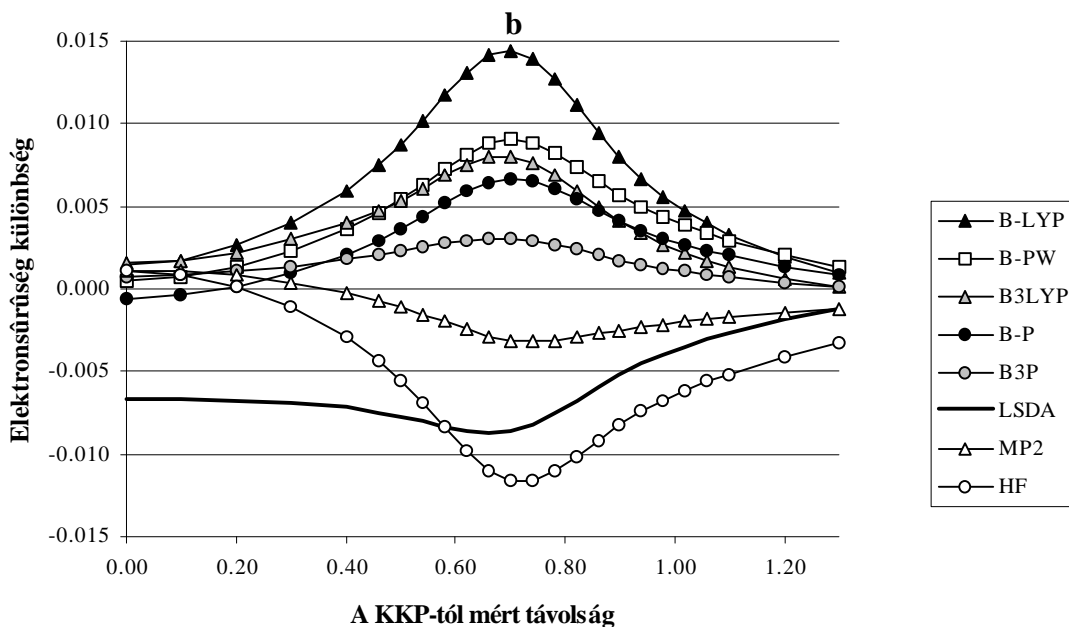
Vizsgálataim szerint viszont 5 Bohr H-H távolság alatt a $\nabla^2 \rho(\text{KKP})$ nem éri el az exponenciális csökkenés tartományát ezért a határérték nem olvasható ki a 8.2-es ábrából. Megjegyzem, hogy a Gauss-típusú bázisfüggvények miatt nagyobb H-H távolságok esetén a $\rho(\text{KKP})$ értéke egyre bizonytalanabb. De a jó minőségű CISD elektronsűrűségből számított potenciál kisebb H-H távolságok mellett összevethető az egyéb módszerekből számított potenciállal. A 8.2. ábrán jól látható, hogy 2 Bohr alatt a DFT módszerek viszonylag jól viselkednek, de 4 Bohr fölött az MP2 módszerrel számított hányados közelebb esik a CISD-vel számítottéhoz [XX].

- A hidrogénmolekulában a két hidrogénatomot összekötő tengely mentén kiszámítottam a CISD és a többi módszer elektronsűrűségének különbségét. A geometria optimalizáció után kapott elektronsűrűségek viszonylag nagy eltérést mutatnak a KKP-ban és a különböző atomtávolságok miatt egy lépcsőfüggvény keletkezik a magok közelében. A jobb összehasonlíthatóság érdekében összehasonlítottam a kísérleti magtávolságok mellett számított elektronsűrűség különbségeket is, amelyeket a 8.3 ábrán mutatok be. Az ábrán jól látható az egyes módszerek által elkövetett hiba. A HF módszer túlzott elektronsűrűséget ad a KKP-ban és durván alábecsüli az elektronsűrűséget az atommag közelében. Az MP2 módszer nagy részben kompenzálja ezt a hibát, de a hiba jellege ugyanolyan marad. Az ábrán jól látható az LSDA módszer durva hibája. A GGA-DFT módszerek ezt a hibát nagyon sikeresen korrigálják a KKP közelében, de az atommag körül ellenkező előjelű hibát követnek el mint az LSDA, a HF vagy az MP2 módszer. A CISD-hez legközelebb eső elektroneloszlást a B3P módszer adja. Ebből a módszerből kiindulva meghatároztam milyen A , B és C értékek mellett lehet a CISD elektronsűrűséget reprodukálni. Számításaim alapján a B és C paraméter (a gradiens korrekciók súlya) az atommagban, és az A paraméter

