



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده فیزیک

تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی و بسته محاسباتی DFTB+

منیره مسجدی
مجتبی اعلائی

فهرست مطالب

۳	۱	روش تنگابست
۳	۱.۰.۱	روش تنگابست برای شبکه‌های ساده
۶	۲.۰.۱	توصیف روش تنگابست برای شبکه‌های پیچیده
۷	۳.۰.۱	دو مثال از روش تنگابست
۹	۲	تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی
۹	۴.۰.۲	رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی
۲۹	۵.۰.۲	رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده
۳۴	۳	آشنایی با بسته نرم‌افزاری DFTB+
۴۹	۴	برخی جزئیات رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی
۴۹	۱.۴	معادله سکولار در روش تنگابست
۵۲	۲.۴	انرژی کل کوهن-شم در رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی
۵۴	۳.۴	پتانسیل هارمونیک دافعه
۵۵	۴.۴	رابطه سکولار در تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی
۵۵	۱.۴.۴	رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی
۵۶	۲.۴.۴	رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار
۵۸	۳.۴.۴	رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده
۶۰	۵.۴	آنالیز بار مولیکن
۶۲	۶.۴	قانون Slater-Koster
۶۲	۱.۶.۴	تبدیل Slater-Koster
۶۳	۲.۶.۴	محاسبه انتگرال‌های Slater-Koster
۶۷		مراجع

فصل ۱

روش تنگابست

مدل تنگابست یک رهیافت برای محاسبه ساختار نواری سیستم‌های متناوب و غیرمتناوب با استفاده از برهم‌نهی تابع موج‌ها برای اتم‌های ایزوله در هر نقطه اتمی است. این روش توسط بلاخ^۱ [۹] در سال ۱۹۲۸ برای اوربیتال‌های اتمی پیشنهاد شد. در دو بخش زیر مدل تنگابست برای شبکه‌های ساده و پیچیده بیان می‌شود [۱۰]. برای مطالعه بیشتر می‌توانید به مرجع شماره ۳ مراجعه کنید.

۱.۰.۱ روش تنگابست برای شبکه‌های ساده

حالت‌های بلوری به صورت ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی بسط داده می‌شود. این روش توصیف مناسبی از حالت‌های اشغال شده در هر نوع بلوری (فلزات، نیمه رسانا و نارسانا) و حتی پایین‌ترین حالت‌های رسانش را بوجود می‌آورد. به منظور ساده‌سازی با یک بلور ساده که در هر سلول واحد آن یک اتم است شروع می‌کنیم. $\phi_i(r)$ یک اوربیتال اتمی با عدد کوانتومی i و انرژی E_i برای هر اتم جایگزیده در سلول واحد مرجع است و $\phi_i(r - t_m)$ اوربیتال مشابه برای اتم متناظر در سلول واحد t_m است. اوربیتال‌های پایه ϕ_i با یک جمع بلاخ ساخته می‌شود:

$$\Phi_i(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{t_m} e^{ik \cdot t_m} \phi_i(r - t_m), \quad (1.1)$$

واضح است که مقدار N تعداد سلول‌های واحد بلور است. تابع موج بلوری به صورت بسط جمع بلاخ روی بردارهای موج k نمایش داده شده است:

$$\psi(k, r) = \sum_i c_i(k) \Phi_i(k, r), \quad (2.1)$$

و ضرایب $c_i(k)$ بوسیله روش‌های وردشی استاندارد تعیین می‌شود. با استفاده از روابط بیان شده و اصل وردشی می‌توان ویژه مقادارها و ویژه تابع‌های بلوری را با استفاده از رابطه

1) Bloch

زیر محاسبه کرد:

$$||M_{ij}(k) - ES_{ij}(k)|| = 0, \quad (3.1)$$

اثبات این رابطه در فصل ۳ (برخی جزییات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) در بخش (۱.۳) آمده است. $M_{ij}(k)$ درایه‌های ماتریس هامیلتونی بلور ($H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$) در پایه ϕ_i ها، $S_{ij}(k)$ درایه‌های ماتریس هم‌پوشانی و i و j اندیس‌های مربوط به اوربیتال‌های اتمی ϕ_i است:

$$M_{ij}(k) = \langle \Phi_i(k, r) | H | \Phi_j(k, r) \rangle. \quad (4.1)$$

$$S_{ij}(k) = \langle \Phi_i(k, r) | \Phi_j(k, r) \rangle. \quad (5.1)$$

در توصیف نیمه تجربی تنگابست بلور، برخی فرض‌ها برای درایه‌های ماتریس هامیلتونی و درایه‌های ماتریس هم‌پوشانی در نظر گرفته می‌شود. با فرض جایگزیده بودن اوربیتال‌های اتمی، هم‌پوشانی بین تابع‌های شبه اتمی جایگزیده در اتم‌های متفاوت صرف‌نظر شده و $S_{ij}(k)$ به ماتریس واحد δ_{ij} تبدیل می‌شود. از این فرض می‌توان متعامد بودن اوربیتال‌های اتمی و در نهایت جمع‌های بلاخ را نتیجه گرفت. حال درایه‌های ماتریس هامیلتونی محاسبه می‌شود:

$$M_{ij}(k) = \frac{1}{N} \sum_{t_m t_n} e^{ik \cdot (t_n - t_m)} \langle \Phi_i(r - t_m) | H | \Phi_j(r - t_n) \rangle, \quad (6.1)$$

با توجه به اینکه بلور تقارن انتقالی دارد و t_m تمام مقادیر ممکن را انتخاب می‌کند جمع روی t_m ضریب $\frac{1}{N}$ را حذف کرده و رابطه بالا به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$M_{ij}(k) = \sum_{t_n} e^{ik \cdot t_n} \langle \phi_i(r) | H | \phi_j(r - t_n) \rangle. \quad (7.1)$$

در تخمین نیمه تجربی، پتانسیل بلوری به صورت جمع پتانسیل‌های شبه اتمی متقارن کروی جایگزیده در مکان اتم‌ها در نظر گرفته می‌شود و هامیلتونی بلوری به صورت زیر تخمین زده می‌شود:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{t_n} V_\alpha(r - t_n). \quad (8.1)$$

و درایه‌های ماتریس هامیلتونی به شکل زیر بازنویسی می‌شود:

$$M_{ij}(k) = \sum_{t_n} e^{ik \cdot t_n} \int \phi_i^*(r) \left[\frac{p^2}{2m} + V_\alpha(r) + V'(r) \right] \phi_j(r - t_n) d^3r, \quad (9.1)$$

d^3r المان حجم، $V'(r)$ جمع پتانسیل های اتمی روی تمام اتم ها به جز اتم α و اوربیتال های اتمی ϕ_i ویژه مقدار هامیلتونی اتم با انرژی E_i است. با فرض متعامد بودن اوربیتال های اتمی جاگزیده نتیجه می شود:

$$M_{ij}(k) = E_i \delta_{ij} + \sum_{t_n} e^{ik \cdot t_n} \int \phi_i^*(r) V'(r) \phi_j(r - t_n) d^3r. \quad (10.1)$$

برای حالت $t_n = 0$ جمله دوم رابطه بالا را انتگرال میدان بلوری^۲ می نامند:

$$I_{ij} = \int \phi_i^*(r) V'(r) \phi_j(r) d^3r. \quad (11.1)$$

میدان بلوری به معنی غیریکنواختی پتانسیل به علت حضور پتانسیل اتم های مجاور روی اتم مورد بررسی است. اگر پتانسیل اتم های مجاور روی اتم مورد بررسی یکنواخت باشد این مقدار ثابت است:

$$I_{ij} = A \delta_{ij}. \quad (12.1)$$

در رابطه (۳. ۱۰) دوباره اوربیتال های اتمی جایگزیده را در نظر گرفته و جمع روی t_n برای نزدیکترین همسایه ها یعنی همسایه های اول بکار برده می شود که تقریب دو مرکزی^۳ نامیده می شود. از عبارت های سه مرکزی به علت اینکه اثر پتانسیل سایر مغزه ها روی اوربیتال j کم است در نتیجه اوربیتال های j و i بر هم عمودند، صرف نظر می شود. برای عبارت های بالاتر از سه مرکزی هم به همین صورت است، همچنین هزینه محاسباتی برای تقریب های سه مرکزی و بالاتر هم زیاد است. اثر میدان بلوری نیز در E_i قرار داده می شود. بنابر تقریب های در نظر گرفته شده درایه های ماتریس هامیلتونی به شکل زیر تبدیل می شود:

$$M_{ij}(k) = E_i \delta_{ij} + \sum_{t_I} e^{ik \cdot t_I} \int \phi_i^*(r) V_\alpha(r - t_I) \phi_j(r - t_I) d^3r, \quad (13.1)$$

t_I جمع روی اولین همسایه است. جمله دوم رابطه بالا با تقریب دو مرکزی را انتگرال پرش^۴ می نامند. برای محاسبه انتگرال پرش از تقریب اسلیتر-کاستر^۵ استفاده می شود. این تقریب در سال ۱۹۵۴ توسط اسلیتر-کاستر^۶ پیشنهاد شد [۱۱] که در آن برای قسمت های شعاعی تابع های پایه، تابع شبه اسلیتر و برای قسمت زاویه ای تابع های پایه، s ، p و d بکار برده می شود. انتگرال پرش برای اوربیتال های s و p به صورت زیر است:

$$\int \phi_s^* V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = V(ss\sigma), \quad (14.1)$$

2) Crystal field integral

3) Two-center approximation

4) Hopping integral

5) Slater-Koster approximation

6) Slater-Koster

$$\int \phi_s^* V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = l_x V(sp\sigma), \quad (۱۵.۱)$$

$$\int \phi_x^* V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = l_x^* V(pp\sigma) + (1 - l_x^*) V(pp\pi), \quad (۱۶.۱)$$

$$\int \phi_x^* V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = l_x l_y [V(pp\sigma) - V(pp\pi)], \quad (۱۷.۱)$$

$$\int \phi_x^* V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = l_x l_z [V(pp\sigma) - V(pp\pi)], \quad (۱۸.۱)$$

ϕ_i و $\psi_j(r-R)$ اوربیتال‌های اتمی نوع s ، p_x ، p_y و p_z ، فاصله بین دو مرکز اتم R و l_x برابر با کسینوس زاویه با محور x است (برای l_y و l_z به همین صورت است).

۲۰۰.۱ توصیف روش تنگابست برای شبکه‌های پیچیده

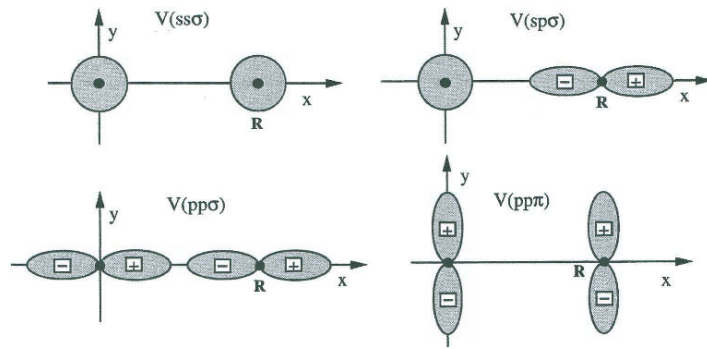
برای شبکه‌های پیچیده، پایه‌های اتمی در مکان‌های $d_1, d_2, \dots, d_{\nu b}$ در سلول واحد در نظر گرفته می‌شود. $\phi_{\mu i}(r - d_\mu)$ اوربیتال اتمی با عدد کوانتومی i و انرژی $E_{\mu i}$ برای هر اتمی در مکان d_μ است. برای اتم‌های به جز اتم مرجع اوربیتال اتمی بصورت $\phi_{\mu i}(r - d_\mu - t_m)$ و جمع بلاخ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Phi_{\mu i}(k, r) = \frac{1}{N} \sum_{t_m} e_{ik.t_m} \phi_{\mu i}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{t}_m). \quad (۱۹.۱)$$

تابع موج بلوری از بسط جمع‌های بلاخ بدست می‌آید. برای تخمین‌های نیمه تجربی، هامیلتونی بلوری به شکل زیر تقریب زده می‌شود:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{t_n d_\nu} V_{\alpha\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{t}_n), \quad (۲۰.۱)$$

$V_{\alpha\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{t}_n)$ پتانسیل شبه اتمی متقارن کروی برای اتم جایگزیده در مکان d_ν سلول واحد است. درایه‌های ماتریس هامیلتونی بین جمع‌های بلاخ مانند بخش قبل بدست می‌آید. در شکل ۱.۱ انتگرال‌های پرش (دو مرکزی) مربوط به اوربیتال‌های s و p نمایش داده شده است.



شکل ۱.۱: نشان‌دهنده انتگرال‌های پرش (دو مرکزی) مربوط به اوربیتال‌های s و p می‌باشد. یک مرکز اوربیتال در مبدأ مختصات و مرکز اوربیتال دیگر R در جهت x قرار دارد. برگرفته از مرجع [۹].

۳.۰.۱ دو مثال از روش تنگابست

۱. ساختار نواری یک سیستم با اوربیتال‌های s مانند در یک شبکه fcc:
در این مثال فرض می‌کنیم هر مکان در شبکه fcc دارای یک اتم با یک الکترون با اوربیتال s مانند می‌باشد. در این صورت:

$$\| M_{ij}(k) - ES_{ij}(k) \| = 0. \quad (21.1)$$

$$M = \langle \Phi_s(k, r) | H | \Phi_s(k, r) \rangle. \quad (22.1)$$

$$s = 1. \quad (23.1)$$

در نتیجه:

$$\begin{aligned} E(k) &= \langle \Phi_s(k, r) | H | \Phi_s(k, r) \rangle \\ &= E_s + \sum_{t_I} e^{ikt_I} \int \phi_s^*(r) V_a(r - t_I) \phi_s(r_{t_I}) dr, \end{aligned} \quad (24.1)$$

E_s ویژه مقدار اتم s به اضافه اثر میدان بلوری است و $V_a(r)$ پتانسیل اتم مانند است. برای شبکه fcc، ۱۲ همسایه اول داریم که با بردارهای $\frac{a}{4}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ ، $\frac{a}{4}(\pm 1, 0, \pm 1)$ و $\frac{a}{4}(\pm 1, \pm 1, 0)$ می‌توان آن‌ها را

نشان داد. انتگرال پرش (انتگرال دو مرکزی) را با $V(ss\sigma)$ نمایش می‌دهیم. سرانجام به‌چنین جمله‌ای خواهیم رسید:

$$E(k) = E_s + V(ss\sigma) \sum_{t_I} e^{ikt_I}, \quad (25.1)$$

که قسمت e^{ikt_I} را با $F(k)$ نمایش می‌دهیم و به‌صورت زیر خواهد بود:

$$\begin{aligned} F(k) &= \sum_{t_I} e^{ikt_I} \\ &= 4 \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right). \end{aligned} \quad (26.1)$$

پس

$$E(k) = E_s + V(ss\sigma)F(k). \quad (27.1)$$

۲. ساختار نواری یک سیستم با اوربیتال‌های p مانند در شبکه fcc:

اگر یک شبکه fcc با اتم‌هایی در نظر بگیریم که لایه ظرفیت آن‌ها دارای اوربیتال‌های p مانند هستند، در این صورت جمع بلوخ به‌صورت زیر خواهیم داشت:

$$\Phi_i(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{t_m} e^{ik \cdot t_m} \phi_i(r - t_m) \quad .(i = x, y, z) \quad (28.1)$$

بنابراین عناصر M_{ij} به‌صورت زیر خواهند شد:

$$\begin{aligned} M_{xx}(k) &= E_p + 4 \cos \frac{k_x a}{2} \left(\cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \right) [V(pp\sigma) + V(pp\pi)] \\ &+ 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} V(pp\pi). \end{aligned} \quad (29.1)$$

$$M_{xy}(k) = -4 \sin \frac{k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} [V(pp\sigma) - V(pp\pi)]. \quad (30.1)$$

در نهایت معادله ویژه‌مقداری به‌صورت حل دترمینان زیر درخواهد آمد:

$$\begin{vmatrix} M_{xx}(k) - E & M_{xy}(k) & M_{xz}(k) \\ M_{xy}^*(k) & M_{yy}(k) - E & M_{yz}(k) \\ M_{xz}^*(k) & M_{yz}^*(k) & M_{zz}(k) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (31.1)$$

فصل ۲

تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی

رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی یک رهیافت تقریبی در مدل تنگابست است که برپایه نظریه تابعی چگالی بنا نهاده شده است و توسط گوهارد شیفر^۱ و همکارانش [۵] پیشنهاد شده است. با استفاده از این رهیافت ساختار الکترونی سیستم‌ها قابل محاسبه و بررسی است. رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی به دو رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی^۲ و رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده^۳ دسته بندی می‌شود.

۴.۰.۲ رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی

در رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی، مغناطش صفر در نظر گرفته می‌شود به عبارتی چگالی الکترونی برای حالت‌های اسپین بالا و حالت‌های اسپین پایین یکسان است، در نتیجه در این معادلات اسپین وارد نمی‌شود. انرژی کل کوهن-شم در نظریه تابعی چگالی با چگالی الکترونی $n(r)$ به صورت زیر است [۸]:

$$E_{tot}^{DFT} = \sum_i^{occ} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(r') d^3r'}{|r-r'|} \right| \psi_i \right\rangle + E_{xc}[n] + \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (1.2)$$

ψ_i ویژه حالت i ام سیستم اصلی یا اوربیتال i ام کوهن-شم با ویژه مقدار ε_i ، α و β شمارنده اتم، N تعداد اتم‌های سیستم و n_i عدد اشغال اوربیتال‌های کوهن-شم یا ویژه حالت ψ_i است. عدد اشغال معمولاً به صورت تابع فرمی (با فاکتور ۲ برای اسپین، چرا که هر حالت توسط دو الکترون با اسپین بالا و پایین اشغال می‌شود) تعریف می‌شود:

$$n_i = n(\varepsilon_i) = 2[\exp(\varepsilon_i - \mu)/k_B T + 1]^{-1}, \quad (2.2)$$

1) Gotthard Seifert

2) Spin-unpolarized density-functional tight-binding

3) Spin-polarized density-functional tight-binding

μ پتانسیل شیمیایی به گونه ای انتخاب می شود که تعداد الکترون ها برابر با $\sum_i n_i$ باشد و جمله آخر یعنی:

$$E_{nucl} = \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}, \quad (3.2)$$

همان انرژی برهم کنش یون-یون^۴ است که با E_{nucl} نشان داده می شود. مطالبی که تا به حال بیان شده مربوط به نظریه تابعی چگالی است. در ادامه تقریب های زیر در نظر گرفته شده و رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی معرفی می شود. چگالی کل الکترونی $n(r)$ را می توان به صورت ترکیب خطی چگالی مرجع یا چگالی اولیه $n_*(r)$ و تغییر چگالی δn در نظر گرفت:

$$n(r) = n_*(r) + \delta n, \quad (4.2)$$

$n_*(r)$ برهم نهی چگالی اتم های آزاد در سیستم است و انتقال بار پیوندها را نشان نمی دهد همچنین انرژی را کمینه نمی کند، $n(r)$ انرژی را کمینه می کند و δn که انتقال بار را نشان می دهد کوچک می باشد. همچنین به دلیل این که در روش تنگابست اتم ها ایزوله در نظر گرفته می شود می توان چگالی و تغییرات آن را به صورت زیر بیان کرد که نشان دهنده این است که چگالی بار محدود به همان اتم می شود و با افزایش فاصله از اتم مورد نظر چگالی بار به سرعت صفر می شود:

$$n_*(r) = \sum_{\alpha} n_{*}^{\alpha}(r), \quad (5.2)$$

$$\delta n = \sum_{\alpha} \delta n^{\alpha}, \quad (6.2)$$

α شمارنده اتم است.

