بسمه تعالی

**کارگاه پیشرفته‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی**

**محاسبه‌ی خواص بلورهای اپتیکی**

# معرفی و بررسی روش نیم-اشغال

**گرد آورنده:**

**سید محمدحسین مدرسی، حسین کریمی**

**(دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان)**

**۲۲ و ۲۳ آبان ۹۷**

## فهرست مطالب


۱- پیشگفتار ..... ۱

۲- چالش گاف‌نواری ..... ۱

۳- روش نیم-اشغال ..... ۲

۴- نحوه‌ی انجام محاسبات به روش DFT-1/2 با بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ ..... ۷

۴-۱- معرفی فایل ورودیِ DFT-1/2 ..... ۷

۴-۲- بهینه سازی پارامتر CUT ..... ۹

۴-۳- اجرای یک محاسبه‌ی ساده با PBE-1/2 ..... ۱۱

۴-۴- رسم ساختارِ الکترونی به روش PBE-1/2 ..... ۱۴


## ۱- پیشگفتار

نظریه تابعی چگالی (DFT) یک نظریه حالت پایه است که در آن توزیع چگالی الکترونی نقش اساسی را ایفا می‌کند. کاربردهای عملی DFT مبتنی بر تقریب‌هایی است که بر روی پتانسیل تبادلی-همبستگی معادلات تک ذره‌ی کان-شم زده می‌شود. رایج‌ترین این تقریب‌ها، تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) است. ثابت شده است که DFT در توصیف ویژگی‌های ساختاری و الکترونی انواع مواد، از اتم‌ها و مولکول ها گرفته تا بلورهای ساده و سیستم‌های گسترده‌ی پیچیده بسیار موفق بوده است. با وجود این که تقریب‌های LDA و GGA بسیاری از ویژگی‌های حالت پایه را با دقت خوبی پیش‌بینی کرده‌اند، خصوصیات الکترونی پیش‌بینی شده در آنها نظیر گاف‌نواری، بسیار از مقادیر تجربی کوچکتر هستند. در این درس‌نامه علاوه بر اشاره به چالش محاسبه‌ی گاف نواری، به معرفیِ کاملِ روش نیم-اشغال تحت عنوان DFT-1/2 می‌پردازیم. در پایان نحوه‌ی استفاده از این روش را در بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ با ارائه‌ی یک مثال توضیح می‌دهیم.

## ۲- چالش گاف نواری

به منظور حل معادله‌ی شرودینگر بس-الکترونی روش‌های مختلفی از جمله تقریب هارتری، هارتری-فوک و نظریه تابعی چگالی ارائه شده است. همه‌ی این روش‌ها معادله‌ی شرودینگر بس-الکترونی را به یک دسته معادلات تک-ذره تبدیل می‌کنند که باید به روش خودسازگار حل شوند. با بدست آوردن ویژه مقادیرِ این معادلات تک-ذره می‌توان

گاف نواری را در مواد عایق و نیمه‌هادی محاسبه کرد. به طور کلی گاف نواری در این روش‌ها به صورت زیر تعریف می‌شود:

(۱) بیشترین ویژه‌مقدار انرژی در نوار ظرفیت-کمترین ویژه‌مقدار انرژی در نوار هدایت=گاف نواری

چالشی که همواره پیش روی محققان بوده است، عدم هم‌خوانی مقادیر گاف انرژی بدست آمده توسط این روش‌ها، با مقادیر تجربی بوده است. به عنوان نمونه در روش هارتری-فوک گاف نواری برای مواد عایق و نیمه‌هادی معمولا ۲ تا ۳ برابرِ مقادیر تجربی آن‌ها بدست می‌آید. این در حالی است که در نظریه تابعی چگالی این مقادیر همواره حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد کمتر از مقادیر تجربی پیش‌بینی می‌شوند. منشأ این خطا در نظریه تابعی چگالی به جمله‌ی انرژی تبادلی-همبستگی باز می‌گردد زیرا به دلیل نامعلوم بودن، همواره آن را تقریب می‌زنیم. تاکنون تلاش‌های زیادی برای رفع این مشکل صورت گرفته است، که ازجمله‌ی آن‌ها تصحیح GW، تقریب LDA+U و توابع هیبریدی(ترکیبی) و روش DFT-1/2 است، از میان روش‌های نام برده روش DFT-1/2 را به عنوان یک روش کارا و توانمند در محاسبه‌ی گاف نواری، نزدیک به مقادیرِتجربی، مورد بررسی قرار می‌دهیم.