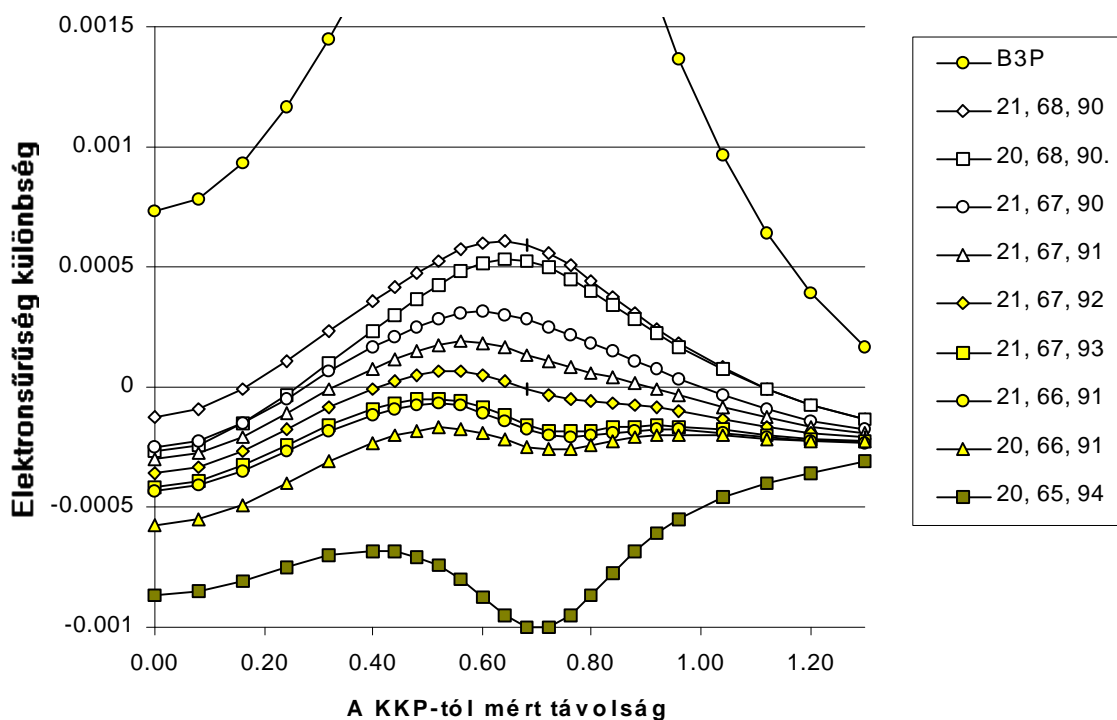
értékéke a KKP-ban befolyásolja az elektronsűrűséget. A B paramétert 72%-ról 67%-ra és a C paramétert 81%-ról 91%-ra változtatva nagyon jó egyezést lehet kapni a CISD elektronsűrűséggel, ha az A paraméter értékét 21%-ra növeljük [XX, DFT97].



8.2. ábra. A $\nabla^2\rho(\text{KKP})/\rho(\text{KKP})$ (atomi egység) hányados függése a H-H távolságtól (Bohr) disszociáló hidrogénmolekula esetében.



8.3. ábra. Az ábrán jelzett módszerek és a CISD módszerrel számított elektronsűrűség különbsége a hidrogén molekulában a hidrogénatomokat összekötő tengely mentén, rögzített 1,4 Bohr H-H atomtávolság mellett. A számításokhoz 6-311G(d,2pd) bázist használtam. A távolság Bohrban van megadva, a hidrogénatommag pozíciója 0,7 Bohr [XX, DFT97].



8.4. ábra. A B3P módszer változó A , B , C paraméterrel és a CISD módszerrel számított elektronsűrűség különbsége a hidrogén molekulában a hidrogénatomokat összekötő tengely mentén, rögzített 1,4 Bohr H-H atomtávolság mellett. A számításokhoz 6-311G(d,2pd) bázist használtam. A távolság Bohrban van megadva, a hidrogénatommag pozíciója 0,7 Bohr. Az A , B és C paraméterek értékét %-ban adom meg [XX, DFT97].