به منظور خلاصه سازی $n(r)$ ، $n_*(r)$ ، $n(r')$ ، $n_*(r')$ ، به ترتیب با n ، n' ، n' جایگزین می شود. انرژی کل کوهن-شم در نظریه تابعی چگالی را حول چگالی مرجع یا چگالی ورودی n_* تا مرتبه سوم تغییرات چگالی δn بسط داده و انرژی تبدیل به رابطه ۳۷.۱ می شود:

4) Ion-ion interaction

$$\begin{aligned}
E_{tot}[n] = & \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \int \frac{n' d^3 r'}{|r-r'|} + V_{xc}[n.] | \psi \rangle \\
& + E_{xc}[n.] - \frac{1}{2} \int \frac{n \cdot n'}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' - \int n \cdot V_{xc}[n.] d^3 r + E_{nucl} \\
& + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n.} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r' \\
& + \frac{1}{6} \iiint \frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta n \delta n' \delta n''} |_{n.} \delta n \delta n' \delta n'' d^3 r d^3 r' d^3 r''.
\end{aligned} \tag{۷.۲}$$

اثبات این رابطه در فصل سوم (برخی جزئیات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) در بخش (۲.۳) آمده است. در رابطه (۳۷.۱) طبق نظریه تابعی چگالی می توان تعاریف زیر را در نظر گرفت:

$$\hat{H}.[n.] = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}[n.], \tag{۸.۲}$$

که $H.[n.]$ هامیلتونی-کوهن-شم و $V_{eff}[n.]$ پتانسیل موثر کوهن-شم^۵ است.

$$V_{eff}[n.] = V_{ext} + \int \frac{n' d^3 r'}{|r-r'|} + V_{xc}[n.]. \tag{۹.۲}$$

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \tag{۱۰.۲}$$

جمله مرتبه دوم بسط انرژی، برهم کنش کلونی نامیده شده است اما شامل توزیع تبادلی-همبستگی نیز می شود:

$$E_{coul}[n] = \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n.} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r', \tag{۱۱.۲}$$

که اختلاف انرژی کلونی-تبادلی-همبستگی سیستم ایزوله و واقعی است. جمله داخل انتگرال یعنی

$$\Gamma[r, r', n.] = \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n.}, \tag{۱۲.۲}$$

5) Effective Kohn-Sham potential

را مغزه کلونی-تبادلی-همبستگی^۶ می نامند.
و انرژی ساختار نواری^۷ نیز به صورت زیر است که انرژی کل مربوط به اتم‌های ایزوله را نشان می‌دهد:

$$E_{BS}[n] = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \psi_i \rangle. \quad (13.2)$$

با توجه به انرژی کل بدست آمده رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی به سه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیر خودسازگار بار^۸، تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار^۹ و تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم^{۱۰} تقسیم‌بندی می‌شود.

الف. روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیر خودسازگار بار (Non-SCC)

در این روش فقط بسط مرتبه صفر تغییرات چگالی δn برای انرژی تبادلی-همبستگی حول چگالی مرجع n بکار برده می‌شود. با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی، انتقال بار بین اتم‌ها در سیستم وجود دارد که باعث تغییر شکل چگالی اتم‌های آزاد می‌شود و این تغییر شکل توسط جمله اول انرژی کل توصیف می‌شود [۱۲]. در این روش از انتقال بار بین اتم‌ها در سیستم صرف‌نظر شده است:

$$E_{tot}[n] = \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \int \frac{n' d^3 r'}{|r - r'|} + V_{xc}[n \cdot] | \psi_i \rangle + E_{xc}[n \cdot] - \frac{1}{2} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3 r d^3 r' - \int n \cdot V_{xc}[n \cdot] d^3 r + E_{nucl}. \quad (14.2)$$

حال برای محاسبه انرژی کل با استفاده از روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیر خودسازگار بار تقریب‌های زیر در نظر گرفته می‌شود:

۱. اوربیتال‌های کوهن-شم ψ_i را به صورت ترکیب خطی مجموعه پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده φ_μ بسط داده می‌شود که توسط Bergert و Eschrig در سال ۱۹۷۸ پیشنهاد شده است [۱۳].

$$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \varphi_\mu(r - R_\alpha). \quad (15.2)$$

انتخاب مجموعه پایه آزاد است ولی در جامدات، مولکول‌ها یا خوشه‌ها بین اتم‌های همسایه برهم‌کنش وجود دارد در نتیجه مجموعه پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده را جایگزین پایه‌های اوربیتال‌های اتمی که جایگزیده نیستند می‌شود. تابع موج‌های اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده در محدوده اتم مربوطه جایگزیده‌اند و موقعی که از اتم دور می‌شود تابع موج‌های اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده به سرعت به صفر میل می‌کند.

6) Coulomb-exchange-correlation kernel

7) Bandstructure energy

8) Non-self-consistent Density-functional tight-binding

9) Self-consistent-charge density-functional tight-binding

10) Density-functional tight-binding 3

منظور از کمینه بودن مجموعه پایه‌های اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده این است که برای هر حالت تکرانه زاویه‌ای فقط یک تابع شعاعی در نظر گرفته می‌شود، یکی برای حالت‌های s ، سه تا برای حالت‌های p ، پنج تا برای حالت‌های d . پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده بصورت ضرب عبارت‌های اوربیتال‌های نوع اسلیر^{۱۱} و هارمونیک‌های کروی حقیقی^{۱۲} بیان می‌شوند [۵]:

$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{\xi i} a_{\xi i} r^{l+i} e^{-\xi r} Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = R_l(r) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right), \quad (16.2)$$

همانطور که تست‌های متفاوت نشان داده است، پنج مقدار متفاوت برای ξ و $i = 0, 1, 2, 3$ یک مجموعه پایه بادقت بالا برای تمام عناصر تا ردیف سوم را تشکیل می‌دهند. با در نظر گرفتن فرض بالا اگر پتانسیل هارمونیک دافعه $\left(\frac{r}{r_0}\right)^N$ به هامیلتونی کوهن-شم اضافه شود می‌توان پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده φ_{μ} را بدست آورد. پارامتر N تاثیر کمی روی نتیجه‌ها دارد در نتیجه $N = 2$ برای تمام اتم‌ها انتخاب می‌شود و رابطه زیر نتیجه می‌شود:

$$[T + V_{eff}[n] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^2] \varphi_{\mu} = \varepsilon_{\mu} \varphi_{\mu}, \quad (17.2)$$

r_0 برابر با $1/85$ برابر شعاع کووالانسی اتم است. پتانسیل هارمونیک دافعه باعث می‌شود که مجموعه پایه‌های جایگزیده‌تری برای فضا بدست آید. پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده فقط یکبار بوسیله نظریه تابعی چگالی برای یک پتانسیل دافعه هارمونیک معلوم بدست می‌آید سپس برای محاسبه درایه‌های ماتریس هامیلتونی استفاده می‌شود. اوربیتال‌های پایه قراردادی برای هر عنصر در نظر گرفته می‌شود به این معنی که اولین بار اوربیتال‌های پایه بهینه شده بوسیله نظریه تابعی چگالی محاسبه می‌شود. ۲. تقریب مغزه‌های یخزده^{۱۳} بکاربرده می‌شود. در این تقریب بدلیل این که الکترون‌های مغزه، اطراف مغزه جایگزیده‌اند و اثرات مغزه‌های دیگر بر این الکترون‌ها به صورت یک اختلال ضعیف است و در پیوند نقش کمی دارند بنابراین می‌توان از الکترون‌های مغزه صرف نظر کرد یا محاسبات را فقط برای الکترون‌های ظرفیت انجام داد [۱۴]. اوربیتال‌های والانس باید بر اوربیتال‌های مغزه تمام اتم‌ها عمود باشد که باتوجه به رابطه زیر بدست می‌آید [۱۵]:

$$|\varphi_{\mu}\rangle = |\varphi_{\mu}\rangle - \sum_{k \neq j} \sum_c |\varphi_c^k\rangle \langle \varphi_c^k | \varphi_{\mu}\rangle, \quad (18.2)$$

j و k شمارنده اتم و c اندیس مربوط به اوربیتال‌های الکترون‌های مغزه است.

۳. $H_{\nu\mu}$ درایه‌های ماتریس هامیلتونی^{۱۴} بین پایه‌های اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده است. برای محاسبه درایه‌های ماتریس هامیلتونی تقریب دو مرکزی در نظر گرفته می‌شود و از تقریب‌های سه مرکزی و بالاتر صرف نظر

11) Slater-type orbitals

12) Real spherical harmonic

13) The frozen core approximation

14) Hamiltonian matrix

می‌شود. در این حالت فقط نزدیکترین همسایه‌ها مشابه با مدل تنگابست در نظر گرفته می‌شود [۱۵].

$$H_{\nu\mu} = \begin{cases} \varepsilon_{\mu} & \text{if } \mu = \nu \\ < \varphi_{\nu}^{\alpha} | T + V_{eff} [n_{\alpha}^{\alpha} + n_{\alpha}^{\beta}] \varphi_{\mu}^{\beta} > & \text{if } \mu \in \beta, \nu \in \alpha, \alpha \neq \beta \\ \cdot & \text{otherwise} \end{cases} \quad (19.2)$$

ε_{μ} ویژه‌مقادیر کوهن-شم است و مربوط به پایه‌های شبه اتمی بهینه شده نمی‌باشند. همچنین α و β اندیس‌های مربوط به اتم‌ها هستند. اگر انتگرال‌های سه مرکزی در نظر گرفته شود اثر پتانسیل سایر مغزه‌ها روی اتم α و β بسیار کم است و می‌توان از این انتگرال‌ها صرف نظر کرد. برای انتگرال‌های بالاتر از سه مرکزی هم به همین صورت است. درایه‌های ماتریس هامیلتونی $H_{\nu\mu}$ به عنوان پارامترهای اساسی در فرمول‌بندی تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی هستند و برخلاف روش تنگابست که این درایه‌ها از پارامترهای تجربی بدست می‌آیند در این روش درایه‌ها از روش ابتدا به ساکن نظریه تابعی چگالی به صورت عددی بدست می‌آیند. بدلیل اینکه چگالی مرجع یا ورودی بسیار نزدیک به چگالی حالت پایه است برای بدست آوردن این درایه‌ها از حل غیر خودسازگار معادلات کوهن-شم استفاده می‌شود.

درایه‌های ماتریس هم‌پوشانی^{۱۵} از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S_{\nu\mu} = \int \varphi_{\nu}^{*}(r) \varphi_{\mu}(r) d^3r. \quad (20.2)$$

انتگرال نسبت به φ_{ν} در R_{α} و φ_{μ} در R_{β} می‌تواند به صورت φ_{ν} در مرکز و φ_{μ} در $R_{\alpha\beta} = |R_{\alpha} - R_{\beta}|$ محاسبه شود که بستگی انتگرال هم‌پوشانی به فاصله بین اتمی $R_{\alpha\beta}$ را نتیجه می‌دهد. درایه‌های ماتریس هامیلتونی و ماتریس هم‌پوشانی با استفاده از قانون Slater-Koster^{۱۶} برای فاصله‌های متفاوت بین اتمی جدول‌بندی شده‌اند که منجر به کاهش زمان محاسبات می‌شود. برای مطالعه بیشتر در مورد قانون Slater-Koster به فصل سوم (برخی جزئیات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) بخش ۶.۳ مراجعه شود.

غیر متعامد بودن در رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی از ماتریس هم‌پوشانی نتیجه می‌شود، اگر برای اوربیتال‌های پایه هم‌پوشانی وجود نداشته باشد ماتریس هم‌پوشانی و در نهایت ماتریس هامیلتونی قطری خواهند بود که سیستم‌های غیر برهم‌کنشی را نتیجه می‌دهد. مدل تنگابست اغلب غیر متعامد در نظر گرفته می‌شود.

۴. طبق تقریب مغزه‌های یخ‌زده می‌توان الکترون‌های ظرفیت و مغزه را در رابطه انرژی کل به صورت جداگانه

15) Overlap matrix

16) Slater-Koster role

در نظر گرفت:

$$\begin{aligned}
 E_{tot}[n] &= \sum_i^{valence\ orbital} n_i \langle \psi_i | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \psi_i \rangle \\
 &+ \sum_i^{core\ orbital} n_i \langle \psi_i | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \psi_i \rangle \\
 &+ E_{xc}[n \cdot] - \frac{1}{4} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int n \cdot V_{xc}[n \cdot] d^3r + E_{nucl}.
 \end{aligned} \tag{۲۱.۲}$$

جملات مربوط به برهم کنش های دافعه الکترون- الکترون و یون- یون و انرژی اوربیتال های مغزه را بصورت انرژی پتانسیل دافعه کوتاه برد^{۱۷}، E_{rep} ، تعریف می کنیم:

$$\begin{aligned}
 E_{rep} &= \sum_i^{core\ orbital} n_i \langle \psi_i | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \psi_i \rangle + E_{xc}[n \cdot] \\
 &- \frac{1}{4} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int n \cdot V_{xc}[n \cdot] d^3r + E_{nucl}.
 \end{aligned} \tag{۲۲.۲}$$

بدلیل ایزوله بودن اتم ها در مدل تنگابست می توان روابط زیر را در نظر گرفت:

$$n \cdot = \sum_{\alpha}^N n_{\alpha}^{\alpha}. \tag{۲۳.۲}$$

$$V_{eff}[n \cdot] = \sum_{\beta}^N V_{eff}^{\beta}[n \cdot]. \tag{۲۴.۲}$$

و جملات رابطه مربوط به E_{rep} به صورت زیر بازنویسی می شود:

$$\frac{1}{4} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta}^N \int \frac{n_{\alpha}^{\alpha} n_{\beta}^{\beta}}{|r - r'|} d^3r d^3r'. \tag{۲۵.۲}$$

$$\frac{1}{4} \int n \cdot V_{xc}[n \cdot] d^3r = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta}^N \int n_{\alpha}^{\alpha} V_{xc}^{\beta}[n \cdot] d^3r. \tag{۲۶.۲}$$

17) Short-range repulsive potential energy

$$E_{nucl} = \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}, \quad (27.2)$$

$$\begin{aligned} E_{xc}[n.] - \frac{1}{4} \int n. V_{xc}[n.] d^3r &= \frac{1}{4} \int n. V_{xc}[n.] d^3r - \iint n. n'. \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n.} d^3r d^3r' \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\alpha \beta}^N \int n. V_{xc}^{\beta}[n.] d^3r - \sum_{\alpha \beta}^N \iint n. n'. \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n.} d^3r d^3r'. \end{aligned} \quad (28.2)$$

طبق تقریب مغزه‌های یخزده، Z_{α} را برابر تعداد الکترون‌های والانس اتم α در نظر گرفته می‌شود. بنابراین طبق نتایج بالا می‌توان E_{rep} را برحسب توابعی، که با U_{α} و U نمایش می‌دهیم، بصورت زیر نوشت:

$$E_{rep} = \sum_{\alpha} U_{\alpha}^{rep}[n.{}^{\alpha}] + \sum_{\alpha \neq \beta} U[n.{}^{\alpha}, n.{}^{\beta}, R_{\alpha \neq \beta}], \quad (29.2)$$

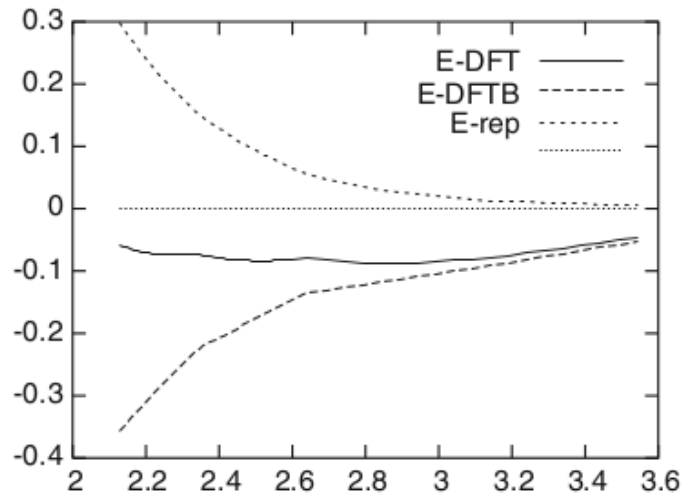
عبارت E_{rep} شامل توزیع‌های تک‌مرکزی و توزیع‌های کوتاه‌برد مربوط به جفت اتم‌ها (توزیع‌های دو مرکزی) می‌شود اما جملات مربوط به توزیع‌های تک‌مرکزی بدلیل اینکه فقط به $n.$ بستگی دارد و انرژی کل را بوسیله یک ثابت جابه‌جا می‌کند [۸] در محاسبات صرف نظر می‌شود، بنابراین:

$$E_{rep} = \sum_{\alpha \neq \beta} U[R_{\alpha \neq \beta}]. \quad (30.2)$$

$n.{}^{\alpha}$ و $n.{}^{\beta}$ ثابت هستند در نتیجه می‌توان گفت U فقط به $R_{\alpha \beta}$ بستگی دارد و پتانسیل جفت شده^{۱۸} نامیده می‌شود. همچنین در برخی از مقالات از عبارت $\sum_i^{core} n_i < \psi_i | \hat{H}.[n.] | \psi >$ صرف نظر می‌شود [۱۶]. در عمل انرژی پتانسیل دافعه کوتاه برد E_{rep} برای یک پیوند مشخص از بدست آوردن تفاوت انرژی نظریه تابعی چگالی و انرژی قسمت الکترونی تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی در طول پیوندهای متفاوت برای مولکول‌های مرجع بدست می‌آید. به طور مثال برای پیوند $c-c$ مولکولهای مرجع $HccH$ و H_2ccH_2 ، H_3ccH_3 در نظر گرفته می‌شود و برای طول پیوندهای متفاوت نمودار انرژی‌های نظریه تابعی چگالی و انرژی قسمت الکترونی تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی برحسب طول پیوند رسم می‌شود، که اختلاف این دو انرژی برابر با انرژی پتانسیل دافعه کوتاه برد E_{rep} است که در شکل ۲.۱ نشان داده شده است [۱۶، ۱۷].