## ۳- روش نیم-اشغال

در چارچوب مطالعات نظری، محاسبات ابتدا به ساکن بر اساس نظریه تابعی چگالی، غالبا برای پیش‌بینی و محاسبه‌ی خواصِ فیزیکی مواد جدید بکار می‌رود. این رویکرد سبب دست‌یابی به دستاوردها و موفقیت‌های بزرگی در رابطه با خواص حالت پایه‌ی سیستم‌ها شده است، خواصی مانند انرژی کل سیستم، طول پیوندها و ثابت‌های شبکه. در نتیجه مطالعه‌ی روش‌های کم‌هزینه‌ی محاسباتی، برای بدست آوردن ساختار نواری دقیق مواد از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا می‌تواند مسیر جدیدی را برای مطالعه‌ی مواد پیچیده‌تر باز کند، مانند مطالعه‌ی ساختارهای واندروالس، نقص‌های بلوری و آلیاژها. برای بهبود بازدهی محاسبات، هنگامی که بخواهیم دقت را نیز چاشنی کار کنیم، فریرا و هم‌کارانش در سال ۲۰۰۸ روش DFT-1/2 را برای محاسبه‌ی تصحیحات خودانرژی در چارچوب تقریب‌های مرسوم نظریه تابعی چگالیِ کان-شم، توسعه دادند. از آن‌جایی که این روش را می‌توان هم برای تقریب چگالی موضعی LDA و هم تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته GGA مورد استفاده قرار داد، امروزه معمولا با نام DFT-1/2 شناخته می‌شود. روش پیشنهاد شده قادر است نتایج گاف نواری را با دقتی مشابه با تقریب GW، اما با هزینه‌ی محاسباتیِ برابر با تابعی‌های مرسومِ نظریه‌ی تابعی چگالی انجام دهد. این فرمول‌بندی همچنین مبرّی از هرگونه پارامتر قابل تنظیم و تجربی است. روش DFT-1/2 از دلِ نظریه‌ی گذار حالت Slater-Janak استخراج شده، که هدف آن حل چالشِ بکار بردن یونش در مورد سیستم‌های جامد بی‌نهایت بوده است که در نهایت توانست یک نقشه‌ی عملی برای محاسبات گاف نواریِ نیمه‌رساناها ارائه دهد. روش نیم-اشغال فرمول بندی خود را به کمک قضیه یاناک بدست آورده است. قضیه یاناک بیان

می‌کند که مشتق انرژی کل E(N) از یک سیستم با N الکترون نسبت به عدد اشغال ویژه حالت $f_\alpha$، به وسیله‌ی ویژه‌مقدار کان-شم مربوط به آن داده می‌شود:

$$\frac{\partial E(N)}{\partial f_\alpha} = e_\alpha(f_\alpha) \tag{۲}$$

اگر از رابطه‌ی ۲ نسبت به عدد اشغال $f_\alpha$ از حالت یون تا اتم انتگرال بگیریم و فرض کنیم که ویژه مقدار کان-شم $e_\alpha(f_\alpha)$ به طور خطی با عدد اشغال تغییر می‌کند، رابطه‌ی زیر را خواهیم داشت:

$$\int_{-1}^{0} \frac{\partial E(N)}{\partial f_\alpha} df_\alpha = \int_{-1}^{0} e_\alpha(f_\alpha) df_\alpha \rightarrow E_\alpha(0) - E_\alpha(-1) = e_\alpha(-1/2) \tag{۳}$$

این خطی بودن به اثبات رسیده است. در ابتدای استفاده از روش نیم-اشغال محققان علت این که چرا این تقریب به خوبی کار می‌کند را نمی‌دانستند. فریرا و همکارانش در سال‌های ۲۰۰۸ و ۲۰۱۱ با شروع از رابطه‌ی مربوط به ویژه مقدار کان-شم به درکی از این موضوع رسیدند که در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

$$e_\alpha(f_\alpha) = KE[n_\alpha] + \int V_{nucleus}(r) n_\alpha(r) d^3r + \iint d^3r d^3r' \frac{n_\alpha(r) n(r')}{|r-r'|} + \int d^3r n_\alpha(r) \frac{\partial E_{XC}}{\partial n(r')} \tag{۴}$$

در رابطه‌ی بالا $e_\alpha(f_\alpha)$ ویژه مقدار کان-شم، $n_\alpha = \psi^* \psi$ چگالی عددی حالت کان-شم و $n = \sum_i f_i n_i$ چگالی تعداد مربوط به کل ابر الکترونی، و $KE[n_\alpha]$ تابعی انرژی جنبشیِ تک الکترونی است. اگر از رابطه‌ی ۴ نسبت به عدد اشغال $f_\alpha$ مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\frac{\partial e_\alpha}{\partial f_\alpha} = 2S_\alpha \tag{۵}$$

که $S_\alpha$ به صورت زیر تعریف می‌شود و به آن خودانرژیِ کل گفته می‌شود. اولین جمله‌ی رابطه‌ی ۶ را خودانرژیِ توزیع بار $n_\alpha$ می‌نامند. در بسیاری از موارد این جمله مهمترین جمله و جمله‌ی غالب است، و به همین دلیل از ذکر مابقی جملات صرف نظر کرده‌ایم.

$$S_\alpha = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n_\alpha(r) n_\alpha(r')}{|r-r'|} + \cdots + \cdots + \cdots \tag{۶}$$

یک مقایسه‌ی عددی بین جمله‌ی اول و خودانرژیِ کل انجام شده است که به صورت زیر است:

| | Be | Ne | Mg | Ar | Ca |
|---|---|---|---|---|---|
| Electrostatic Self-Energy | 0.349 | 0.960 | 0.287 | 0.547 | 0.224 |
| Self-Energy | 0.252 | 0.624 | 0.214 | 0.402 | 0.169 |

با انتگرال گیری از رابطه‌ی ۵ از حالت اتم تا حالت نیم-یون رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$e_\alpha\left(-\frac{1}{2}\right) - e_\alpha(0) = \int_0^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial e_\alpha}{\partial f_\alpha} = -S_\alpha \tag{۷}$$