- Tanulmányoztam, hogy milyen hatással van a legegyszerűbb hidrogénabsztrakciós reakció ($H + H_2 \rightarrow H_3 \rightarrow H_2 + H$) számított energiagátjára az egzakt-cserélődés bevezetése az önkölcsönhatás szempontjából korigált (SIC) GGA-DFT funkcionálokba. Megállapítottam, hogy a egzakt-cserélődés és a SIC együttes bevezetése jelentősen javítja a számított energiagátat. Számításaimmal az eddigi legjobb DFT gátat kaptam, a korábbi 5-7 kcal/mol-os hibát sikerült 1,5 kcal/mol-ra csökkenteni (8.2. táblázat). Kimutattam, hogy az az irodalomban megtalálható feltételezés, amely szerint az egzakt-cserélődés bevezetése az önkölcsönhatási hiba csökkenését eredményezi igaz, de azt is kimutattam, hogy a Coulomb+cserélődési és a korrelációs rész önkölcsönhatási hibája külön-külön nőhet. Kimutattam, hogy a számított reakciógát hibájának fő forrása a Coulomb-cserélődési funkcionál önkölcsönhatási hibája, míg a korrelációs funkcionál önkölcsönhatási hibája kiesik (8.3. táblázat) [XXII].

8.2. táblázat. A H, a H₂ és a H₃ teljes energiája (Haretree) és a H + H₂ → H₃ reakció energia gátja (kcal/mol) önkölcsönhatási korrekció nélkül (KS) és önkölcsönhatási korrekcióval (KS+SIC) különböző módszerekkel számítva[XX].^a

Módszer	H		H ₂		H ₃		Klasszikus gátmagasság ^b	
	KS	KS+SIC	KS	KS+SIC	KS	KS+SIC	KS	KS+SIC
B-PW	-0.50416	-0.49939	-1.17673	-1.16334	-1.67335	-1.64000	4.73	14.26
B3PW	-0.50417	-0.49958	-1.17923	-1.16720	-1.67430	-1.64656	5.71	12.69
B-LYP	-0.49772	-0.49909	-1.16962	-1.16998	-1.66279	-1.64904	2.86	12.57
B3LYP	-0.49887	-0.49941	-1.17331	-1.17272	-1.66568	-1.65442	4.08	11.11
MP2	-0.49982		-1.16495		-1.64372		13.21	
CCSD(T)	-0.49982		-1.17253		-1.65652		9.91	
QMC ^c							9.613	
Kísérleti ^d							9.7	

^a A számításokhoz 6-311++G(d,3pd) bázist használtam. ^b A zéruspont korrekció -0.83 kcal/mol CCSD(T) módszerrel számítva. ^c QMC = kvantum Monte Carlo, a számítás hibája: ± 0.006 kcal/mol, 3. hivatkozás. ^d 4. hivatkozás.

8.3. táblázat. A H, H₂ és a H₃ D_{∞h} átmeneti állapot kötéstávolsága (Bohr), és az önkölcsönhatási energia komponensei (kcal/mol) különböző módszerekkel számítva. Valamennyi számításhoz 6-311G(d,3pd) bázist használtam.

	R _(H-H)	E _J	E _X	E _J +E _X	E _{Corr.}	E _{SIC}
B-PW + SIC						
H.		193.67	-192.61	1.07	-4.06	2.99
H ₂	1,380	416.24	-415.35	0.88	-9.14	8.26
H ₃ .	1.741	575.44	-583.03	-7.59	-13.25	20.83
B3PW + SIC						
H.		193.99	-190.91	3.09	-5.96	2.88
H ₂	1,380	416.44	-410.93	5.51	-12.95	7.45
H ₃ .	1,739	577.45	-575.96	1.49	-18.81	17.33
B-LYP + SIC						
H.				0.86	0.00	-0.86
H ₂	1,374	415.00	-414.61	0.38	0.00	-0.38
H ₃ .	1,735	574.79	-583.30	-8.51	0.00	8.51
B3LYP + SIC						
H.		193.27	-190.31	2.96	-2.62	-0.34
H ₂	1,375	415.56	-410.35	5.20	-5.45	0.24
H ₃ .	1,735	576.94	-576.02	0.92	-7.93	7.01

Irodalomjegyzék

- 1 J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, 23 (1981) 5048.
- 2 R. Van Leeuwen, and E. J. Baerends, Int. J. Quant. Chem., 52 (1994) 711.
- 3 D.L. Diedrich and J. Anderson, Science 258 (1992) 786.
- 4 W.R. Schultz and D.J. Leroy, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3869.