برای برهم کنش‌های بلندبرد نمی‌توان انرژی پتانسیل دافعه تعریف کرد زیرا در حالت‌های بلندبرد برهم‌کنش الکترون-یون بوسیله تقریب بار نقطه‌ای تقریب زده می‌شود.

$$V_{ext} = \int \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} n.{}^{\beta} d^3r \approx \frac{Z_{\alpha} Q_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} \quad \alpha \neq \beta, \quad (31.2)$$



شکل ۱.۲: انرژی پتانسیل دافعه کوتاه برد مربوط به پیوند $C-C$ و مولکول‌های مرجع H_2CCH_2 ، H_3CCH_2 و $HCCH$ (محور y انرژی برحسب واحدهای اتمی و محور x فاصله برحسب آنگستروم) برگرفته از مرجع [۱۷].

که

$$Q_\beta = \int n_\beta d^3r. Q_\beta \rightarrow Z_\beta.$$

و می‌توان نتیجه گرفت که عبارت‌های انرژی مربوط به برهم‌کنش‌های الکترون-یون و یون-یون-یون همدیگر را حذف می‌کنند. همچنین فرض می‌شود:

$$\int n_\alpha V_{xc}^\beta d^3r = 0 \quad \text{for} \quad \alpha \neq \beta, \quad (32.2)$$

$$\iint n_\alpha n_\beta \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n_\alpha} d^3r d^3r' = 0 \quad \text{for} \quad \alpha \neq \beta, \quad (33.2)$$

زیرا چگالی n_β و پتانسیل اتمی V_{xc}^β به صورت نمایی با افزایش فاصله از مغزه‌ها به صفر میل می‌کنند [۱۵]. در نهایت انرژی برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرخودسازگار بار به صورت زیر نتیجه می‌شود:

$$E_{tot}^{DFTB} = \sum_i^{valence} \sum_{\mu\nu} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu\mu} + E_{rep}. \quad (34.2)$$

همچنین نیرو برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرخودسازگار بار بوسیله مشتق انرژی کل نسبت به مختصات مغزه‌ها (پارامتر) بدست می‌آید:

$$\vec{F}_\alpha = - \sum_i^{valence\ orbital} n_i \sum_{\mu\nu} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \left(\frac{\partial H_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_\alpha} - \varepsilon_i \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right) - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_\alpha}. \quad (35.2)$$

نیرو برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و بهینه‌سازی هندسه استفاده می‌شود. بدلیل اینکه درایه‌های ماتریس هامیلتونی $H_{\nu\mu}$ و ماتریس هم‌پوشانی $S_{\nu\mu}$ جدول‌بندی شده‌اند، مشتق درایه‌های ماتریس هامیلتونی و ماتریس هم‌پوشانی نسبت به مختصات مغزه‌ها (پارامتر) به راحتی قابل محاسبه است.

انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد فقط در انرژی کل و نیرو ظاهر می‌شود در نتیجه فقط برای بهینه‌سازی هندسه موردنیاز است اما برای محاسبه ویژگی‌های اپتیکی که فقط بستگی به اوربیتالهای کوهن-شم و انرژی دارند بکاربرده نمی‌شوند [۷].

اگر از رابطه انرژی کل تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی نسبت به $c_{i\nu}^*$ وردش گرفته شود رابطه سکولار زیر بدست می‌آید که ε_i برابر با انرژی i امین ویژه حالت است.

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad (36.2)$$

و μ, ν اندیس‌های مربوط به اوربیتال‌های اتمی و $S_{\nu\mu}$ درایه‌های ماتریس هم‌پوشانی است.

$$S_{\nu\mu} = \langle \varphi_\nu | \varphi_\mu \rangle. \quad (37.2)$$

رابطه سکولار (معادل معادله کوهن-شم در تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) بالا احتیاج به حل خودسازگار ندارد و با حل آن ε_i ، انرژی i امین ویژه حالت یا i امین انرژی ساختار نواری و با ضرایب $c_{i\mu}$ ، i امین ویژه بردار بدست می‌آید. اثبات رابطه سکولار در فصل سوم (برخی جزئیات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) زیربخش ۱.۴.۳ بیان شده است.

ب. روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار (SCC)

در این روش بسط تا مرتبه دوم تغییرات چگالی δn برای انرژی تبادلی-همبستگی حول چگالی مرجع یا چگالی ورودی n_0 (انتقال بار بین اتم‌های متفاوت) در نظر گرفته می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان به دقت روش نظریه تابعی چگالی رسید منتها با زمان محاسباتی بسیار کمتر [۱۸]. انتقال بار بین اتم‌ها در مولکول به علت

اختلاف الکترونگاتیوی بین اتم‌ها است و این انتقال بار تا زمانی که الکترونگاتیوی به تعادل نرسد ادامه می‌یابد.

$$E_{tot}[n] = \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | \hat{H} \cdot [n.] | \psi_i \rangle + E_{xc}[n.] - \frac{1}{4} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int n \cdot V_{xc}[n.] d^3r + E_{nucl} + \frac{1}{4} \iint \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n.} \right) \delta n \delta n' d^3r d^3r'. \quad (38.2)$$

حال برای محاسبه انرژی کل با استفاده از تقریب تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی تقریب‌های زیر در نظر گرفته می‌شود:

۱. برای این روش هم مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی، اوربیتال‌های کوهن-شم ψ_i را به صورت ترکیب خطی مجموعه پایه‌های مینیم اوربیتال‌های شبه اتمی بهینه شده φ_μ بسط داده می‌شود:

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \varphi_\mu(r - R_\alpha). \quad (39.2)$$

با اضافه کردن $(\frac{r}{r_c})^2$ به هامیلتونی کوهن-شم میتوان پایه‌های مینیم اوربیتال‌های شبه اتمی بهینه شده را بدست آورد.

$$[T + V_{eff}[n] + (\frac{r}{r_c})^2] \varphi_\mu = \varepsilon_\mu \varphi_\mu. \quad (40.2)$$

r_c برابر با ۱/۸۵ شعاع کووالانسی است.

۲. تقریب مغزه‌های یخزده بکار برده می‌شود که مشابه با روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی است. با استفاده از این تقریب الکترون‌های مغزه و ظرفیت جداگانه بررسی شده که شبیه محاسبات شبه پتانسیلی است.

۳. مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی باید از تقریب‌های سه مرکزی و بالاتر برای $H_{\nu\mu}$ صرف نظر کرد.

۴. مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی، با توجه به تقریب مغزه‌های یخزده، جملات مربوط به برهمکنش‌های الکترون-الکترون و یون-یون و انرژی اوربیتال‌های مغزه را به صورت انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد E_{rep} تعریف می‌کنیم، که شامل تمام اثرات الکترون‌های مغزه می‌شود:

$$E_{tot}[n] = \sum_i^{valence\ orbital} n_i \langle \psi_i | \hat{H}[n.] | \psi_i \rangle + \sum_i^{core\ orbital} n_i \langle \psi_i | \hat{H}[n.] | \psi_i \rangle + E_{xc}[n.] - \frac{1}{4} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int n \cdot V_{xc}[n.] d^3r + E_{nucl} + \frac{1}{4} \iint \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n.} \right) \delta n \delta n' d^3r d^3r'. \quad (41.2)$$

$$\begin{aligned}
E_{rep} &= \sum_i^{core\ orbital} \langle \psi_i | \hat{H}[n.] | \psi_i \rangle + E_{xc}[n.] \\
&- \frac{1}{2} \int \frac{n. n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int n. V_{xc}[n.] d^3r + E_{nucl} \\
&= \sum_{\alpha \neq \beta} U[R_{\alpha\beta}].
\end{aligned} \tag{42.2}$$

انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد هم مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی برای پیوندهای متفاوت محاسبه می‌شود.

۵. با توجه به فرض‌های اولیه $\delta n = n - n.$ و $\delta n = \sum_{\alpha} \delta n_{\alpha}$ می‌باشد در نتیجه عبارت انرژی تا مرتبه دوم بسط تغییرات چگالی δn به صورت زیر تبدیل می‌شود [۱۹]:

$$\begin{aligned}
E_{\text{nd}} &= \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |n. \right) \delta n \delta n' d^3r d^3r' \\
&\approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \iint \Gamma[\vec{r}, \vec{r}', n.] \delta n_{\alpha}(r) \delta n_{\beta}(r') d^3r d^3r'.
\end{aligned} \tag{43.2}$$

δn_{α} را می‌توان به شکل بسط چندقطبی^{۱۹} نوشت که در اینجا فقط جمله تک‌قطبی^{۲۰} در نظر گرفته می‌شود. بسط چندقطبی یک سری ریاضی است که نشان‌دهنده وابستگی تابع به زاویه است که اغلب با یک بسط شعاعی ترکیب می‌شود. بدلیل دوری کردن از پیچیدگی‌های عددی و اینکه جملات مرتبه بالاتر بسط با افزایش فاصله بین اتمی به سرعت به صفر میل می‌کنند فقط جمله تک‌قطبی بسط که به صورت کروی است در نظر گرفته شده و چگالی‌ها محدود به همان اتم می‌شود:

$$\begin{aligned}
\delta n_{\alpha}(r) &= \sum_{l, m} k_{ml} f_{ml}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y_{lm} \left(\frac{\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \\
&\approx \Delta q_{\alpha} f_{0.}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y_{0.},
\end{aligned} \tag{44.2}$$

$$= \Delta q_{\alpha} F_{\alpha.}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|), \tag{45.2}$$

Y_{lm} تابع زاویه‌ای و f_{ml}^{α} بستگی شعاعی بهنجار شده تغییر چگالی روی اتم α برای تکانه زاویه‌ای l است و برابر با مقدار زیر است [۲۰]:

$$f_{\alpha l}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\varphi_{\mu}(r - R_{\alpha})|^2. \tag{46.2}$$

19) Multipole expansion

20) Monopole term

با در نظر گرفتن $Y..$ از تغییر زاویه در تغییر چگالی بار نیز صرف نظر شده در نتیجه در عبارت مرتبه دوم از تغییر شکل چگالی بار شبه اتمی چشم‌پوشی شده است.

$$E_{\text{nd}} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta}^N \iint \Gamma[\vec{r}, \vec{r}', n.] \Delta q_{\alpha} f_{\alpha}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) Y.. \Delta q_{\beta} f_{\beta}^{\beta}(|\vec{r}' - \vec{R}_{\beta}|) Y.. d^3r d^3r'. \quad (47.2)$$

$\gamma_{\alpha\beta}$ بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint \Gamma[\vec{r}, \vec{r}', n.] \frac{f_{\alpha}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|) f_{\beta}^{\beta}(|\vec{r}' - \vec{R}_{\beta}|)}{4\pi} d^3r d^3r'. \quad (48.2)$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}(U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|). \quad (49.2)$$

در نتیجه رابطه E_{nd} به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$E_{\text{nd}} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}, \quad (50.2)$$

U_{α} پارامتر هابارد مانند^{۲۱} است. در حد فاصله‌های بین اتمی بزرگ سهم انرژی تبادل-همبستگی در نظریه تابعی چگالی از بین می‌رود و دلیل آن رفتار مجانبی پتانسیل تبادل-همبستگی در تقریب‌های LDA، GGA که به صورت نمایی است، در نتیجه E_{nd} برابر با برهم‌کنش کلمب بین بارهای نقطه‌ای Δq_{α} و Δq_{β} می‌شود:

$$E_{\text{nd}} \rightarrow \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \frac{\Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}. \quad (51.2)$$

$R_{\alpha\beta}$ فاصله بین اتم‌های α و β است. در حالتی که بارها در یک اتم باشند ($\alpha = \beta$) از پارامتر هابارد مانند و یا سختی شیمیایی^{۲۲} برای تقریب زدن $\gamma_{\alpha\alpha}$ استفاده می‌شود که انتگرال توصیف کننده برهم‌کنش الکترون-الکترون در اتم α است. اگر از انرژی کل روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار مشتق دوم نسبت به چگالی بار گرفته شود $\gamma_{\alpha\alpha}$ بدست می‌آید:

$$\frac{\partial^2 E^{\text{scc-DFTB}}}{\partial n^2} \approx \frac{\partial^2 E^{\text{scc-DFTB}}}{\partial q^2} = \gamma_{\alpha\alpha}. \quad (52.2)$$

21) Hubbard-like

22) Chemical hardness

انرژی روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار و انرژی روش نظریه تابعی چگالی تقریباً یکسان هستند، همچنین شکل اوربیتال‌ها هم بدون تغییر فرض شده است و طبق نظریه 23 Janak می‌توان رابطه زیر را نتیجه گرفت:

$$\frac{\partial^2 E^{DFT}}{\partial n^2} \approx \frac{\partial^2 E^{DFT}}{\partial n_i^2} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial n_i}. \quad (53.2)$$

$\gamma_{\alpha\alpha}$ در نهایت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = \frac{\partial \varepsilon_{HOMO}}{\partial n_{HOMO}} = U_{\alpha}, \quad (54.2)$$

که منظور از HOMO بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده است. U هابارد یک عبارت تک مرکزی است که برابر با مقدار انرژی موردنیاز سیستم برای اضافه کردن الکترون یا خارج شدن الکترون است [۱۲] و از نظریه تابعی چگالی بدست می‌آید. در تقریب مرتبه دوم U هابارد برای هر نوع اتمی ثابت است و به حالت‌های باری بستگی ندارد.

برای $\gamma_{\alpha\beta}$ یک عبارت کلی پیشنهاد می‌شود که از یک رهیافت تحلیلی بدست می‌آید. طبق آنچه بیان شد درمینان‌های نوع اسلیر به عنوان پایه‌های فضا برای حل معادله شرودینگر به صورت زیر بکار برده می‌شود:

$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{\xi i} a_{\xi i} r^{l+i} e^{-\xi r} Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = R_l(r) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right), \quad (55.2)$$

در نتیجه چگالی بار برای هر اتم به صورت تابع کروی بهنجار شده در نظر گرفته می‌شود که از مجموعه پایه‌های کمینه بدست می‌آید:

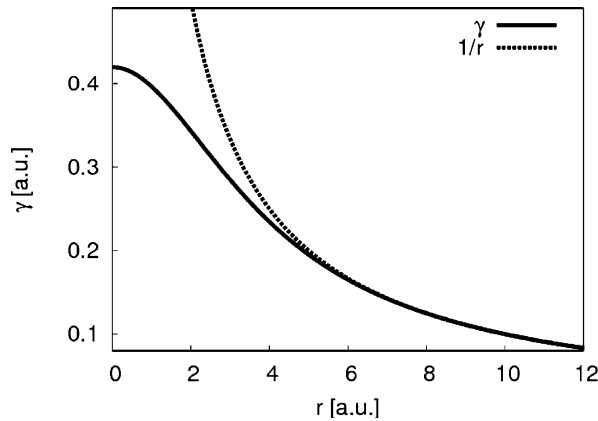
$$n_{\alpha}(r) = \frac{\tau_{\alpha}^3}{\lambda\pi} e^{-\tau_{\alpha}|\vec{r}-\vec{R}_{\alpha}|}. \quad (56.2)$$

اگر مشتق E_{xc} در $\gamma_{\alpha\beta}$ نادیده گرفته شود با استفاده از فرمول بالا $\gamma_{\alpha\beta}$ بصورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} &= \iint \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\tau_{\alpha}^3}{\lambda\pi} e^{-\tau_{\alpha}|\vec{r}-\vec{R}_{\alpha}|} \frac{\tau_{\beta}^3}{\lambda\pi} e^{-\tau_{\beta}|\vec{r}'-\vec{R}_{\beta}|} d^3r d^3r' \\ &= \frac{1}{R} - S(\tau_{\alpha}, \tau_{\beta}, R), \end{aligned} \quad (57.2)$$

که $R = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$ است و S یک تابع نمایی کوتاه برد میرا است و بصورت زیر می‌باشد:

$$\begin{aligned} S(\tau_{\alpha}, \tau_{\beta}, R) &= e^{-\tau_{\alpha}R} \left(\frac{\tau_{\beta}^6 \tau_{\alpha}}{2(\tau_{\alpha}^2 - \tau_{\beta}^2)^2} - \frac{\tau_{\beta}^6 - 3\tau_{\beta}^4 \tau_{\alpha}^2}{(\tau_{\alpha}^2 - \tau_{\beta}^2)^2 R} \right) \\ &+ e^{-\tau_{\beta}R} \left(\frac{\tau_{\alpha}^6 \tau_{\beta}}{2(\tau_{\beta}^2 - \tau_{\alpha}^2)^2} - \frac{\tau_{\alpha}^6 - 3\tau_{\alpha}^4 \tau_{\beta}^2}{(\tau_{\beta}^2 - \tau_{\alpha}^2)^2 R} \right). \end{aligned} \quad (58.2)$$



شکل ۲.۲: تابع γ برای اتم هیدروژن در حالت حدی (خط نقطه چین) $R \rightarrow \infty$ و حالت بینابین و حالت حدی (خط توپر) $R \rightarrow 0$ با $U_H = 0.4195 a.u.$ (برگرفته از مرجع [۲۱]).

اثبات رابطه بالا در پیوست مرجع [۱۹] ذکر شده است.