با قرار دادن رابطه‌ی ۷ در رابطه‌ی ۳ به رابطه‌ی زیر خواهیم رسید:

$$E(-1) = E(0) - e_\alpha(0) + S_\alpha \tag{۸}$$

این رابطه همان رابطه‌ای است که مفهوم فیزیکیِ روش نیم-اشغال را بیان می‌کند. معنی این رابطه این است که یونش الکترون از حالت α نه‌تنها نیازمند مقدارِ منفیِ ویژه مقدار کان-شم است بلکه به خودانرژی حالت α نیز نیاز دارد. با استفاده از معادلات ۷ و ۸ می‌توان انرژی یونیزاسیون I و الکترون‌خواهی A را در یک سیستم N الکترونی محاسبه کرد که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$I = E(N-1) - E(N) = -e_v(-1/2) \tag{۹}$$

$$A = E(N) - E(N+1) = -e_c(+1/2) \tag{۱۰}$$

که $e_v\left(-\frac{1}{2}\right)$ و $e_c\left(+\frac{1}{2}\right)$ به ترتیب نشان‌دهنده ویژه‌انرژی‌های کان-شمِ مربوط به بیشینه‌ی نوار ظرفیت و کمینه‌ی نوار هدایت در حالت نیم-اشغال هستند. با این‌که روش نیمه-اشغال پتانسیل یونیزاسیون اتمی را به طور دقیق بدست می‌آورد، در به کار بردن این روش در بلورها، واضح است که جدا کردن ۱/۲ الکترون از یک سیستم نامتناهی به عنوان اختلال تلقی نمی‌شود بنابراین رویکرد ویژه‌ای در روش نیم-اشغال مورد نیاز است. از آنجایی که نحوه‌ی محاسبه‌ی خودانرژیِ مربوط به حفره‌ها و الکترون‌های جایگزیده در بلورها را نمی‌دانیم در بکار بردن روش نیم-اشغال در بلورها فرض می‌کنیم خودانرژیِ مربوط به هر حالت به صورت متوسط کوانتوم مکانیکیِ یک پتانسیل خودانرژی $V_s$ بدست می‌آید. به عنوان نمونه در یک بلور مانند LiF خودانرژیِ مربوط به لیتیُم را به همه‌ی اتم‌های لیتیم، و خودانرژیِ مربوط به فلوئور را به همه‌ی اتم‌های فلوئور اضافه می‌کنیم. از آنجایی که پتانسیل خودانرژی متناسب با $\frac{1}{r}$ است با توجه به شرط دوره‌ای در بلور، هنگامی که در کل بلور تکرار شود واگرا می‌شود، پس این روش نمی‌تواند بصورت مستقیم بر روی بلورهای گسترده‌شده (بی‌نهایت) مورد استفاده قرار گیرد. در روش DFT-1/2 خودانرژی وابسته به اربیتال $S_\alpha$ به عنوان متوسط کوانتمی از یک "پتانسیل خودانرژی" $V_s(r)$ در نظر گرفته می‌شود:

$$S_\alpha = \int d^3r\, n_\alpha(r) V_s(r) \tag{۱۱}$$

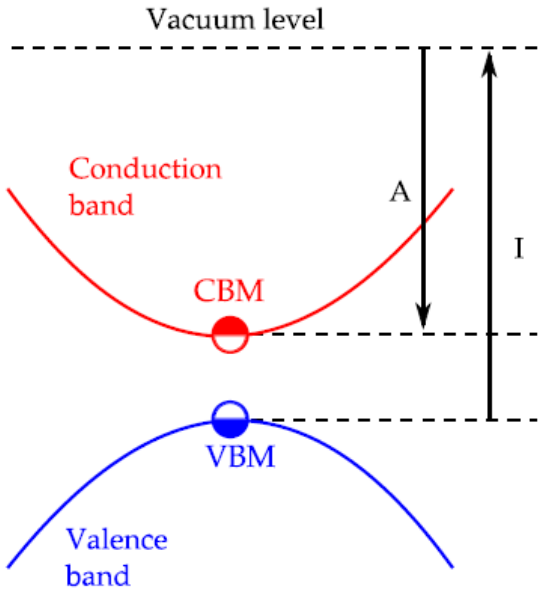
که مربوط به حالت α کان-شم با چگالی الکترونی مربوط به آن، یعنی $n_\alpha(r)$ می‌باشد. در عمل خود انرژی $S_\alpha$ با رابطه‌ی ۶ محاسبه نمی‌شود بلکه بوسیله اختلاف بین پتانسیلِ کان-شم برای اتمِ خنثی و نیم-یونیده، تقریب زده می‌شود:

$$V_s(r) = V(0,r) - V(-1/2,r) \tag{۱۲}$$

برای اجتناب از نفوذ اثرات کولنی خودانرژی در محل اتم‌های مجاور، و همچنین جلوگیری از واگرایی، پتانسیل خودانرژی مطابق با رابطه‌ی $\widetilde{V_s} = \Theta(r)V_s(r)$ بوسیله‌ی تابع قطع $\Theta(r)$، بریده (محدود) می‌شود:

$$\Theta(r) = \begin{cases} [1 - (\frac{1}{CUT})^n]^3, & r \leq CUT \\ 0\,, & r > CUT \end{cases} \tag{۱۳}$$

مقدار پارامتر قطع $CUT$، از طریق روش وردش‌گیری مشخص می‌شود، بطوری که اندازه‌ی گاف نواری را بدون استفاده از پارامترهای تجربی بیشینه کند. برای توصیف برانگیختگی یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت، به این صورت عمل می‌شود که نصف الکترون را از بیشینه‌ی نوار ظرفیت کم، و آن را به کمینه نوار رسانش اضافه می‌شود. که در شکل ۱ به خوبی نمایش داده شده است.




شکل ۱: طرح DFT-1/2 برای اعمال تصحیح خودانرژی بر روی نوارهای هدایت و ظرفیت، به طوری که برای اصلاح انرژی الکترون خواهی ویونیزاسیون، نیمی از یک الکترون از VBM حذف، و به CBM اضافه می‌شود.

و در انتها این پتانسیل که به وسیله‌ی یک تابع قطع بریده شده است، به تک تک اتم‌های بلور اضافه می‌شود، و در انتها معادله‌ی تک ذره‌ی کان–شم *DFT-1/2* که در ذیل نوشته شده است، به روش حل خود سازگار حل می‌شود:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) + \widetilde{V_{s,c}}(r) - \widetilde{V_{s,v}}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \tag{۱۴}$$

در بکار گیری روش *DFT-1/2* ابتدا چگونگی تشکیل ساختارهای نواری را از طریق محاسبات *DFT* استاندارد بررسی می‌کنیم و سپس روش *DFT-1/2* را بکار می‌گیریم.

به کمک روابط ۷ تا ۱۰ گاف نواری در روش DFT-1/2 را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned} True\ Band\ Gap\ &= E_{excited}(val-1, cond+1) - E_{ground}(0,0) \\ &= e_c\left(\frac{1}{2}\right) - e_v\left(-\frac{1}{2}\right) = e_c(0) - e_v(0) + S_v - S_c \\ &= Kohn - Sham\ Band\ Gap + S_v - S_c \end{aligned} \tag{۱۵}$$

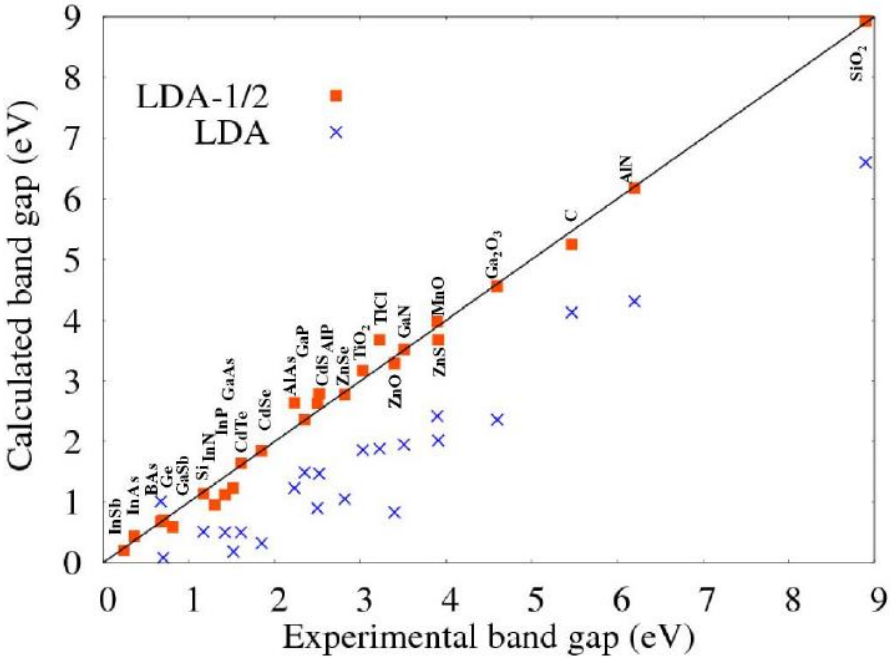
در رابطه‌ی ۱۵ $S_v$ و $S_c$ به ترتیب خودانرژیِ الکترون در نوار ظرفیت و نوار رسانش را نشان می‌دهند. در تمامیِ محاسبات انجام شده برای بلورهای سه بعدی به جز سیستم‌های دو بعدی، هیچ‌گاه موردی یافت نشده است که خودانرژی نوار رسانش دارای اهمیتی در رابطه‌ی ۱۵ باشد. از آنجایی که نوار ظرفیت معمولا متشکل از حالت ظرفیت آنیون، و نوار رسانش معمولا مخلوطی از حالت‌های اتمی است که حالت ظرفیت کاتیون نیز از آن جمله است، بنابراین معمولا خودانرژیِ کاتیون نادیده گرفته می‌شود. لازم به ذکر است که در صورت در نظر گرفتن خودانرژیِ کاتیون، هنگام بیشینه کردن گاف بر حسب شعاع قطع مقدار *CUT* بهینه برای کاتیون صفر بدست می‌آید. بنابراین در روش نیم-اشغال به گاف کان-شم خودانرژیِ نوارِ ظرفیت که همواه مثبت است، اضافه می‌شود.