حال حالت‌های حدی بررسی می‌شود:

اگر $R = 0$ باشد (حالت تک مرکزی) تابع S به صورت زیر است:

$$S(\tau_\alpha, \tau_\beta, R) = \frac{5}{16}\tau_\alpha + \frac{1}{R}. \quad (59.2)$$

از طرفی E_{nd} برابر است با:

$$E_{\text{nd}} = \frac{1}{4}\Delta q_\alpha^2 \gamma_{\alpha\alpha} = \frac{1}{4}\Delta q_\alpha^2 U_\alpha, \quad (60.2)$$

$$\Rightarrow \tau_\alpha = \frac{16}{5}U_\alpha, \quad (61.2)$$

این رابطه نشان‌دهنده این است که عناصر با سختی شیمیایی بالا تابع موج‌های جایگزیده‌تر دارند در نتیجه رابطه عکس بین U هابارد (سختی شیمیایی) و شعاع کوالانسی اتم وجود دارد. همچنین اثرات مشتق دوم انرژی تبدیلی-همبستگی نسبت به چگالی بار توسط U هابارد که از نظریه تابعی چگالی بدست می‌آید جبران می‌شود. برای حالت فاصله بین اتمی بزرگ هم $\gamma_{\alpha\beta} \rightarrow \frac{1}{R}$ برقرار است. U هابارد بر روی ویژگی‌های فیزیکی برهمکنش الکترون-الکترون در یک اتم یعنی درایه‌های قطری $\gamma_{\alpha\alpha}$ و اندازه اتم‌ها برای تخمین زدن عبارت‌های دوم مرکزی $\gamma_{\alpha\beta}$ تاثیر دارد. اندازه اتمی تعیین شده برپایه سختی شیمیایی یا U هابارد برای عناصر اصلی مقدار قابل قبولی است ولی در اتم هیدروژن مقدار بیشتری نسبت به مقدار تجربی آن برای پیوندهای متفاوت بدست آمده است که در شکل ۳.۱ نشان داده شده است. برای پیوندهای متفاوت اتم هیدروژن $\gamma_{\alpha\beta}$ به صورت زیر اصلاح می‌شود:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{R_{\alpha\beta}} - \text{Exp}\left[-\left(\frac{U_{\alpha} + U_{\beta}}{2}\right)^{\xi} R_{\alpha\beta}^{\gamma}\right]. \quad (62.2)$$

این اصلاح باعث می شود که $\gamma_{\alpha\beta}$ سریع تر افت کند در نتیجه اندازه و شعاع کوالانسی اتم هیدروژن نزدیک تر به مقدار تجربی آن تخمین زده می شود. این اصلاح شامل یک تک پارامتر یعنی توان ξ است که می تواند با سیستم مرجع برازش شود.

Δq_{α} که تغییرات بار اتم α است بصورت زیر تقریب زده می شود:

$$\Delta q_{\alpha} = q_{\alpha} - q_{\alpha}^{\cdot}, \quad (63.2)$$

$q_{\alpha}^{\cdot}$ تعداد الکترون های اتم آزاد α است و q_{α} که تعداد الکترون های اتم ایزوله است از آنالیز بار مولیکن^{۲۴} بدست می آید:

$$\begin{aligned} \Delta q_{\alpha} &= q_{\alpha} - q_{\alpha}^{\cdot} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^{valence\ orbital} n_i \sum_{\nu \in \alpha} \sum_{\mu}^{Ao} (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} + c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}) - q_{\alpha}^{\cdot}. \end{aligned} \quad (64.2)$$

توضیح بیشتر درباره آنالیز بار مولیکن در فصل سوم (برخی جزئیات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) بخش ۵.۳ آمده است.

در نهایت انرژی کل روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار به شکل زیر در می آید:

$$\begin{aligned} E_{tot}^{SCC-DFTB} &= \sum_i \sum_{\nu\mu}^{valence\ orbital} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu\mu}^{\cdot} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} (U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) + E_{rep}, \end{aligned} \quad (65.2)$$

که N تعداد اتم ها است.

نیرو برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار بوسیله مشتق انرژی کل روش تنگابست مبتنی

بر تابعی چگالی خودسازگار بار نسبت به مختصات مغزه‌ها بدست می‌آید:

$$\begin{aligned}\vec{F}_\alpha = & - \sum_i^{valence} n_i \sum_{\mu\nu} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \left[\frac{\partial H_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_\alpha} - \left(\varepsilon_i - \frac{H_{\nu\mu}}{S_{\nu\mu}} \right) \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right] \\ & - \Delta q_\alpha \sum_\xi^N \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \vec{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_\alpha},\end{aligned}\quad (66.2)$$

که $H_{\nu\mu}$ بصورت زیر است:

$$H_{\nu\mu} = \frac{1}{4} S_{\nu\mu} \sum_\xi^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi. \quad (67.2)$$

اگر از انرژی کل تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار نسبت به $c_{i\nu}^*$ وردش گرفته شود معادله سکولار (معادل معادله‌های کوهن-شم) زیر نتیجه گرفته می‌شود که با حل آن انرژی ε_i امین ویژه حالت و $c_{i\mu}$ مربوط به i امین ویژه بردار بدست می‌آید:

$$\sum_\mu c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu, \quad (68.2)$$

$$\begin{aligned}H_{\nu\mu} &= \langle \varphi_\nu | \hat{H} | \varphi_\mu \rangle \\ &+ \frac{1}{4} S_{\nu\mu} \sum_\xi^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi \\ &= H_{\nu\mu}^* + H_{\nu\mu}, \quad \forall \nu \in \alpha, \mu \in \beta,\end{aligned}\quad (69.2)$$

$$S_{\nu\mu} = \langle \varphi_\nu | \varphi_\mu \rangle, \quad (70.2)$$

$H_{\nu\mu}$ بدلیل اینکه در $H_{\nu\mu}$ عبارت Δq_ξ بستگی به $c_{i\mu}$ دارد معادله سکولار بیان شده باید به صورت حل خودسازگار حل شود (هامیلتونی وابسته به حل معادله سکولار می‌شود). در حالت کلی برای همگرا شدن تعداد چرخه‌های کمی نسبت به نظریه تابعی چگالی موردنیاز است. اثبات رابطه سکولار در پیوست آ (برخی جزییات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) در زیربخش آ.۲.۴ بیان شده است [۷].

ج. روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم

در این روش بسط انرژی تبدیلی-همبستگی تا مرتبه سوم حول چگالی مرجع یا ورودی n در نظر گرفته می شود [۲۱، ۱۸]:

$$\begin{aligned}
 E_{tot}[n] = & \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \int \frac{n' d^3 r'}{|r-r'|} + V_{xc}[n] | \psi \rangle \\
 & + E_{xc}[n] - \frac{1}{2} \int \frac{n \cdot n'}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' - \int n \cdot V_{xc}[n] d^3 r + E_{nucl} \\
 & + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n.} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r' \\
 & + \frac{1}{6} \iiint \frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta n \delta n' \delta n''} \Big|_{n.} \delta n \delta n' \delta n'' d^3 r d^3 r' d^3 r''.
 \end{aligned} \quad (71.2)$$

روی انرژی کل تقریب های زیر در نظر گرفته می شود تا انرژی کل روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم بدست آید:

مشابه روش های تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیر خودسازگار بار و تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار برای جملات مرتبه صفرم انرژی کل تقریب ترکیب خطی اوربیتال های اتمی، تقریب اوربیتال های یخزده، تقریب انتگرال های تک مرکزی و دو مرکزی برای درایه های ماتریس همپوشانی و ماتریس هامیلتونی و انرژی پتانسیل دافعه کوتاه برد و برای جمله مرتبه دوم انرژی کل تقریب تک قطبی در نظر گرفته شده و برای جمله مرتبه سوم انرژی کل هم تقریب های زیر در نظر گرفته می شود:

مشابه با جمله مرتبه دوم بسط انرژی کل، تقریب تک قطبی بکار برده می شود:

$$\Delta n = \sum_a \Delta n_a. \quad (72.2)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta n_a &= \sum_{l,m} K_{ml} F_{ml}^a(|\vec{r}-R_a|) Y_{lm} \left(\frac{\vec{r}-\vec{R}_a}{|\vec{r}-\vec{R}_a|} \right) \\
 &\approx \Delta q_a f_{..}^a(|\vec{r}-\vec{R}_a|) Y_{..} = \Delta q_a F_a.(\vec{r}-\vec{R}_a).
 \end{aligned} \quad (73.2)$$

$$F_{al} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\varphi_\mu(\vec{r}-\vec{R}_a)|^2. \quad (74.2)$$

و شرط بهنجارش زیر هم برقرار است:

$$\int f_{..}^a(|\vec{r}-\vec{R}_a|) Y_{..} d^3 r = 1. \quad (75.2)$$

و بنابراین جمله مرتبه سوم بسط انرژی به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} \iiint \frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta n \delta n' \delta n''} \Big|_n \delta n \delta n' \delta n'' d^3 r d^3 r' d^3 r'' \\ & \approx \frac{1}{6} \sum_{a,b,c}^N \iiint \Delta q_a \Delta q_b \Delta q_c \frac{\delta}{\delta n''} \left[\frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right] \Big|_n f_{..}^a f_{..}^b f_{..}^c Y_{..}^3 d^3 r d^3 r' d^3 r'' = E_{\mathfrak{r}rd}. \end{aligned} \quad (76.2)$$

$$\begin{aligned} E_{\mathfrak{r}rd} &= \frac{1}{6} \sum_{a,b,c}^N \Delta q_a \Delta q_b \Delta q_c \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial q_c} \Big|_{q_c} \\ &= \frac{1}{6} \sum_a \Delta q_a^3 \frac{\partial \gamma_{aa}}{\partial q_a} \Big|_{q_a} \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{a \neq b} \Delta q_a \Delta q_b (\Delta q_a \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial q_a} \Big|_{q_a} + \Delta q_b \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial q_b} \Big|_{q_b}). \end{aligned} \quad (77.2)$$

برای بدست آوردن رابطه بالا تقریب های تک مرکزی و دومرکزی در نظر گرفته شده است. رابطه γ_{ab} به صورت زیر است:

$$\gamma_{ab} = \iint f_{..}^a \left[\frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right] \Big|_n f_{..}^b d^3 r d^3 r', \quad (78.2)$$

که در این جمله بدلیل وجود انرژی تبادلی-همبستگی، U_a هابارد یا γ_{aa} بستگی به حالت باری q_a دارد و جمله ثابتی نیست در نتیجه جمله مرتبه سوم بسط انرژی رفتار شیمیایی مطلوبتری برای U_a هابارد بیان می کند. رابطه های زیر را در نظر گرفته و شکل نهایی جمله مرتبه سوم بسط انرژی بدست می آید:

$$\Gamma_{ab} = \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial q_a} = \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial U_a} \frac{\partial U_a}{\partial q_a} \Big|_{q_a}, \quad a \neq b, \quad (79.2)$$

$$\Gamma_{ba} = \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial q_b} = \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial U_b} \frac{\partial U_b}{\partial q_b} \Big|_{q_b}, \quad a \neq b, \quad (80.2)$$

$$\Gamma_{aa} = \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma_{aa}}{\partial q_a} = \frac{\partial \gamma_{aa}}{\partial U_a} \frac{\partial U_a}{\partial q_a} \Big|_{q_a}, \quad (81.2)$$

$$\gamma_{ab} = \gamma(U_a, U_b, R_{ab}), \quad (82.2)$$

$$\begin{aligned}
E_{rd} &= \frac{1}{6} \sum_{a,b} \Delta q_a \Delta q_b (\Delta q_a \Gamma_{ab} + \Delta q_b \Gamma_{ba}) \\
&= \frac{1}{3} \sum_{ab} \Delta q_a \Delta q_b \Gamma_{ab}.
\end{aligned} \tag{۸۳.۲}$$

مشتق $\frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial U_a}$ می‌تواند به صورت تحلیلی محاسبه شود و عبارت قطری $\frac{\partial U_a}{\partial q_a}$ هم مشتق انرژی کل یک اتم نسبت به بار است. در نهایت انرژی کل روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم به صورت زیر است:

$$\begin{aligned}
E_{tot}^{SCC-DFTB} &= \sum_i^{valence} \sum_{\nu\mu} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu\mu} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \Delta q_a \Delta q_b \gamma_{ab} (U_a, U_b, |\vec{R}_a - \vec{R}_b|) \\
&+ \frac{1}{3} \sum_{ab} \Delta q_a \Delta q_b \Gamma_{ab} + E_{rep}.
\end{aligned} \tag{۸۴.۲}$$

نیرو برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم بوسیله مشتق انرژی کل روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم نسبت به مختصات مغزه‌ها بدست می‌آید:

$$\begin{aligned}
F_{kx} &= - \sum_{a \neq k} \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in k} \sum_i \left(2 \frac{\partial H_{\nu\mu}}{\partial R_{kx}} - 2 \varepsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_{kx}} \right. \\
&+ \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_{kx}} \left(\sum_c \Delta q_c (\gamma_{ac} + \gamma_{kc} + \frac{1}{3} (2 \Delta q_a \Gamma_{ac} + \Delta q_c \Gamma_{ca} \right. \\
&+ 2 \Delta q_k \Gamma_{kc} + \Delta q_c \Gamma_{ck})) \left. \right) - \Delta q_k \sum_{a \neq k} \Delta q_a \frac{\partial \gamma_{ak}}{\partial R_{kx}} \\
&- \frac{1}{3} \Delta q_k \sum_{a \neq k} \Delta q_a \left(\Delta q_a \frac{\partial \Gamma_{ak}}{\partial R_{kx}} + \Delta q_k \frac{\partial \Gamma_{kx}}{\partial R_{kx}} \right) - \frac{\partial E_{rep}}{\partial R_{kx}} \quad \forall k, x.
\end{aligned} \tag{۸۵.۲}$$

اگر از انرژی کل روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی مرتبه سوم نسبت به $c_{i\nu}^*$ و c_i^* وردش گرفته شود معادله سکولار نتیجه می‌شود که با حل آن ε_i انرژی i امین ویژه حالت و $c_{i\mu}$ مربوط به i امین ویژه بردار بدست می‌آید:

$$\sum_b \sum_{\nu \in b} c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall a, \mu \in a, i, \tag{۸۶.۲}$$

$$H_{\nu\mu} = \langle \varphi_\nu | H | \varphi_\nu \rangle + S_{\nu\mu} \sum_c \Delta q_c \left(\frac{1}{2} (\gamma_{ac} + \gamma_{bc}) \right. \\ \left. + \frac{1}{3} (\Delta q_a \Gamma_{ac} + \Delta q_b \Gamma_{bc}) + \frac{\Delta q_c}{6} (\Gamma_{ca} + \Gamma_{cb}) \right) \quad \forall \nu \in a, \mu \in b. \quad (87.2)$$

۵.۰.۲ رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده

در تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده، بدلیل اینکه چگالی مغناطیسی غیر صفر است (تعداد الکترون‌های با اسپین بالا و پایین با هم برابر نیست) اسپین در معادلات وارد می‌شود. انرژی کل کوهن-شم نظریه تابعی چگالی با چگالی کل الکترونی $n(r) = n_\uparrow(r) + n_\downarrow(r)$ و چگالی مغناطیسی $m(r) = n_\uparrow(r) - n_\downarrow(r)$ به صورت زیر است [۲۲]:

$$E_{tot}^{DFT}[n, m] = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(r') d^3r'}{|r - r'|} | \psi_{i\sigma} \rangle \\ + E_{xc}[n, m] + \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (88.2)$$

که جمله آخر را با E_{nucl} نشان می‌دهیم:

$$E_{nucl} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (89.2)$$

i شمارنده اوربیتال‌های اشغال شده کوهن-شم، α و β شمارنده اتم، N تعداد اتم‌های سیستم، σ اندیس اسپین، $\psi_{i\sigma}$ اوربیتال‌های کوهن-شم، $n_{i\sigma}$ عدد اشغال اوربیتال‌های کوهن-شم و E_{nucl} انرژی برهمکنش یون-یون است.

چگالی الکترونی $n(r)$ را به صورت ترکیب خطی چگالی مرجع یا چگالی ورودی $n_*(r)$ و تغییرات چگالی δn در نظر گرفته می‌شود.

$$n(r) = n_*(r) + \delta n. \quad (90.2)$$

چگالی مرجع یا $n_*(r)$ انرژی را کمینه نمی‌کند بلکه چگالی حالت پایه $n(r)$ انرژی را کمینه می‌کند. همچنین بدلیل اینکه در روش تنگابست اتم‌ها ایزوله در نظر گرفته می‌شود می‌توان چگالی اولیه $n_*(r)$ و تغییرات چگالی δn را به شکل‌های زیر بیان کرد:

$$n_*(r) = \sum_\alpha n_*^\alpha(r), \quad (91.2)$$

$n^\alpha(r)$ چگالی اسپینی اتم α ام اسپین غیرقطبیده است به این معنی که اتم α ام پوسته بسته است.

$$\delta n = \sum_{\alpha} \delta n^{\alpha}, \quad (92.2)$$

α شمارنده اتم است. به منظور خلاصه سازی، $n(r)$ ، $m(r)$ ، $n(r')$ ، $m(r')$ را به ترتیب با n ، m ، n' ، m' جایگزین می کنیم. انرژی تبدلی-همبستگی را حول چگالی مرجع یا چگالی ورودی n و مغناطش $m = 0$ تا مرتبه دوم تغییرات چگالی δn و δm بسط داده شده و انرژی کل تبدیل به رابطه زیر می شود:

$$\begin{aligned} E_{tot}[n] = & \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \int \frac{n' d^3 r'}{|r-r'|} \\ & + V_{xc}[n, \cdot] | \psi_{i\sigma} \rangle + E_{xc}[n, \cdot] \\ & - \frac{1}{2} \int \frac{n \cdot n'}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' - \int n \cdot V_{xc}[n, \cdot] d^3 r \\ & + E_{nucl} + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n, \cdot} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r' \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m \delta m'} |_{n, \cdot} \delta m \delta m' d^3 r d^3 r', \end{aligned} \quad (93.2)$$

که جمله اول داخل جمع را با H نمایش می دهیم:

$$\langle \psi_{i\sigma} | H[n, \cdot] | \psi_{i\sigma} \rangle = \langle \psi_{i\sigma} | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \int \frac{n' d^3 r'}{|r-r'|} + V_{xc}[n, \cdot] | \psi_{i\sigma} \rangle. \quad (94.2)$$

حال برای محاسبه انرژی کل با استفاده از تقریب تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی تقریب های زیر برای انرژی کل در نظر گرفته می شود:

۱. مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی و روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار، اوربیتال های کوهن-شم $\psi_i(r)$ را به صورت ترکیب خطی مجموعه پایه های اوربیتال های شبه اتمی بهینه شده $\varphi_\mu(r)$ بسط می دهیم ولی برای این بسط اسپین وارد محاسبات می شود (که اسپین بالا و پایین با σ نمایش داده شده است).

$$\psi_{i\sigma}(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i\sigma} \varphi_{\mu}(r - R_{\alpha}). \quad (95.2)$$

که توسط رابطه زیر می توان مجموعه پایه های اوربیتال های شبه اتمی بهینه شده $\varphi_\mu(r)$ را محاسبه کرد:

$$[T + V_{eff}[n] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^2] \varphi_{\mu} = \varepsilon_{\mu} \varphi_{\mu}. \quad (96.2)$$

۲. تقریب مغزه‌های یخزده بکار برده می‌شود که مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی و روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار می‌باشد.