معادله‌ی ۱۵ را می‌توان به شکل زیر هم نوشت:

$$True\ Band\ Gap\ =\ Kohn - Sham\ Band\ Gap + \Delta_{XC} \qquad (۱۶)$$

که در آن $\Delta_{XC}$ ناپیوستگی مشتق نامیده می‌شود و ناشی از آثار تبادلی-همبستگی ورای *LDA* یا *PBE* است. موفقیت اصلی این روش، توصیف قابل اعتماد آن از حالت‌های برانگیخته در جامدات است، بطوریکه می‌تواند انرژی گاف نواری، جرم موثر، و ساختارِ نواریِ نیمه رساناها را در توافق بسیار خوبی با تجربه محاسبه کند، حتی در مواردی که در آنها *LDA* بطور واضحی شکست خورده است، نظیر *ZnO* و *InN*. این روش از نظر هزینه محاسباتی نسبت به *LDA* پرهزینه تر نیست، علاوه بر آن این روش عمومی است و می‌توان آن را برای گستره‌ی وسیعی از روش‌های خود-سازگار *DFT*، روش‌های تمام الکترونی و روش‌های شبه‌پتانسیل بکار برد. در شکل زیر نتایج حاصل از این روش برای دسته‌ی نسبتاً بزرگی از ساختارهای بلوری قابل مشاهده می‌باشد:

همانطور که از شکل ۲ برمی‌آید علامت ضرب‌در با رنگ آبی مربوط به گاف‌نواریِ محاسبه شده با تابعیِ LDA و مربع‌های نارنجی رنگ مقادیر گافی هستند که از روش نیم-اشغال حاصل شده است. خط مشکی نیز نشان‌دهنده‌ی مقادیر تجربیِ گاف می‌باشد. همانطور که مشخص است مقادیر گاف محاسبه شده با تقریب چگالیِ موضعی به مقدار قابل توجهی کم‌تر از مقدار تجربیِ آن است (تقریباً همه‌ی ضرب‌درهای آبی زیر خط مشکی قرار دارند)، قابل مشاهده است که استفاده از روش LDA-1/2 در محاسبه‌ی گاف، نتایجی بسیار نزدیک به مقادیر تجربی داشته است.(تقریباً تمامیِ مربع‌های نارنجی منطبق بر خط مشکی هستند)




شکل ۲۳: مقایسه گاف‌نواری محاسبه شده به روش DFT-1/2 با تجربه برای مجموعه‌ای از نیمه رساناها و عایق‌ها. مربع های قرمز مربوط به LDA-1/2، و ضربدرهای آبی مربوط به LDA استاندارد هستند. نیمه رساناهای با گاف کوچک هنگامی که با LDA حساب میشوند، فلز هستند، اما وقتی از LDA–۱/۲ استفاده شود، این موضوع تصحیح می‌شود.

## ٤- نحوه‌ی انجام محاسبات به روش DFT-1/2 با بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ

روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی به عنوان یکی از دقیق‌ترین روش‌های عددی برای حل معادلات کان–شم در نظریه تابعی چگالی (DFT) شناخته شده است. در این روش می‌توان فضای بلور را به دو قسمت تقسیم کرد، نواحی اطراف هسته‌ها که با کره‌های مفین‌تین مشخص می‌شوند، و نواحی بین کره‌ها. رفتار الکترون‌ها درون کره‌های مفین‌تین با استفاده از اربیتال‌های جایگزیده و در نواحی بین جایگاهی با استفاده از امواج تخت توصیف می‌شود. اکسایتینگ یک بسته تمام الکترونی با پتانسیل کامل است که از نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلال بس–ذره‌ای استفاده می‌کند. همانطور که از نام این بسته‌ی محاسباتی مشخص است، اکسایتینگ تنها به محاسبات حالت پایه محدود نمی‌شود، بلکه تمرکز فراوانی بر روی خواص حالت برانگیخته دارد. هدف ما در این قسمت محاسبه ساختار نواری LiF به روش PBE-1/2، و مقایسه با نتایج تجربیِ موجود می‌باشد.

### ٤-١- معرفی فایل ورودیِ DFT-1/2

در شکل ۳ قسمتی از فایل ورودی استفاده شده برای اجرای یک محاسبه‌ی LDA-1/2 برای جامد یونیِ LiF نشان داده شده است. پارامترهای مربوط به روش LDA-1/2 با dfthalf مشخص شده‌اند.

```
...

  <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
     <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>

     <dfthalfparam
       cut="0"
       ampl="1"
       exponent="8">
       <shell number="0" ionization="0.5" />
     </dfthalfparam>

   </species>
  <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
     <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>

     <dfthalfparam
       cut="2.18900"
       ampl="1"
       exponent="50">
       <shell number="0" ionization="0.5" />
     </dfthalfparam>

  </species>

...
```

شکل۳: نمونه‌ای از یک فایل ورودی برای اجرای محاسبات LDA-1/2. پارامترهای مربوط به روش LDA-1/2 با dfthalf مشخص شده‌اند.

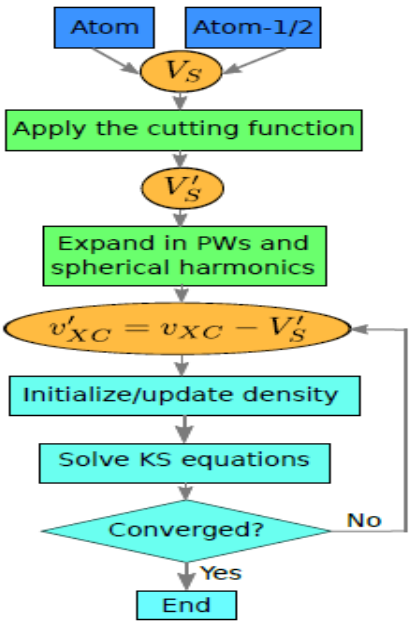
در جدول زیر پارامترهای مربوط به اجرای محاسبات DFT-1/2 به طور خلاصه تعریف و مشخص شده است.

| پارامتر | توضیح |
|---|---|
| dfthalfparam/cut | مشخص کننده‌ی مقدار شعاع قطع برای پتانسیل خودانرژی (بر حسب بوهر). توجه داشته باشید که این مقدار برای هر گونه باید به طور مجزا محاسبه شود. |
| dfthalfparam/ampl | بزرگیِ پتانسیل خودانرژی را تعیین می‌کند. |
| dfthalfparam/exponent | توان n موجود در تابع قطع (رابطه‌ی ۱۷) که برای آن معمولا دو مقدار ۸ یا ۵۰ انتخاب می‌شود. |
| shell/number | تعیین کننده پوسته‌ای که باید یونیزه شود. مقدار صفر برای این پارامتر میانبر است که آخرین پوسته‌ی اتمی را تعریف می‌کند. مقدار یک معرف پوسته‌ی اول و مقدار دو پوسته‌ی دوم را تعیین می‌کند. و الی آخر... |
| shell/ionization | تعیین کننده میزان باری که از این پوسته به هنگام ایجاد پتانسیل خودانرژیِ مربوطه جدا می‌شود. |
| dfthalf/printVSfile | هنگامی که بر روی true تنظیم شود، پتانسیل تصحیح خود-انرژی برای هر |

| | |
|---|---|
| یک از گونه‌های اتمی، محاسبه شده و در فایل‌های VS_S*.OUT نوشته می‌شود، که * از ۱ تا تعداد گونه‌های اتمی تغییر می‌کند. پس از عمل چاپ، محاسبات متوقف می‌شود.(برای انجام محاسبات نیم-اشغال حضور آن در بخش groundstate ضروری است.) | |

جدول ۱: معرفی پارامترهای مربوط به محاسبات DFT-1/2 در فایل ورودیِ بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ

نمودار نشان داده شده در شکل ۴ بطور خلاصه چگونگی اجرای محاسبات DFT-1/2 در بسته‌ی محاسباتی اکسایتینگ را نشان می‌دهد. در ابتدا معادلات کان-شم برای اتم‌ها و یون‌های منزوی با فرض پتانسیل‌های با تقارن کروی حل می‌شوند. پس از این محاسبه، پتانسیل خودانرژی برای هر یک از گونه‌های اتمی بدست می‌آید و در ادامه فرآیند محدود سازیِ عمق نفوذ پتانسیل خودانرژی با تابع قطع انجام می‌گیرد. سپس پتانسیل قطع شده‌ی خودانرژی برحسب امواج تخت و هماهنگ‌های کروی بسط داده شده و قسمت‌های شعاعی و تخت پتانسیل خودانرژی از پتانسیل تبادلی-همبستگیِ کان-شم کسر می‌شود و سپس محاسبات معمول خودسازگار کان-شم با این پتانسیل اصلاح شده انجام می‌شود.




شک۴: روند کار محاسبات DFT-1/2 در اکسایتینگ. مراحل مقدماتی مربوط به DFT-1/2 با رنگ سبز نشان داده شده‌اند، و رنگ نیلی مربوط به فرآیندهای معمول بکار رفته در بسته‌ی محاسباتی است. بیضی‌های نارنجی نشان دهنده‌ی نقاطی هستند که خود-انرژی در نظر گرفته می‌شود.

## ٤-۲- بهینه سازی پارامتر CUT

پارامتر rcut که دامنه‌ی پتانسیل خودانرژی را تعیین می‌کند، به وسیله‌ی cut در فایل ورودی مشخص می‌شود. به منظور بهینه کردن این پارامتر باید گاف نواری را بر حسب مقادیر مختلف cut محاسبه کنیم، شعاع قطعی که منجر به بیشترین مقدارِ گاف شود را به عنوان cut بهینه قبول می‌کنیم. برای LiF شعاع قطع را بین ۱/۵ تا ۲/۵ با طول گام ۰/۲ بوهر تغییر