۳. مشابه روش‌های قبل باید برای $H_{\mu\nu}$ تقریب‌های تک مرکزی و دومرکزی را بکار برد.

۴. مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی و روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار، با توجه به تقریب مغزه‌های یخزده، انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد E_{rep} به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\begin{aligned} E_{rep} &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{valence\ orbital} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | H \cdot [n \cdot] | \psi_{i\sigma} \rangle + E_{xc}[n \cdot, \cdot] \\ &- \frac{1}{2} \int \frac{n \cdot n'}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int n \cdot V_{xc}[n \cdot, \cdot] d^3r + E_{nucl} \\ &= \sum_{\alpha \neq \beta} U[R_{\alpha\beta}]. \end{aligned} \quad (97.2)$$

که انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد هم مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی و روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار برای پیوندهای متفاوت قابل محاسبه است.

۵. جمله انرژی کل تا مرتبه دوم بسط تغییرات چگالی δn مشابه روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار تقریب زده می‌شود.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} |_{n \cdot, \cdot} \right) \delta n \delta n' d^3r d^3r' \\ \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (98.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta q_{\alpha} &= q_{\alpha} - q_{\alpha}^{\cdot} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^{valence\ orbital} \sum_{\nu \in \alpha}^{A_0} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} - c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}) - q_{\alpha}^{\cdot}, \end{aligned} \quad (99.2)$$

که Δq_{α} بار اتم α است و

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}(U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|), \quad (100.2)$$

که U_{α} پارامتر هابارد مانند است.

۶. جمله انرژی کل تا مرتبه دوم بسط تغییرات مغناطش δm به صورت زیر تقریب زده می‌شود:

چگالی مغناطش به صورت تابع‌های متقارن کروی غیرهمپوشانی^{۲۵} $F_{\alpha l}(|r - R_{\alpha}|)$ جایگزیده در اتم α ام بسط

25) Non-overlapping spherically symmetric functions

داده می‌شود و به تکانه زاویه‌ای l بستگی دارد.

$$m(r) = \sum_{\alpha} \sum_{l \in \alpha}^N p_{\alpha l} F_{\alpha l}(|r - R_{\alpha}|). \quad (10.1.2)$$

$$F_{\alpha l}(|r - R_{\alpha}|) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\varphi_{\mu}(r - R_{\alpha})|^2. \quad (10.2.2)$$

برای تابع‌های چگالی موضعی و نیمه‌موضعی جمله انرژی کل تا مرتبه دوم بسط تغییرات چگالی مغناطش δm به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \iint \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial m \partial m'} |_{n.,.} \delta m \delta m' d^3 r d^3 r' \\ & \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{l \in \alpha} \sum_{l' \in \alpha} p_{\alpha l} p_{\alpha l'} \iint F_{\alpha l} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m \delta m'} |_{n.,.} F_{\alpha l'} d^3 r d^3 r' \\ & \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{l \in \alpha} \sum_{l' \in \alpha} p_{\alpha l} p_{\alpha l'} w_{\alpha l l'}, \end{aligned} \quad (10.3.2)$$

ثابت $w_{\alpha l l'}$ برای هر نوع اتمی تعیین می‌شود. پارامتر $p_{\alpha l}$ بوسیله جمعیت اسپینی^{۲۶} برای اتم تعیین می‌شود که از اختلاف جمعیت در حالت‌های اسپینی متفاوت بدست می‌آید:

$$p_{\alpha l} = q_{\alpha l \uparrow} - q_{\alpha l \downarrow}, \quad (10.4.2)$$

که $(\sigma = \uparrow \downarrow) q_{\alpha l \sigma}$:

$$q_{\alpha l \sigma} = \frac{1}{2} \sum_i n_{i\sigma} \sum_{\nu \in l\alpha} \sum_{\mu} (c_{\nu i \sigma}^* c_{\mu i \sigma} S_{\nu \mu} + c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu}). \quad (10.5.2)$$

در نهایت انرژی کل رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده به شکل زیر بیان می‌شود:

$$\begin{aligned} E_{tot}^{S-DFTB} &= \sum_i^{valence} \sum_{\nu \mu} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu \mu} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha \beta} (U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{l \in \alpha} \sum_{l' \in \alpha} p_{\alpha l} p_{\alpha l'} w_{\alpha l l'} + E_{rep}. \end{aligned} \quad (10.6.2) \quad (10.7.2)$$

26) population spin

عبارت سوم رابطه بالا فقط شامل بستگی اسپینی می باشد.
نیرو برای رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده بوسیله مشتق انرژی کل رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده نسبت به مختصات مغزه ها بدست می آید:

$$\begin{aligned}\vec{F}_{\alpha\sigma} = & - \sum_i^{valence\ orbital} n_{i\sigma} \sum_{\mu\nu} c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} \left[\frac{\partial H_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_\alpha} - \left(\varepsilon_{i\sigma} - \frac{H_{\nu\mu}}{S_{\nu\mu}} \pm \sum_\tau w_{\tau\mu} p_\tau \right) \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right] \\ & - \Delta q_\alpha \sum_\xi \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \vec{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_\alpha},\end{aligned}\quad (۱۰.۸.۲)$$

که علامت های $\pm$ مربوط به اسپین بالا و اسپین پایین الکترون ها است.
اگر از عبارت انرژی کل نسبت به $c_{i\nu}^*$ وردش گرفته شود معادلات سکولار (معادلات معادل کوهن-شم) زیر نتیجه می شود:

$$\sum_\mu c_{i\mu\sigma} (H_{\nu\mu\sigma} - \varepsilon_{i\sigma} S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu, \sigma, \quad (۱۰.۹.۲)$$

که:

$$\begin{aligned}H_{\nu\mu} = & \langle \varphi_\nu | H_0 | \varphi_\nu \rangle + \frac{1}{4} S_{\nu\mu} \sum_\xi (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi \\ & \pm \frac{1}{4} S_{\nu\mu} \sum_{l'' \in \alpha} (w_{\alpha ll''} + w_{\alpha l' l''}) p_{\alpha l''} \\ = & H_{\nu\mu}^0 + H_{\nu\mu}^1 \pm \frac{1}{4} S_{\nu\mu} \sum_{l'' \in \alpha} (w_{\alpha ll''} + w_{\alpha l' l''}) p_{\alpha l''}, \quad \forall \nu \in \alpha, \mu \in \beta.\end{aligned}\quad (۱۱.۰.۲)$$

با حل معادله بالا، ε_i انرژی i امین ویژه حالت و $c_{i\mu\sigma}$ مربوط به i امین ویژه بردار بدست می آید. اثبات رابطه سکولار ددر فصل سوم (برخی جزییات روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) در زیربخش ۳.۴.۳ بیان شده است. باتوجه به روش های بیان شده می توان ویژگی های حالت پایه را محاسبه کرد.

فصل ۳

آشنایی با بسته نرم‌افزاری DFTB+

نرم‌افزار DFTB+ جانشین فزاینده‌ترین ۹۵ نرم‌افزار قدیمی DFTB است. این نرم‌افزار برای بدست آوردن ویژگی‌های متعدد گسترده شده است. برخی ویژگی‌های اصلی این نرم‌افزار عبارتند از [۲۳]:

۱. محاسبات SCC و Non-SCC

- سیستم‌های مولکولی و خوشه‌ها

- سیستم‌های متناوب

۲. بهینه‌سازی هندسه و شبکه

۳. بهینه‌سازی هندسه با قیود

۴. محاسبات عددی مدهای ارتعاشی

۵. محاسبه انرژی برانگیختگی عمودی با نظریه پاسخ خطی برای سیستم‌های غیر متناوب

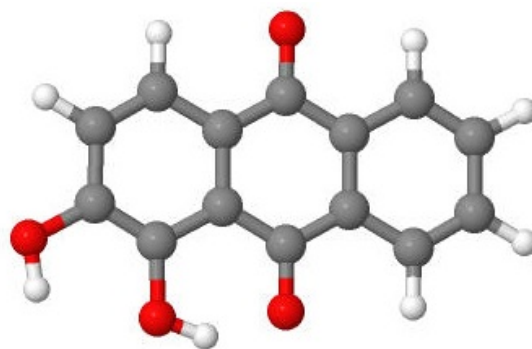
۶. بهینه‌سازی هندسه حالت برانگیخته براساس نظریه پاسخ خطی

در این فصل به بررسی چند مثال پرداخته می‌شود.

مثال ۱:

اولین مثال بهینه‌سازی هندسه نانو مولکول رنگدانه‌ای با نام Alizarin است که در شکل ۱.۵ نمایش داده شده است و با روش SCC-DFTB بصورت زیر انجام می‌شود:

دستور اجرا `dftb+` است و فایل ورودی با نام `dftb_in.hsd` می‌باشد و برای اجرا نیاز به فایل‌هایی با پسوند `skf` است که این فایل‌ها شامل انرژی دافعه (E_{rep}) برای پیوندهای متفاوت و همچنین اطلاعاتی مربوط به انتگرال‌های Slater-Koster است.



شکل ۱.۳: ساختار هندسی نانو مولکول رنگدانه‌ای Alizarin

فایل ورودی در مرحله اول برای مولکول Alizarin به صورت زیر است:

Geometry = GenFormat {

26 C

C H O

1	1	-9.82461292	13.06036719	2.28281864
2	1	-8.45998992	13.06036719	2.28281864
3	1	-7.72709892	14.29158819	2.28281864
4	1	-8.45109592	15.52333519	2.27730064
5	1	-9.88333592	15.48184419	2.27600064
6	1	-10.54711892	14.28955119	2.27937164
7	1	-6.32819792	14.31447719	2.28771464
8	1	-7.75071892	16.73450219	2.27557964
9	1	-6.35177792	16.75738619	2.28120464
10	1	-5.62780892	15.52568319	2.28862464
11	1	-4.19562692	15.56730719	2.29573464
12	2	-3.64975692	14.61178019	2.30233564
13	1	-3.53188992	16.75966219	2.29677664
14	1	-4.25437292	17.98877719	2.28860464
15	1	-5.61901592	17.98863219	2.28123764
16	2	-10.42914892	16.43739019	2.27139664
17	2	-11.64651692	14.25338619	2.27794064
18	2	-2.43248392	16.79556619	2.30293664
19	2	-3.68829292	18.93195419	2.28969964

20	2	-6.18855892	18.93024919	2.27496564
21	3	-5.69073919	13.22949214	2.29265129
22	3	-8.38867597	17.81919457	2.27070129
23	3	-7.72017319	11.83662092	2.28685477
24	3	-10.56024947	11.83410087	2.28594385
25	2	-6.78006406	12.03102877	2.28621358
26	2	-9.94871837	11.09408320	2.28782983

}

```
Driver = ConjugateGradient {
  MovedAtoms = 1:-1
  MaxForceComponent = 1E-4
  MaxSteps = 400
  OutputPrefix = "geom.out"
}
```

```
Hamiltonian = DFTB {
  SCC = Yes
  SCCTolerance = 1.0E-008 # Extremely small
  MaxSCCIterations = 1000
  Mixer = Broyden {}
  MaxAngularMomentum {
    C = "p"
    H = "s"
    O = "p"
  }
  Filling = Fermi {
    Temperature [Kelvin] = 0.0
  }
  SlaterKosterFiles = {
    C-C = "C-C.skf"
    C-H = "C-H.skf"
    C-O = "C-O.skf"
    O-O = "O-O.skf"
  }
}
```

```

O-C = "O-C.skf"
O-H = "O-H.skf"
H-H = "H-H.skf"
H-C = "H-C.skf"
H-O = "H-O.skf"
}
}
Options {}

ParserOptions {
  ParserVersion = 4
}

```

در قسمت Geometry فایل ورودی در اولین خط عدد ۲۶ تعداد اتم‌ها را مشخص می‌کند. همچنین متغیر C بیان کننده این است که سیستم مورد بررسی مولکولی (غیر متناوب) است، حال اگر سیستم بلور باشد و مختصات اتم دکارتی باشد با S و اگر مختصات اتم به صورت کسری از بردار شبکه بیان شود با F نمایش داده می‌شود. در خط دوم این فایل نام اتم‌ها بیان شده است. اعداد در خط سوم به بعد برای مشخص کردن شماره اتم، نوع اتم و مکان، x، y و z اتم‌ها می‌باشند. درحالتی که C یا S (بلور) انتخاب شود این مکان‌ها در مختصات دکارتی و برحسب آنگستروم می‌باشند. در حالت F مختصات اتم برحسب بردارهای شبکه بیان می‌شود. در صورتیکه حالت S یا F انتخاب شود، این بدین معنی است که سیستم دارای تناوب است و نیاز به معرفی بردارهای شبکه داریم. پیش از معرفی بردارهای شبکه مکان مبدأ مختصات بیان شده است. در این صورت بعد از مختصات اتم بردارهای شبکه برحسب آنگستروم بیان می‌شود. یک نمونه فایل برای بلور GaAs در زیر آورده شده است:

```

Geometry = GenFormat {
  2 S
  Ga As
  1 1      0.000000      0.000000      0.000000
  2 2      1.356773      1.356773      1.356773
  0.000000      0.000000      0.000000
  2.713546      2.713546      0.
  0.            2.713546      2.713546
  2.713546      0.            2.713546

```

}

یک نکته در مورد ستون دوم در قسمت مختصات اتم‌ها باید ذکر شود و آن این است که به تعداد اتم‌هایی که در ردیف دوم آورده می‌شود، به همان تعداد نوع اتم داریم. بنابراین در مثال قبلی سه نوع اتم داریم و عدد ۱ نمایشگر اتم کربن، عدد ۲ نمایشگر اتم هیدروژن و عدد ۳ نمایشگر اتم اکسیژن است. در مثال GaAs عدد ۱ نمایشگر Ga و عدد ۲ نمایشگر As است. در قسمت Driver تنظیمات برای بهینه‌سازی (واهلش) مختصات بیان می‌شود. در خط اول می‌توانیم اتم‌هایی را که در واهلش شرکت می‌کنند مشخص کنیم. وقتی ۱-: انتخاب می‌شود منظور این است که تمام اتم‌ها واهلش داده می‌شوند. خط دوم معیاری برای توقف واهلش است. درحقیقت اگر تمام نیروها از مقدار بیان شده در خط دوم کوچکتر باشد، اجرای واهلش به پایان می‌رسد. خط سوم ماکزیمم مقدار گام‌های واهلش اتم‌ها است و در صورتیکه حداکثر نیرو کمتر از مقدار بیان شده در خط دوم نشود و تعداد گام‌های واهلش نیز به مقداری که در خط سوم بیان شده برسد، اجرا به پایان می‌رسد. در خط آخر نیز پیشنهاد فایل خروجی مربوط به ساختار واهلش یافته بیان می‌شود.

در قسمت Hamiltonian، در خط اول خودسازگار بودن و غیر خودسازگار بودن آن مشخص می‌شود، در خط دوم تفاوت بین دو چرخه مشخص شده است که اگر تفاوت برابر با این مقدار یا کمتر از آن بود همگرایی رخ داده است و اجرای خودسازگار به پایان می‌رسد. در خط سوم تعداد چرخه‌ها و در خط‌های بعدی حداکثر تکانه زاویه‌ای و برای هر نوع اتم نام فایل‌های SlaterKoster بیان شده است.

در قسمت Options نیز می‌توان دستورهای مانند چاپ نیرو را اضافه کرد.

خروجی‌ها برای این مرحله به صورت فایل‌های متن `geom.out.gen`، `charges.bin`، `detailed.out`، `geom.out.xyz` و `band.out` است که در فایل‌های متن `geom.out.gen` و `geom.out.xyz` مختصات بهینه شده نمایش داده شده است.

فایل متن `geom.out.gen` به صورت زیر می‌باشد:

26 C

C H O

1	1	-0.9891885822E+01	0.1304544244E+02	0.2282186078E+01
2	1	-0.8472397089E+01	0.1304457756E+02	0.2284188950E+01
3	1	-0.7753596223E+01	0.1425664331E+02	0.2282846578E+01
4	1	-0.8489329493E+01	0.1547953661E+02	0.2278156623E+01
5	1	-0.9888997017E+01	0.1545737709E+02	0.2275760460E+01
6	1	-0.1059831974E+02	0.1424898404E+02	0.2278156832E+01
7	1	-0.6280361647E+01	0.1425578629E+02	0.2287474334E+01
8	1	-0.7790234721E+01	0.1678675215E+02	0.2275777294E+01
9	1	-0.6300312322E+01	0.1677478658E+02	0.2281840399E+01
10	1	-0.5578536651E+01	0.1556084574E+02	0.2288398881E+01

11	1	-0.4174358250E+01	0.1558775559E+02	0.2295781249E+01
12	2	-0.3628926425E+01	0.1463426595E+02	0.2301229639E+01
13	1	-0.3493484300E+01	0.1680409204E+02	0.2296361702E+01
14	1	-0.4208102091E+01	0.1800671902E+02	0.2289054028E+01
15	1	-0.5602446777E+01	0.1799209444E+02	0.2281885797E+01
16	2	-0.1042415965E+02	0.1641608445E+02	0.2272250646E+01
17	2	-0.1169470739E+02	0.1424058802E+02	0.2276918258E+01
18	2	-0.2395419875E+01	0.1681897716E+02	0.2302480532E+01
19	2	-0.3668628995E+01	0.1896345508E+02	0.2289160112E+01
20	2	-0.6178088640E+01	0.1892775195E+02	0.2276315855E+01
21	3	-0.5634666221E+01	0.1319713801E+02	0.2291014668E+01
22	3	-0.8409063200E+01	0.1784513756E+02	0.2269644898E+01
23	3	-0.7854898257E+01	0.1182682496E+02	0.2287807760E+01
24	3	-0.1054347820E+02	0.1184247045E+02	0.2284584016E+01
25	2	-0.6863328208E+01	0.1199841183E+02	0.2289265793E+01
26	2	-0.9858313437E+01	0.1113582895E+02	0.2287534028E+01

و خروجی charges.bin برای شروع مجدد محاسبات خودسازگار بار SCC مورد نیاز است.