می‌دهیم و برای هر cut گاف نواری را محاسبه میکنیم. انجام این فرآیند به صورت دستی کاری وقت گیر و مشکل است. برای انجام این فرآیند از یک بسته‌ی محاسباتی به صورت آماده در اکسایتینگ استفاده می‌کنیم. به منظور انجام بهینه سازی پارامتر قطع محتویات زیر در یک فایل با نام input.xml در پوشه‌ی کار شما قرار داده شده است. با دستور زیر در ترمینال، وارد آن شوید:

```
cd ~/Desktop/workshop/day1/PBE-0.5
gedit input.xml
```

```
<input>

  <title>LiF-0.5</title>

  <structure speciespath="$EXCITINGROOT/species">
     <crystal scale="7.6820">
       <basevect>0.0   0.5   0.5</basevect>
       <basevect>0.5   0.0   0.5</basevect>
       <basevect>0.5   0.5   0.0</basevect>
    </crystal>

   <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
     <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>
         <dfthalfparam
           cut="0"
           ampl="1"
           exponent="8">
           <shell number="0" ionization="0.5" />
         </dfthalfparam>
   </species>

   <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
       <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>

         <dfthalfparam
           cut="0"
           ampl="1"
           exponent="50">
           <shell number="0" ionization="0.5" />
         </dfthalfparam>
   </species>
  </structure>

  <groundstate
    do="fromscratch"
    rgkmax="7.00"
    ngridk="6 6 6"
    gmaxvr="14"
    outputlevel="high"
    epsengy="1.0d-5"
    epspot="1.0d-5"
    xctype="GGA_PBE">
   <dfthalf printVSfile="false"
  </groundstate>
 </input>
```

سپس دستور زیر را وارد کنید:

```
SETUP-excitingroot.sh
SETUP-dft0.5.py   opt-cut_LiF
```

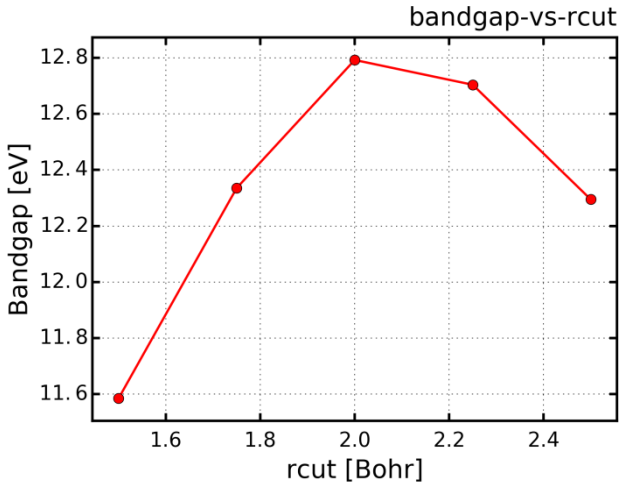
مقدار مینیمم و ماکزیمم را برای cut به ترتیب ۱/۵ و ۲/۵، و تعداد گام‌های بین را عدد ۵ وارد کنید. این بسته‌ی محاسباتی، یک پوشه‌ی کار به نام opt-cut_LiF محتویِ فایل‌های ورودی با rcut های متفاوت می‌سازد. نتایج این محاسبات نیز داخل همین پوشه ذخیره می‌شود. برای اجرای این مجموعه از محاسبات باید بسته‌ی محاسباتی نوشته‌ی زیر را اجرا کنید:

```
EXECUTE-elastic-strain.sh   opt-cut_LiF
```

مجموعه‌ی این محاسبات چند دقیقه طول می‌کشد. بعد از پایان محاسبات به پوشه‌ی opt-cut_LiF بروید. در داخل این پوشه نتایج محاسبات برای فایل ورودیِ input-i.xml داخل زیرپوشه‌ی rundir-i قابل مشاهده است. در حین انجام محاسبات، نتایج برای مقدار گاف نواری برحسب الکترون ولت به عنوان تابعی از پارامتر rcut برحسب بوهر، داخل فایل bandgap-vs-cut ذخیره می‌شود. با مشاهده محتویات این فایل cut بهینه، یعنی شعاع قطعی که به ازای آن گاف بیشینه شده است قابل مشاهده است. همچنین محتویات فایل bandgap-vs-cut می‌تواند به وسیله‌ی PLOT.png مشاهده شود:

```
xdg-open   PLOT.png
```

با وارد کردن دستور قبل، نمودار زیر قابل مشاهده است. مقدار cut بهینه را یادداشت کنید زیرا در قسمت بعد مورد استفاده قرار می‌گیرد.(مقدار بهینه ۲ بوهر است.)




## ٤-۳- اجرای یک محاسبه‌ی ساده با PBE-1/2

به منظور انجام یک محاسبه‌ی ساده به روش PBE-1/2 یک فایل ورودی با نام input.xml در پوشه‌ی کار شما قرار داده شده است. با دستور زیر در ترمینال، وارد آن شوید:

```
cd ~/Desktop/workshop/day1/PBE-0.5/pbe-0.5-run
gedit input.xml
```

مقدار cut بهینه را که در مرحله‌ی قبل محاسبه کردید را به صورت زیر در فایل ورودی در قسمت مربوط به اتم F وارد کنید:

```
<species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
    <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>
      <dfthalfparam
        cut="2.0000"
        ampl="1"
        exponent="50">
        <shell number="0" ionization="0.5" />
      </dfthalfparam>
</species>
```