مثال ۲:

دومین مثال بررسی بهینه سازی مولکول بنزن و محاسبه چگالی بار آن است. فایل ورودی برای بهینه سازی این مولکول به صورت زیر است:

Geometry = GenFormat {

12 C

C H

1	1	5.633200899	6.320861303	5.000000000
2	1	6.847051545	8.422621957	5.000000000
3	1	8.060751351	7.721904557	5.000000000
4	1	8.060707879	6.320636665	5.000000000
5	1	6.846898786	5.620067381	5.000000000
6	1	5.633279551	7.722134449	5.000000000
7	2	6.847254360	9.512254789	5.000000000
8	2	9.004364510	8.266639340	5.000000000
9	2	9.004297495	5.775895755	5.000000000
10	2	6.846845929	4.530522778	5.000000000

```

11  2    4.689556006    5.776237709    5.000000000
12  2    4.689791688    8.267023318    5.000000000
}

```

```

Driver = ConjugateGradient {
  MovedAtoms = 1:-1
  MaxForceComponent = 1E-4
  MaxSteps = 400
  OutputPrefix = "geom.out"
}

```

```

Hamiltonian = DFTB {
  SCC = Yes
  SCCTolerance = 1.0E-008 # Extremely small
  MaxSCCIterations = 1000
  Mixer = Broyden {}
  MaxAngularMomentum {
    C = "p"
    H = "s"
  }
  Filling = Fermi {
    Temperature [Kelvin] = 0.0
  }
  SlaterKosterFiles = {
    C-C = "C-C.skf"
    C-H = "C-H.skf"
    H-H = "H-H.skf"
    H-C = "H-C.skf"
  }
}

Options {
  WriteDetailedXML = Yes
  WriteEigenvectors = Yes
}

```

```
ParserOptions {
  ParserVersion = 4
}
```

تفاوت این فایل ورودی با فایل مثال نانو مولکول رنگدانه‌ای Alizarin این است که در قسمت Option دو جمله زیر اضافه گردیده است که برای محاسبات چگالی بار مورد نیاز است:

```
WriteDetailedXML = Yes
WriteEigenvectors = Yes
```

WriteEigenvectors برای نمایش اوربیتال مولکولی است. با اجرای این فایل علاوه بر خروجی‌های مرحله قبل فایل‌های deatailed.xml و eigenvvec.bin بدست می‌آید. برای محاسبه چگالی بار فایل ورودی با نام *waveplot_in.hsd* ذخیره می‌شود که بصورت زیر می‌باشد:

```
Options = {
  TotalChargeDensity = Yes           # Total density be plotted?
  TotalChargeDifference = Yes        # Total density difference plotted?
  ChargeDensity = Yes                # Charge density for each state?
  RealComponent = Yes                # Real component of the wavefunction?
  PlottedSpins = { 1 -1 }
  PlottedLevels = Range {1 -1 }      # Levels to plot
  PlottedRegion = Otimalcubiod{}     # Region to plot
  NrOfPoints = { 50 50 50 }          # Number of grid points in each direction
  NrOfCachedGrids = -1               # Nr of cached grids (speeds up things)
  Verbose = Yes                      # Wanna see a lot of messages?
}
```

```
DetailedXML = "detailed.xml"        # File containing the detailed xml output
                                      # of DFTB+
EigenvecBin = "eigenvec.bin"        # File cointaining the binary eigenvecs
```

```
# Definition of the basis
Basis = {
  Resolution = 0.01
```

```
# Including mio-0-1.hsd. (If you use a set, which depends on other sets,
# the wfc.*.hsd files for each required set must be included in a similar
# way.
<<+ "wfc.mio-0-1.hsd"
}
```

گزینه Totalchargedensity برای رسم چگالی بار است که فایل خروجی wp-abs².cube را ایجاد می‌کند. گزینه Totalchargedifference تفاوت چگالی بار واقعی و چگالی بار که با جمع چگالی‌های اتم‌های آزاد بدست می‌آید را نشان می‌دهد. گزینه ChargeDensity بیان می‌کند که توزیع بار برای اوربیتال‌هایی که در گزینه‌های بعد مشخص شده است باید رسم شود و به طور مشابه برای RealComponent این کد فایل cube قسمت حقیقی تابع موج تک الکترونی اوربیتال‌های تعیین شده را بوجود می‌آورد. گزینه‌های PlottedSpins و PlottedLevels اوربیتال‌هایی که باید رسم شوند را تعیین می‌کند. محدوده‌ای که باید چگالی بار رسم شود با گزینه PlottedRegion مشخص می‌شود که روش OptimalCuboid کوچکترین مکعب شامل تمام اتم‌ها و فضای کافی اطراف آن‌ها می‌شود. گزینه NrofPoints ابعاد مش‌بندی را مشخص می‌کند. در Basis از فایل‌هایی که در سایت کد است استفاده می‌شود که در این فایل‌ها ضرائب تابع موج مشخص شده است. دستور اجرا در این مرحله waveplot است.

خروجی‌ها در این مرحله wp-abs².cube، wp-abs²diff.cube، wp-abs².cube و wp-real.cube-۱-۱-۱ است.

به منظور رسم چگالی بار کل از برنامه jmol استفاده می‌کنیم. فایل wp-abs².cube را با این برنامه باز کرده سپس در قسمت file گزینه editor script را انتخاب کرده که یک پنجره باز می‌شود. چهار حالت مختلف در شکل ۲.۵ نمایش چگالی بار کل مولکول بنزن است. برای این چهار نمایش دستورهای مختلف باید بصورت زیر در قسمت editor script تایپ شود:

(a)→isosurface rho 0.1 "wp-abs2.cube";

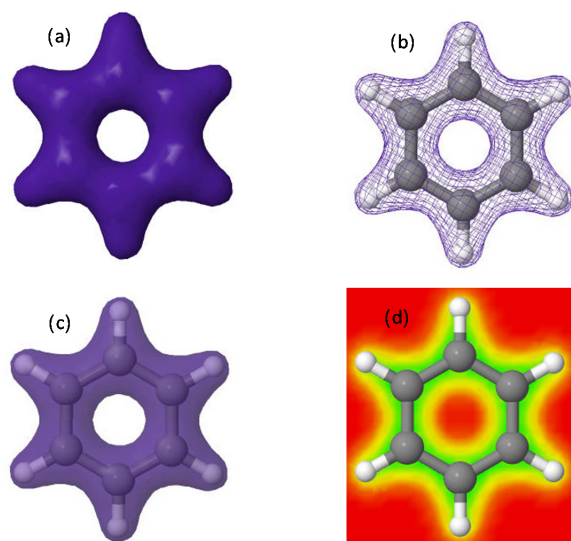
(b)→isosurface rho 0.1 "wp-abs2.cube";isosurface rho nofill mesh

(c)→isosurface rho 0.1 "wp-abs2.cube";isosurface rho fill nomesh;color isosurface translucent

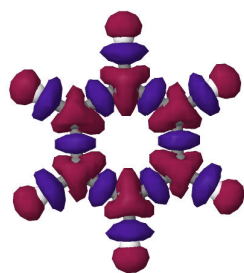
(d)→isosurface plane (atomno=1)(atomno=2)(atomno=3) "wp-abs2.cube";

همچنین تفاوت چگالی بار کل بدست آمده از SCC و جمع چگالی‌های اتمی منزوی در شکل ۳.۵ نشان داده شده است که از فایل wp-abs²diff.cube و با دستور زیر بدست می‌آید:

isosurface pos 0.01 "wp-abs2diff.cube";isosurface neg -0.01 "wp-abs2diff.cube"



شکل ۲.۳: چگالی بار کل مولکول بنزن



Jmol

شکل ۳.۳: تفاوت چگالی بار مولکول بنزن- رنگ قرمز نشان دهنده بار منفی و رنگ آبی نشان دهنده بار مثبت است.

مثال ۳:

بررسی DOS، PDOS و ساختار نواری برای بلور اکسید تیتانیوم (TiO_2) است. فایل ورودی برای محاسبه DOS و PDOS بصورت زیر است:

```
Geometry = GenFormat {  
    6 F  
    Ti 0  
    1 1 0.4393045491E-02 -0.4394122690E-02 -0.4185505032E-06  
    2 1 -0.2456050838E+00 -0.7543932244E+00 0.5000007729E+00  
    3 2 0.1997217007E+00 0.2106836749E+00 -0.1813953963E-02  
    4 2 -0.4625010039E+00 0.4843137675E-01 0.4981557672E+00  
    5 2 -0.2106822274E+00 -0.1997223911E+00 0.1816384188E-02  
    6 2 -0.4843281768E-01 -0.5374990457E+00 0.5018414482E+00  
    0.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00  
    -0.1903471721E+01 0.1903471721E+01 0.4864738245E+01  
    0.1903471721E+01 -0.1903471721E+01 0.4864738245E+01  
    0.1903471721E+01 0.1903471721E+01 -0.4864738245E+01  
}
```

```
Hamiltonian = DFTB {  
    SCC = Yes  
    SCCTolerance = 1e-5  
    SlaterKosterFiles = Type2FileNames {  
        Prefix="/usr/local/share/slako/"  
        Separator = "-"  
        Suffix = ".skf"  
    }  
    MaxAngularMomentum {  
        Ti = "d"  
        O = "p"  
    }  
    Filling = Fermi {  
        Temperature [Kelvin] = 0.0  
    }  
}
```

```

KPointsAndWeights = SupercellFolding {
  4 0 0
  0 4 0
  0 0 4
  0.5 0.5 0.5
}
}

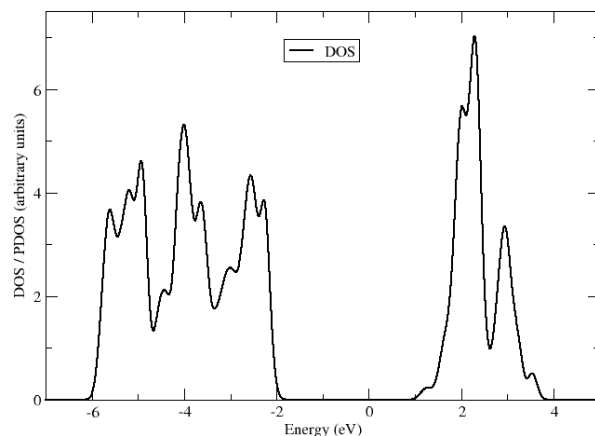
Analysis {
  ProjectStates {
    Region {
      Atoms = Ti
      ShellResolved = Yes
      Label = "dos_ti"
    }
    Region {
      Atoms = O
      ShellResolved = Yes
      Label = "dos_o"
    }
  }
}

ParserOptions {
  ParserVersion = 4
}

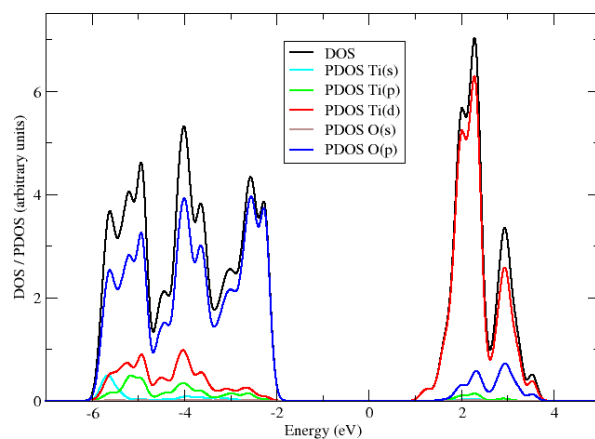
```

برای رسم DOS از خروجی band.out استفاده می‌شود ولی برای رسم PDOS اتم‌ها و اوربیتال‌های الکترونی باید مشخص شوند که باید از گزینه Analysis استفاده کرد. با بکار بردن این گزینه ۵ فایل *dos_o · ۱.dat*، *dos_o · ۲.dat*، *dos_ti · ۱.dat*، *dos_ti · ۲.dat*، *dos_ti · ۳.dat* ایجاد می‌شود که سه PDOS برای s، p و d اتم Ti و دو PDOS برای اوربیتال‌های s و p اتم O بدست می‌آید. برای رسم نمودار DOS باید تبدیل زیر را انجام داد:

```
dp_dos band.out dos_total.dat
```



شکل ۴.۳: نمودار DOS بلور اکسید تیتانیوم



شکل ۵.۳: نمودار PDOS و DOS بلور اکسید تیتانیوم

همچنین برای رسم PDOS تبدیلات زیر را انجام می‌دهیم:

```
dp_dos dos_ti.1.out dos_ti.s.dat
```

در شکل‌های ۴.۵ و ۵.۵ نمودارهای DOS و PDOS نشان داده شده‌اند. برای رسم شکل ۴.۵ از دستور زیر استفاده شده است:

```
xmgrace -nxy dos_total.dat
```

فایل ورودی برای محاسبه ساختار نواری بصورت زیر است:

```
Geometry = GenFormat {
    6 F
    Ti 0
    1 1 0.4393045491E-02 -0.4394122690E-02 -0.4185505032E-06
```

```

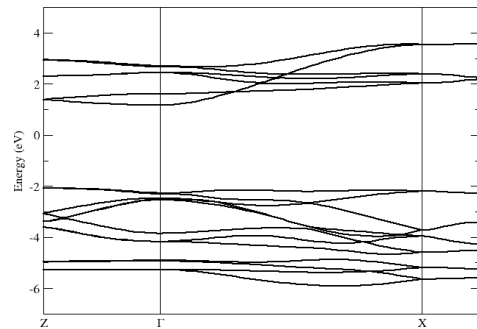
2 1  -0.2456050838E+00  -0.7543932244E+00  0.5000007729E+00
3 2   0.1997217007E+00   0.2106836749E+00  -0.1813953963E-02
4 2  -0.4625010039E+00   0.4843137675E-01   0.4981557672E+00
5 2  -0.2106822274E+00  -0.1997223911E+00   0.1816384188E-02
6 2  -0.4843281768E-01  -0.5374990457E+00   0.5018414482E+00
0.0000000000E+00   0.0000000000E+00   0.0000000000E+00
-0.1903471721E+01   0.1903471721E+01   0.4864738245E+01
0.1903471721E+01  -0.1903471721E+01   0.4864738245E+01
0.1903471721E+01   0.1903471721E+01  -0.4864738245E+01
}

```

```

Hamiltonian = DFTB {
  SCC = Yes
  ReadInitialCharges = Yes
  MaxSCCIterations = 1
  SlaterKosterFiles = Type2FileNames {
    Prefix="/usr/local/share/slako/"
    Separator = "-"
    Suffix = ".skf"
  }
  MaxAngularMomentum {
    Ti = "d"
    O  = "p"
  }
  Filling = Fermi {
    Temperature [Kelvin] = 0.0
  }
  KPointsAndWeights = Klines {
    1   0.5   0.5  -0.5   # Z
    20  0.0   0.0   0.0   # G
    45  0.0   0.0   0.5   # X
    10  0.25  0.25  0.25  # P
  }
}

```



شکل ۶.۳: ساختار نواری بلور اکسید تیتانیوم

```
ParserOptions {
  ParserVersion = 4
}
```

برای محاسبه ساختار نواری از مختصات بهینه شده استفاده می‌شود در نتیجه گزینه Driver وجود ندارد. در گزینه ReadInitialCharges از بار بدست آمده در محاسبات همگرا شده این مولکول استفاده می‌شود. با بکاربردن این گزینه باید MaxSCCIterations را برابر با ۱ در نظر گرفت. و با بکار بردن Klines می‌توان k-point ها در ناحیه اول بریلوئن را مشخص نمود. پس از اجرا باید فایل خروجی band.out را با بسته dptools به فایلی با پسوند dat تبدیل کرد که با دستور زیر انجام می‌شود:

```
dp_bands band.out band
```

در نهایت ساختار نواری مولکول بلور اکسید تیتانیوم در شکل ۶.۵ نمایش داده شده است.

فصل ۴

برخی جزییات رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی

۱.۴ معادله سکولار در روش تنگابست

در ساختارهای الکترونی مدل تنگابست، تابع موج الکترونی به صورت بسط اوربیتال‌های اتمی بیان می‌شود:

$$\phi(r, \theta, \Phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \Phi), \quad (1.4)$$

$R_{nl}(r)$ و $Y_{lm}(\theta, \Phi)$ به ترتیب تابع‌های شعاعی و هارمونیک کروی هستند. تابع‌های موج (جمع‌های بلاخ) می‌تواند به روش‌های مختلف تعیین شود، اما رایج‌ترین روش ترکیب خطی تابع موج‌های اوربیتالی است. بنابراین تابع‌های موج (جمع‌های بلاخ) $\Phi(k, r)$ به صورت جمع روی تابع موج‌های اوربیتالی $\phi(r - t_m)$ تعریف می‌شود:

$$\Phi_i(k, r) = \frac{1}{N} \sum_{t_m} e^{ik \cdot t_m} \phi_i(r - t_m). \quad (2.4)$$

جمع بلاخ شرایط بلاخ را برآورده می‌کند:

$$\begin{aligned} \Phi_i(k, r + a) &= \frac{1}{N} \sum_{t_m} e^{ik \cdot (t_m - a)} \phi_i(r + a - t_m) \\ &= e^{ik \cdot a} \frac{1}{N} \sum_{t_m - a} e^{ik \cdot t_m} \phi_i(r - (t_m - a)) \\ &= e^{ik \cdot a} \Phi_i(k, r). \end{aligned} \quad (3.4)$$

تابع موج‌های سیستم $\psi_j(k, r)$ به صورت ترکیب خطی جمع‌های بلاخ تعریف می‌شود:

$$\psi_j(k, r) = \sum_i^n c_{ji}(k) \Phi_i(k, r). \quad (۴.۴)$$

ویژه‌مقادیر سیستم بوسیله هامیلتونی تک الکترونی H بدست می‌آید:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad (۵.۴)$$

$$E_j(k) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} = \frac{\int \psi_j^*(k, r) H \psi_j(k, r) dr}{\int \psi_j^*(k, r) \psi_j(k, r) dr} \quad (۶.۴)$$

حال رابطه (۵.۳) را در رابطه (۶.۳) جایگذاری می‌کنیم:

$$\begin{aligned} E_j(k) &= \frac{\sum_{i,i'=1}^n c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k) \langle \Phi_i | H | \Phi_{i'} \rangle}{\sum_{i,i'=1}^n \langle \Phi_i | \Phi_{i'} \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i,i'=1}^n c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k) M_{ii'}(k)}{\sum_{i,i'=1}^n c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k) S_{ii'}(k)}, \end{aligned} \quad (۷.۴)$$

$M_{ii'}(k)$ و $S_{ii'}(k)$ به ترتیب المان‌های ماتریس هامیلتونی و ماتریس هم پوشانی هستند:

$$M_{ii'}(k) = \langle \Phi_i | H | \Phi_{i'} \rangle. \quad (۸.۴)$$

$$S_{ii'}(k) = \langle \Phi_i | \Phi_{i'} \rangle. \quad (۹.۴)$$

برای یک k معلوم نسبت به $c_{ji}^*(k)$ وردش می‌گیریم:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_j(k)}{\delta c_{ji}^*(k)} &= \frac{\sum_{i'=1}^n M_{ii'}(k) c_{ji'}(k)}{\sum_{i,i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)} \\ &- \frac{\sum_{i,i'=1}^n M_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)}{|\sum_{i,i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)|^2} \sum_{i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji'}(k) = 0. \end{aligned} \quad (۱۰.۴)$$

رابطه (آ.۱۰) به فرم زیر بازنویسی می‌شود:

$$- \frac{\sum_{i'=1}^n M_{ii'}(k) c_{ji'}(k)}{\sum_{i,i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)} \left[\frac{\sum_{i,i'=1}^n M_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)}{\sum_{i,i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)} \right] \frac{\sum_{i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji'}(k)}{\sum_{i,i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji}^*(k) c_{ji'}(k)} = 0. \quad (11.4)$$

و به صورت زیر ساده سازی می‌شود:

$$\sum_{i'=1}^n M_{ii'}(k) c_{ji'}(k) - E_j(k) \sum_{i'=1}^n S_{ii'}(k) c_{ji'}(k) = 0. \quad (12.4)$$

و در نهایت به فرم ماتریسی زیر بیان می‌شود.

$$|[H] - E_j(k)[S]| = 0. \quad (13.4)$$

معادله بالا را معادله سکولار می‌نامند و با استفاده از آن می‌توان $E_j(k)$ انرژی ساختار نواری را محاسبه کرد.

۲.۴ انرژی کل کوهن-شم در رهیافت تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی غیرمغناطیسی

چگالی کل به صورت ترکیب خطی چگالی مرجع یا چگالی ورودی $n.(r)$ و افت و خیز چگالی δn بسط داده می شود، در نتیجه انرژی کل کوهن-شم به صورت زیر بازنویسی می شود [۱۹]:

$$n(r') = n'. \quad (۱۴.۴)$$

$$n(r) = n. \quad (۱۵.۴)$$

$$n = n. + \delta n. \quad (۱۶.۴)$$

$$n' = n'. + \delta n'. \quad (۱۷.۴)$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^{DFT}[n] &= \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{(n'. + \delta n')}{|r - r'|} d^3 r' | \psi_i \rangle \\ &+ E_{xc}[n. + \delta n.] + E_{nucl}. \end{aligned} \quad (۱۸.۴)$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^{DFT}[n] &= \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n'.}{|r - r'|} d^3 r' | \psi_i \rangle \\ &+ E_{xc}[n. + \delta n.] + E_{nucl} + \frac{1}{2} \int \frac{\delta n'(n. + \delta n)}{|r - r'|} d^3 r'. \end{aligned} \quad (۱۹.۴)$$

در رابطه بالا جملات $\langle \psi_i | V_{xc}[n.] | \psi_i \rangle$ و $\langle \psi_i | \frac{1}{2} \int \frac{n'.}{|r - r'|} d^3 r' | \psi_i \rangle$ اضافه و کم می شود.

$$\begin{aligned} E_{tot}^{DFT}[n] &= \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \int \frac{n'.}{|r - r'|} d^3 r' + V_{xc}[n.] | \psi_i \rangle \\ &+ E_{xc}[n. + \delta n.] + E_{nucl} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta n'(n. + \delta n)}{|r - r'|} d^3 r d^3 r' \\ &- \frac{1}{2} \iint \frac{n'.(\delta n + n.)}{|r - r'|} d^3 r d^3 r' - \int V_{xc}[n.](n. + \delta n) d^3 r. \end{aligned} \quad (۲۰.۴)$$

حال انرژی پتانسیل تبادلی-همبستگی را حول چگالی مرجع یا چگالی ورودی n تا مرتبه سوم بسط می‌دهیم، جملات خطی مربوط به δn برای هر چگالی ورودی دلخواه n طبق روابط ریاضی همدیگر را حذف می‌کنند.

$$\begin{aligned}
E_{xc}[n. + \delta n] &= E_{xc}[n.] + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}|_{n.} \delta n d^3r \\
&+ \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'}|_{n.} \delta n \delta n' d^3r d^3r' \\
&+ \frac{1}{6} \iiint \frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta n \delta n' \delta n''}|_{n.} \delta n \delta n' \delta n'' d^3r d^3r' d^3r''.
\end{aligned} \tag{۲۱.۴}$$

$$\begin{aligned}
\int V_{xc}[n.](n. + \delta n) d^3r &= \int V_{xc}[n.] n. d^3r. \\
&+ \int V_{xc}[n.] \delta n d^3r
\end{aligned} \tag{۲۲.۴}$$

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = V_{xc}[n]. \tag{۲۳.۴}$$

$$\begin{aligned}
E_{tot}[n] &= \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | \hat{H}. [n_o] | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{n'.n.}{|r - r'|} d^3r d^3r' \\
&+ E_{xc}[n.] - \int V_{xc}[n.] n. d^3r + E_{nucl} \\
&+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'}|_{n.} \right) \delta n \delta n' d^3r d^3r'.
\end{aligned} \tag{۲۴.۴}$$

۳.۴ پتانسیل هارمونیک دافعه

پایه‌های اتمی فشرده شده به صورت اوربیتال‌های اتمی بیان می‌شوند [۸]:

$$\varphi_{\mu}(r') = R_{\mu}(r)Y_{\mu}(\theta, \varphi) \quad (r' = R_{\alpha} + r, \mu \in \alpha). \quad (25.4)$$

$Y_{\mu}(\theta, \varphi)$ تابع‌های کروی حقیقی هستند که باید الکترون‌های مقید که در یک جامد یا مولکول شبیه سازی می‌شوند را نشان دهد. در این مدل اتم‌ها آزاد در نظر گرفته نمی‌شود بلکه اتم‌ها ایزوله در نظر گرفته می‌شود. برای اتم‌های آزاد تابع‌های پایه اوربیتالی گسترده تعریف می‌شود در صورتی که برای اتم‌های ایزوله تابع‌های پایه اوربیتالی باید فشرده باشد، در نتیجه برای تشکیل تابع پایه اوربیتالی از یک شبه اتم استفاده می‌شود و پتانسیل محدود شده $V_{conf}(r)$ به هامیلتونی اضافه می‌شود.

$$H[n] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) + V_{conf}(r). \quad (26.4)$$

این پتانسیل اضافه شده متقارن کروی اوربیتال‌های مربوط به اتم آزاد را فشرده می‌کند و پایه‌های فشرده شده یا بهینه شده بدست می‌آید.

در حالت کلی پتانسیل متقارن کروی^۱ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$V_{conf}(r) = \sum_{i=0}^{\infty} V_{\tau i} r^{\tau i}. \quad (27.4)$$

پتانسیل متقارن کروی فقط بستگی به فاصله بین ذرات دارد. عبارت‌های متفاوتی برای $V_{conf}(r)$ می‌توان در نظر گرفت ولی اثر کمی روی عملکرد دارند. در $i = 0$ پتانسیل متقارن کروی $V_{conf}(r)$ برابر با V است که یک عبارت ثابت می‌باشد و هامیلتونی را شیف‌ت می‌دهد و برای $i = 1$ پتانسیل متقارن کروی یا پتانسیل دافعه هارمونیک $V_{conf}(r)$ بدست می‌آید:

$$V_{conf}(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2. \quad (28.4)$$

که تقریب خوبی برای $V_{conf}(r)$ می‌باشد. در نتیجه r_0 (پارامتر) برابر با $1/85$ شعاع کووالانسی اتم i و هم برابر با یک است.

1) spherically symmetric potential

۴.۴ رابطه سکولار در تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی

۱.۴.۴ رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu.$$

$$E_{tot}^{DFTB} = \sum_i^{valence} \sum_{\nu\mu} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \varphi_{\mu} \rangle + E_{rep}. \quad (29.4)$$

$$\frac{\delta}{\delta c_{i\nu}^*} (E_{tot}^{DFTB} - \sum_i \varepsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)) = 0. \quad (30.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}^{DFTB}}{\delta c_{i\nu}^*} &= \sum_{\mu} c_{i\mu} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &= \sum_{\mu} c_{i\mu} H_{\nu\mu}, \quad \forall \nu \in \alpha, \quad \mu \in \beta. \end{aligned}$$

در نهایت رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu, \quad (31.4)$$

۲.۴.۴ رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu,$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^{SCC-DFTB} &= \sum_i^{valence} \sum_{\nu\mu}^{orbital} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n.] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} (U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) + E_{rep}. \end{aligned} \quad (۳۲.۴)$$

$$\begin{aligned} \Delta q_{\alpha} &= q_{\alpha} - q_{\alpha}^{\dot{}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i^{valence} n_i \sum_{\nu \in \alpha}^{orbital} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} + c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}) - q_{\alpha}^{\dot{}}. \end{aligned} \quad (۳۳.۴)$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^{SCC-DFTB} &= \sum_i^{valence} \sum_{\nu\mu}^{orbital} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n.] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i^{valence} n_i \sum_{\nu \in \alpha}^{orbital} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} + c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}) - q_{\alpha}^{\dot{}} \right) \\ &\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i^{valence} n_i \sum_{\nu \in \alpha}^{orbital} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} + c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}) - q_{\beta}^{\dot{}} \right) + E_{rep}. \end{aligned} \quad (۳۴.۴)$$

$$\frac{\delta}{\delta c_{i\nu}^*} (E_{tot}^{SCC-DFTB} - \sum_i \varepsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)) = 0. \quad (۳۵.۴)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}^{SCC-DFTB}}{\delta c_{i\nu}^*} &= \sum_{\mu} c_{i\mu} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n.] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mu} c_{i\mu} S_{\nu\mu} \sum_{\xi}^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} \\ &= \sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - H_{\nu\mu}^{\dot{}}) = \sum_{\mu} c_{i\mu} H_{\nu\mu}, \quad \forall \nu \in \alpha, \quad \mu \in \beta, \end{aligned} \quad (۳۶.۴)$$

N تعداد اتم‌های سیستم است.

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta c_{i\nu}^*} \left(\sum_i \varepsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \right) = \\ & \frac{\delta}{\delta c_{i\nu}^*} \sum_i \varepsilon_i \left(\sum_{\nu\mu} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \langle \varphi_\nu | \varphi_\mu \rangle - 1 \right) \quad (37.4) \\ & = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} S_{\nu\mu}, \quad \forall \quad \nu \in \alpha, \quad \mu \in \beta. \end{aligned}$$

در نهایت رابطه سکولار (معادل معادله کوهن-شم در تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی خودسازگار بار به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall \mu, i. \quad (38.4)$$

۳.۴.۴ رابطه سکولار برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده

$$\sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} (H_{\nu\mu\sigma} - \varepsilon_{i\sigma} S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu, \sigma,$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^{S-DFTB} &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{valence\ orbital} \sum_{\nu\mu} n_{i\sigma} c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} (U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^N \sum_{l \in \alpha} \sum_{l' \in \alpha} p_{\alpha l} p_{\alpha l'} w_{\alpha ll'} + E_{rep}. \end{aligned} \quad (39.4)$$

$$\begin{aligned} \Delta q_{\alpha} &= q_{\alpha} - \dot{q}_{\alpha} \\ &= \frac{1}{4} \sum_i^{valence\ orbital} n_i \sum_{\nu \in \alpha}^{Ao} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} + c_{i\nu\sigma} c_{i\mu\sigma}^* S_{\mu\nu\sigma}) - \dot{q}_{\alpha}. \end{aligned} \quad (40.4)$$

$$p_{\alpha l} = q_{\alpha l\uparrow} - q_{\alpha l\downarrow}. \quad (41.4)$$

$$q_{\alpha l\sigma} = \frac{1}{4} \sum_i^{valence\ orbital} n_{i\sigma} \sum_{\nu \in l\alpha} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} + c_{i\nu\sigma} c_{i\mu\sigma}^* S_{\mu\nu}). \quad (42.4)$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^{S-DFTB} &= \sum_i^{valence\ orbital} \sum_{\nu\mu} n_{i\sigma} c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{4} \sum_i^{valence\ orbital} n_{i\sigma} \sum_{\nu \in \alpha}^{Ao} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} + c_{i\nu\sigma} c_{i\mu\sigma}^* S_{\mu\nu}) - \dot{q}_{\alpha} \right) \\ &\left(\frac{1}{4} \sum_i^{valence\ orbital} n_{i\sigma} \sum_{\nu \in \alpha}^{Ao} \sum_{\mu}^N (c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} + c_{i\nu\sigma} c_{i\mu\sigma}^* S_{\mu\nu}) - \dot{q}_{\beta} \right) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^N \sum_{l \in \alpha} \sum_{l' \in \alpha} (q_{\alpha l\uparrow} - q_{\alpha l\downarrow})(q_{\alpha l'\uparrow} - q_{\alpha l'\downarrow}) w_{\alpha ll'} + E_{rep}. \end{aligned} \quad (43.4)$$

$$\frac{\delta}{\delta c_{i\nu\sigma}^*} (E_{tot}^{SDFTB} - \sum_i \varepsilon_{i\sigma} (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)) = 0. \quad (44.4)$$

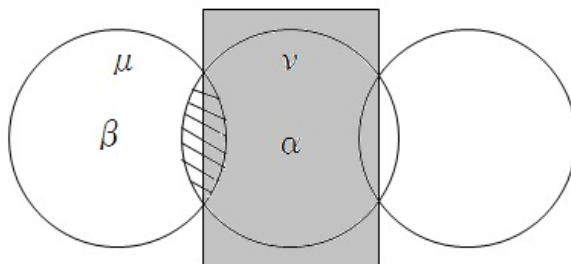
$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}^{SDFTB}}{\delta c_{i\nu\sigma}^*} &= \sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} \langle \varphi_{\nu} | \hat{H} \cdot [n, \cdot] | \varphi_{\mu} \rangle \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} \sum_{\xi}^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} \\ &+ \frac{1}{V} c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} \sum_{l'' \in \alpha} (q_{\alpha l'' \uparrow} - q_{\alpha l'' \downarrow}) w_{\alpha l l''} \\ &+ \frac{1}{V} c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu} \sum_{l'' \in \alpha} (q_{\alpha l'' \uparrow} - q_{\alpha l'' \downarrow}) w_{\alpha l' l''} \\ &= \sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} [(H_{\nu\mu} - H_{\nu\mu}^1) + \frac{1}{V} S_{\nu\mu} \sum_{l'' \in \alpha} (w_{\alpha l l''} + w_{\alpha l' l''}) p_{\alpha l l''}] \\ &= \sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} H_{\nu\mu\sigma}, \quad \forall \nu \in \alpha, \quad \mu \in \beta, \end{aligned} \quad (45.4)$$

N تعداد اتم‌های سیستم است.

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta c_{i\nu\sigma}^*} (\sum_i \varepsilon_{i\sigma} (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)) &= \\ \frac{\delta}{\delta c_{i\nu\sigma}^*} \sum_i \varepsilon_{i\sigma} (\sum_{\nu\mu} c_{i\nu\sigma}^* c_{i\mu\sigma} \langle \varphi_{\nu} | \varphi_{\mu} \rangle - 1) & \quad (46.4) \\ = \varepsilon_{i\sigma} \sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} S_{\nu\mu}, \quad \forall \quad \nu \in \alpha, \quad \mu \in \beta. \end{aligned}$$

در نهایت رابطه سکولار (معادل معادله کوهن-شم در تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) برای روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی اسپین-قطبیده به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu\sigma} (H_{\nu\mu\sigma} - \varepsilon_{i\sigma} S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall \mu, i, \sigma, \quad (47.4)$$



شکل ۱.۴: توزیع اوربیتال‌های شبه اتمی مربوط به اتم‌های α و β

۵.۴ آنالیز بار مولیکن

در آنالیز بار توزیع بار در مولکول بررسی می‌شود. در این روش بار به جای اینکه به مولکول نسبت داده شود به اتم‌ها نسبت داده می‌شود [۸]. به این منظور برای اتم‌ها ناحیه هندسی تعریف می‌شود سپس روی این حجم از چگالی بار انتگرال می‌گیریم. آنالیز جمعیت مولیکن بر مبنای ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی است. Δq_α بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^*, \quad (۴۸.۴)$$

q_α تعداد الکترون‌های والانس برای اتم آزاد و q_α از آنالیز بار مولیکن بدست می‌آید و برابر با الکترون‌های اتم ایزوله است در نتیجه Δq_α افت و خیز بار اتم α است. با توجه به در نظر گرفتن یک حجم V_α (شکل ۱.۳) آنالیز بار مولیکن^۲ بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\begin{aligned} q_\alpha &= \int n(r) d^3r = \sum_i n_i \int_{V_\alpha} |\psi_i|^2 d^3r \\ &= \sum_i n_i \sum_{\mu\nu} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \int_{V_\alpha} \varphi_\nu^*(r) \varphi_\mu(r) d^3r, \end{aligned} \quad (۴۹.۴)$$

اگر ν و μ هیچکدام مربوط به اتم α نباشد بدلیل اینکه انتگرال روی حجم اتم α گرفته می‌شود انتگرال صفر می‌شود، اگر ν و μ هر دو مربوط به اتم α باشد انتگرال برابر $\delta_{\nu\mu}$ است و یک ضریب ثابت اضافه می‌کند که از آن صرف نظر شده است (اوربیتال‌های متفاوت یک اتم متعامد هستند) و اگر ν مربوط به اتم α و μ مربوط به اتم β باشد باید هم پوشانی اوربیتال‌ها را در نظر گرفت (شکل ۱.۳):

$$\begin{aligned} \int_{V_\alpha} \varphi_\nu^*(r) \varphi_\mu(r) d^3r &\approx \frac{1}{V} \int_V \varphi_\nu^*(r) \varphi_\mu(r) d^3r, \\ &= \frac{1}{V} S_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (۵۰.۴)$$

2) Analysis population Mulliken

در شکل ۱.۳ ناحیه سایه زده حجم V_α را نشان می‌دهد، کره‌ها ناحیه‌های هندسی مربوط به اوربیتال‌ها هستند و ناحیه هاشورخورده هم اشاره به ناحیه هم‌پوشانی دارد. $\mu \in \beta$ و $\nu \in \alpha$ می‌باشد. انتگرال $\varphi_\nu^*(r)\varphi_\mu(r)$ روی حجم اتم α تمام هم‌پوشانی را شامل نمی‌شود زیرا نصف هم‌پوشانی خارج از ناحیه حجم اتم α قرار می‌گیرد. در نهایت q_α به صورت زیر بدست می‌آید:

$$q_\alpha = \sum_i^{valence\ orbital} n_i \sum_{\nu \in \alpha}^{Ao} \sum_{\mu} \frac{1}{2} (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} + c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}). \quad (51.4)$$

یا به صورت زیر است:

$$q_\alpha = \sum_i^{vo} n_i \sum_{\nu \in \alpha}^{Ao} \sum_{\mu} (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu}). \quad (52.4)$$

۶.۴ قانون Slater-Koster

۱.۶.۴ تبدیل Slater-Koster

انتگرال هم پوشانی زیر را در نظر بگیرید [۸]:

$$s_{xx} = \int p_x(\mathbf{r}) p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r, \quad (53.4)$$

اوربیتال p_x در مرکز و اوربیتال دیگر p_x در $\mathbf{R}$ می باشد (شکل ۲.۳ (a)). حال محورهاى مختصات طبق شکل ۲.۳ (b) در جهت عقربه های ساعت چرخانده می شود به صورتی که اوربیتال p_x در $\mathbf{R}$ به $\mathbf{R} = R\hat{Z}$ انتقال پیدا می کند و هردو اوربیتال p_x به ترکیب خطی p_x و p_z در دستگاه مختصات جدید تبدیل می شوند، و انتگرال هم پوشانی جمع چهار عبارت زیر می شود:

$$\begin{aligned} s_{xx} &= \int p_x(\mathbf{r}) p_x(\mathbf{r} - R\hat{Z}) \sin^2 \alpha d^3r \\ &+ \int p_z(\mathbf{r}) p_z(\mathbf{r} - R\hat{Z}) \cos^2 \alpha d^3r \\ &+ \int p_x(\mathbf{r}) p_z(\mathbf{r} - R\hat{Z}) \cos \alpha \sin \alpha d^3r \\ &+ \int p_z(\mathbf{r}) p_x(\mathbf{r} - R\hat{Z}) \cos \alpha \sin \alpha d^3r. \end{aligned} \quad (54.4)$$

دو انتگرال آخر بدلیل تقارن صفر هستند در نتیجه رابطه s_{xx} به صورت زیر می شود که قانون تبدیل Slater-Koster برای جفت اوربیتال های مشخص نامیده می شود.

$$s_{xx} = \chi^2 s(pp\sigma) + (1 - \chi^2) s(pp\pi), \quad (55.4)$$

$\chi = \cos \alpha$ برابر با کسینوس جهت R می باشد. برای راحتی $y = 0$ در نظر گرفته شده اما رابطه بالا برای $y \neq 0$ هم بکار برده می شود.

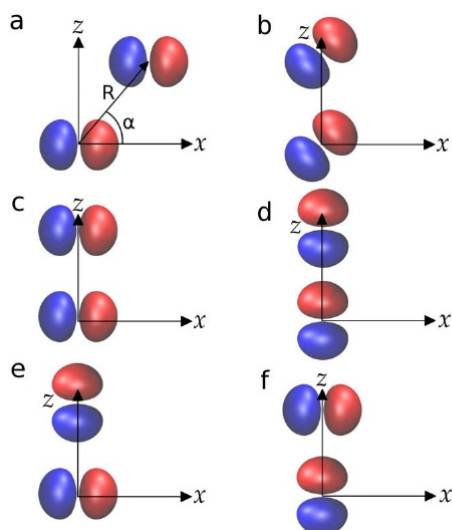
اگر محور اوربیتال های p بر محور بردار متصل کننده دو اوربیتال R ، موازی باشد σ پیوندی^۳ را بکار می بریم اگر محور اوربیتال های p بر محور بردار متصل کننده دو اوربیتال R ، عمود باشد π پیوندی^۴ را بکار می بریم. انتگرال های زیر را انتگرال های Slater-Koster^۵ می نامند:

$$s(pp\sigma) = \int p_z(\mathbf{r}) p_z(\mathbf{r} - R\hat{Z}) d^3r, \quad (56.4)$$

3) σ binding

4) π binding

5) Slater-Koster integrals



شکل ۲.۴: نشان‌دهنده محاسبه انتگرال هم‌پوشانی (a) یک اوربیتال p_x در مرکز و اوربیتال دیگر در راستای R می‌باشد. (b) محورهای مختصات ساعتگرد چرخانده شده است و که باعث می‌شود تابع‌های موج بصورت ترکیب خطی p_x و p_z بیان شود. (c) انتگرال $S(pp\pi)$ (d) انتگرال $S(pp\sigma)$ (e, f) مربوط به انتگرال‌هایی هستند که بدلیل تقارن صفر می‌باشند. (برگرفته از مرجع [۸])

$$s(pp\pi) = \int p_x(\mathbf{r}) p_x(\mathbf{r} - R\hat{z}) d^3r, \quad (57.4)$$

p_x تابع‌های شعاعی مربوط به تابع‌های پایه μ و ν هستند که ν مربوط به اتم α و μ مربوط به اتم β است. قانون تبدیل Slater-Koster و انتگرال‌های Slater-Koster برای تابع‌های شعاعی متفاوت $R_\mu(r)$ و $R_\nu(r)$ می‌تواند محاسبه شود ولی باید توجه کرد که برای المانهای ماتریس فقط دو مقدار $s(pp\sigma)$ و $s(pp\pi)$ برای انتگرالهای Slater-Koster وجود دارد. ده انتگرال Slater-Koster که با نمادهای $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$, $sd\sigma$, $sd\pi$, $pd\sigma$, $pd\pi$, $pp\sigma$, $pp\pi$ و $ss\sigma$ نشان داده می‌شود و p , s و d هم برای $l = 0, 1, 2$ می‌باشد. تبدیل Slater-Koster که در اینجا بیان شد روی انتگرال هم‌پوشانی متمرکز شده است در صورتی که تبدیل Slater-Koster برای المانهای ماتریس هامیلتونی نیز بکار برده می‌شود.

۲.۶.۴ محاسبه انتگرال‌های Slater-Koster

۱. انتگرال‌های هم‌پوشانی

$$S_{\nu\mu}(\tau) = \langle \varphi_{\nu\tau_1} | \varphi_{\mu\tau_2} \rangle, \quad (58.4)$$

τ	$\tilde{Y}_{\tau_1}(\theta_1, \varphi)$	$\tilde{Y}_{\tau_2}(\theta_2, \varphi)$	$\phi(\theta_1, \theta_2)$
$dd\sigma$	$d_{3z^2-r^2}$	$d_{3z^2-r^2}$	$\frac{5}{8}(3\cos^2\theta_1 - 1)(3\cos^2\theta_2 - 1)$
$dd\pi$	d_{zx}	d_{zx}	$\frac{15}{4}\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_2$
$dd\delta$	d_{xy}	d_{xy}	$\frac{15}{16}\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2$
$pd\sigma$	p_z	$d_{3z^2-r^2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\cos\theta_1(3\cos^2\theta_2 - 1)$
$pd\pi$	p_x	d_{zx}	$\frac{\sqrt{45}}{4}\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_2$
$pp\sigma$	p_z	p_z	$\frac{3}{2}\cos\theta_1\cos\theta_2$
$pp\pi$	p_x	p_x	$\frac{3}{4}\sin\theta_1\theta_2$
$sd\sigma$	s	$d_{3z^2-r^2}$	$\frac{\sqrt{5}}{4}(3\cos^2\theta_2 - 1)$
$sp\sigma$	s	p_z	$\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta_2$
$ss\sigma$	s	S	$\frac{1}{2}$

جدول ۱.۴: نشان‌دهنده قسمت زاویه‌ای اوربیتال‌های پایه Y_{τ_i} و انتگرال Slater-Koster τ (برگرفته از مرجع [۸])

τ_1 و τ_2 نشان‌دهنده قسمت زاویه‌ای اوربیتال‌های پایه می‌باشد:

$$\varphi_{\nu\tau_1} = R_\nu(r)Y_{\tau_1}(\theta, \varphi) = R_\nu(r)\Theta_{\tau_1}(\theta)\Phi_{\tau_1}(\varphi), \quad (۵۹.۴)$$

$$\varphi_{\mu\tau_2} = R_\mu(r)Y_{\tau_2}(\theta, \varphi) = R_\mu(r)\Theta_{\tau_2}(\theta)\Phi_{\tau_2}(\varphi), \quad (۶۰.۴)$$

$R(r)$ تابع شعاعی و $Y_{\tau_i}(\theta, \varphi)$ قسمت زاویه‌ای هستند. مقادیر متفاوت برای قسمت زاویه‌ای در جدول ۱.۳ نشان داده شده است.

φ_ν در مبدا و φ_μ در $\vec{R} = R\hat{z}$ در نظر گرفته می‌شود:

$$S_{\nu\mu}(\tau) = \int [R_\nu(\vec{r}_1)\Theta_{\tau_1}(\theta_1)\Phi_{\tau_1}(\varphi_1)][R_\mu(\vec{r}_2)\Theta_{\tau_2}(\theta_2)\Phi_{\tau_2}(\varphi_2)]d^3r. \quad (۶۱.۴)$$

$$\vec{r}_1 = \vec{r}.$$

$$\vec{r}_2 = \vec{r} - R\hat{z}.$$

اگر مختصات به مختصات استوانه‌ای تغییر داده شود $S_{\nu\mu}(\tau)$ تبدیل به رابطه زیر می‌شود:

$$S_{\nu\mu}(\tau) = \iint dz d\rho R_{\nu}(\vec{r}_1) R_{\nu}(\vec{r}_2) \Theta_{\tau_1}(\theta_1) \Theta_{\tau_2}(\theta_2) \int_0^{2\pi} \Phi_{\tau_1}(\varphi_1) \Phi_{\tau_2}(\varphi_2) d\varphi, \quad (62.4)$$

محور تقارن محور z و ρ فاصله تا محور z در مختصات استوانه‌ای می‌باشد، می‌توان انتگرال بالا به را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$S_{\nu\mu}(\tau) = \iint dz d\rho R_{\nu}(\vec{r}_1) R_{\nu}(\vec{r}_2) \phi_{\tau}(\theta_1, \theta_2), \quad (63.4)$$

$$\phi_{\tau}(\theta_1, \theta_2) = \int_0^{2\pi} Y_{\tau_1}(\theta_1, \varphi) Y_{\tau_2}(\theta_2, \varphi) d\varphi. \quad (64.4)$$

رابطه $\phi_{\tau}(\theta_1, \theta_2)$ را Slater-Koster integral می‌نامند و مقدارهای متفاوت آن جدول‌بندی شده و در جدول ۱.۳ نشان داده شده است.

۲. انتگرال‌های هامیلتونی

المان‌های ماتریس هامیلتونی Slater-Koster به صورت زیر بیان می‌شود:

$$H_{\nu\mu}(\tau) = \langle \varphi_{\nu\tau_1} | \hat{H} \cdot [n \cdot] | \varphi_{\mu\tau_2} \rangle. \quad (65.4)$$

محاسبه المان‌های ماتریس هامیلتونی Slater-Koster شبیه به المان‌های ماتریس هم‌پوشانی Slater-Koster است.

$$\hat{H} \cdot [n \cdot] = -\frac{1}{\gamma} \nabla^2 + V_{eff,\alpha}[n \cdot, \alpha](r) + V_{eff,\beta}[n \cdot, \beta](r), \quad \nu \in \alpha, \mu \in \beta, \quad (66.4)$$

که α و β اتم‌های متفاوت را نشان می‌دهد. پتانسیل موثر کوهن-شم به صورت زیر تقریب زده می‌شود:

$$V_{eff,\alpha}[n \cdot, \alpha](r) \approx V_{eff,\alpha}^{conf}(r) - V_{conf,\alpha}(r), \quad (67.4)$$

$V_{eff,\alpha}^{conf}(r)$ پتانسیل موثر کوهن-شم برای شبه اتم‌های محدود شده اما بدون در نظر گرفتن پتانسیل هارمونیک دافعه، $V_{conf,\alpha}(r)$ پتانسیل محدود شده برای بهینه سازی اوربیتال‌های پایه و $V_{eff,\alpha}[n \cdot, \alpha](r)$ پتانسیل موثر کوهن-شم مربوط به یک سیستم واقعی می‌باشد. در نتیجه هامیلتونی تبدیل به رابطه زیر می‌شود:

$$\hat{H} \cdot [n \cdot] = -\frac{1}{\gamma} \nabla^2 + V_{eff,\alpha}^{conf}(r) - V_{conf,\alpha}(r) + V_{eff,\beta}^{conf}(r) - V_{conf,\beta}(r). \quad (68.4)$$

و المان‌های ماتریس نیز برابر است با:

$$\begin{aligned}
 H_{\nu\mu}(\tau) &= \\
 &= \varepsilon_{\nu}^{conf} S_{\nu\mu}(\tau) + \langle \varphi_{\nu\tau_1} | V_{eff,\beta}^{conf}(r) - V_{conf,\alpha}(r) - V_{conf,\beta}(r) | \varphi_{\mu\tau_2} \rangle \\
 &= \varepsilon_{\mu}^{conf} S_{\nu\mu}(\tau) + \langle \varphi_{\nu\tau_1} | V_{eff,\alpha}^{conf}(r) - V_{conf,\alpha}(r) - V_{conf,\beta}(r) | \varphi_{\mu\tau_2} \rangle,
 \end{aligned} \tag{۶۹.۴}$$

رابطه بالا بستگی به این دارد که چپ با $-\frac{1}{r} \nabla^2 + V_{eff,\alpha}^{conf}(r)$ یا راست با $-\frac{1}{r} \nabla^2 + V_{eff,\beta}^{conf}(r)$ اثر کرده باشد. φ_{μ} ها ویژه حالت‌های اتم‌های محدود شده با ویژه مقادیر ε_{μ}^{conf} هستند. $H_{\nu\mu}(\tau)$ در نهایت به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$\begin{aligned}
 H_{\nu\mu}(\tau) &= \varepsilon_{\mu}^{conf} S_{\nu\mu}(\tau) + \iint dz d\rho R_{\nu}(r_{\alpha}) R_{\mu}(r_{\beta}) \phi_{\tau}(\theta_1, \theta_2) \\
 &\quad [V_{eff,\alpha}^{conf}(r) - V_{conf,\alpha}(r) - V_{conf,\beta}(r)].
 \end{aligned} \tag{۷۰.۴}$$

$$\phi_{\tau}(\theta_1, \theta_2) = \int_0^{2\pi} Y_{\tau_1}(\theta_1, \varphi) Y_{\tau_2}(\theta_2, \varphi) d\varphi. \tag{۷۱.۴}$$

مراجع

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn "Inhomogeneous Electron Gas" Phys. Rev. Vol. 136, B864, 1964 .
- [2] W. Kohn and L. J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" Phys. Rev. Vol. 140, A1133, 1965 .
- [3] E. Runge and E. K. U. Gross "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems" Phys. Rev. Lett. Vol. 52, 997, 1984 .
- [4] R. Van Leeuwen "Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory" Phys. Rev. Lett. Vol. 82, 3863, 1999 .
- [5] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon" Phys. Rev. B. Vol. 51, 12947, 1995 .
- [6] G-H. Fan and K-L. Han "Efficient Implementation of Time-Dependent Density Functional-Based Tight-Bind Method on Multi-core and GPU System " Commun. Comput. Chem. Vol. 1, 124, 2013 .
- [7] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, and Th. Frauenheim "Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory" Phys. Rev. B. Vol. 63, 085108, 2001 .
- [8] P. Koskinen, and V. Mäkinen "Density-Functional Tight-Binding for Beginners" Computational Materials Science. Vol. 47, 273 2009 .
- [9] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices." Z. Phys, Vol. 52, 555 1928.
- [10] G. GROSSO and G. P. PARRAVICINI Solid State Physics ACADEMIC PRESS 2000.
- [11] J. C. Slater and G. F. Koster "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem" Phys. Rev. Vol. 94, 1498, 1954 .
- [12] M. Elstner, "SCC-DFTB: What Is the Proper Degree of Self-Consistency?" J. Phys. Chem. A. Vol. 111, 5614 2007.
- [13] H. ESUHEIQ and I. BERCIERT "Optimized LCAO Version for Band Calculations" phys. stat. sol. b. Vol. 90, 621 1978.
- [14] W. Matthew, C. Foulkes and R. Haydock "Tight-binding models and density-functional theory" Phys. Rev. B. Vol. 39, 12520 1989.
- [15] G. Seifert and J. Joswig "Density-functional tight binding—an approximate density-functional theory method" WIREs. Comput. Mol. Sci. Vol. 2, 456 2012.

- [16] M. Elstner, "The SCC-DFTB method and its application to biological systems" *Theor. Chem. Acc.* Vol. 116, 316 2006.
- [17] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai and R. Scholz "A Self-Consistent Charge Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology" *Phys. Status. Solidi. b.* Vol. 217, 41 2000.
- [18] C. Kohler, G. Seifert, U. Gerstmann, M. Elstner, H. Overhof and Th. Frauenheimb "Approximate density-functional calculations of spin densities in large molecular systems and complex solids" *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 3, 2001.
- [19] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert "Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties" *Phys. Rev. B.* Vol. 58, 7260 1998.
- [20] A. Domínguez, B. Aradi, T. Frauenheim, V. Lutsker and T. A. Niehaus, "Extensions of the Time-Dependent Density Functional Based Tight-Binding Approach" *J. Chem. Theory Comput.* Vol. 9, 4901 2013.
- [21] M. Gaus, Q. Cui and M. Elstner, "DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method (SCC-DFTB)" *J. Chem. Theory Comput.* Vol. 7, 931 2011.
- [22] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Kohler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. D. Carlo and S. Suhai, "Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties" *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 14, 3015 2002.
- [23] www.dftb.org