با ذخیره کردن تغییرات باید فایل ورودی به شکل آن‌چه در صفحه بعد است، ذخیره شده باشد:

```
<input>

  <title>LiF-0.5</title>

  <structure
speciespath="$EXCITINGROOT/species">

    <crystal scale="7.6820">
      <basevect>0.0   0.5   0.5</basevect>
      <basevect>0.5   0.0   0.5</basevect>
      <basevect>0.5   0.5   0.0</basevect>
    </crystal>

   <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
     <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>
         <dfthalfparam
           cut="0"
           ampl="1"
           exponent="8">
           <shell number="0" ionization="0.5" />
         </dfthalfparam>
   </species>

   <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
       <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>

         <dfthalfparam
           cut="2.0000"
           ampl="1"
           exponent="50">
           <shell number="0" ionization="0.5" />
         </dfthalfparam>
   </species>

  </structure>

  <groundstate
    do="fromscratch"
    rgkmax="7.00"
    ngridk="6 6 6"
    gmaxvr="14"
    outputlevel="high"
    epsengy="1.0d-5"
    epspot="1.0d-5"
    xctype="GGA_PBE">
   <dfthalf printVSfile="false"
  </groundstate>
 </input>
```

قبل از شروع محاسبات آدرس محل نصب بسته‌ی محاسباتی اکسایتینگ را در قسمت speciespath به آدرس محل نصب بسته‌ی محاسباتی در سیستم خود تغییر دهید. برای این منظور می‌توانید از دستور زیر استفاده کنید:

```
SETUP-excitingroot.sh
```

پس از تنظیم شدن آدرس، برای شروع محاسبات دستور زیر را وارد کنید:

```
excitingser   input.xml
```

بعد از اتمام محاسبات می‌توانید در داخل فایل INFO.OUT مقدار گاف نواری را جستوجو کنید. در این مثال گاف تجربی در حدود ۱۳/۶ الکترون ولت است که محاسبات PBE-0.5 این مقدار را در حدود ۱۲/۸ الکترون ولت محاسبه می‌کند که در توافق خوبی با مقدارِ تجربیِ آن است.

با دستور زیر می‌توانید مقادیرِ گاف نواری را در هر چرخه مشاهده کنید:

```
grep –i   gap  INFO.OUT
```

لازم به ذکر است که برای انجام محاسبات صحیح، مقدار پارامتر cut و شماره‌ی پوسته‌ای که باید یونیزه شود می‌بایست به درستی تعیین شود. در صورتی که دو اتم یکسان درون سلول واحد قرار داشته باشند، باید ۱/۴ بار الکترون از آخرین پوسته حذف شود تا بتوانیم یونیزاسیون ۱/۲ را در نوار ظرفیت داشته باشیم. در مورد LiF چون اتم‌ها یکسان نیستند این موضوع صادق نیست. نمونه‌ی یک فایل ورودی (input.xml) برای ساختار LiF درزیر آمده است. لازم به ذکر است که تمامیِ پارامترهای بکار رفته در این فایل نظیر ثابت شبکه و شعاع قطع (cut) مقادیرِ بهینه هستند.

## ٤-٤- رسم ساختارِ نواری به روش PBE-1/2

برای رسم ساختارِ نواری همانند قبل عبارت زیر را در فایل ورودی بعد از عنصر groundstate اضافه کنید: (برای راحتیِ کار، محتویات زیر در فایلی به نام section-band در پوشه‌ی کار شما قرار داده شده است.)

```
...
  <properties>
    <bandstructure>
      <plot1d>
        <path steps="100">
          <point coord="0.750   0.500   0.250" label="W"    />
          <point coord="0.500   0.500   0.500" label="L"    />
          <point coord="0.000   0.000   0.000" label="GAMMA"/>
          <point coord="0.500   0.500   0.000" label="X"    />
          <point coord="0.750   0.500   0.250" label="W"    />
          <point coord="0.750   0.375   0.375" label="K"    />
        </path>
      </plot1d>
    </bandstructure>
  </properties>
...
```

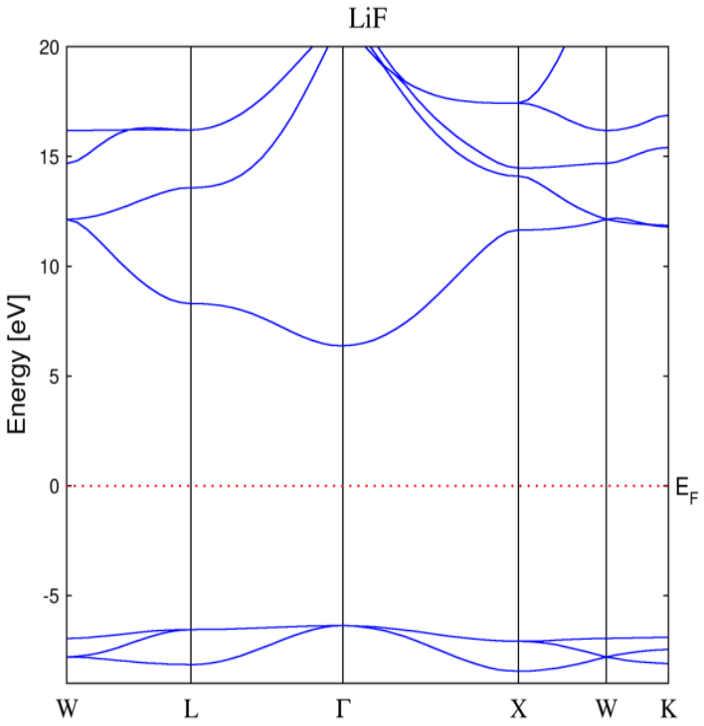
تغییرات را ذخیره گرده و سپس دستور زیر را به منظور آغاز محاسبات ساختار نواری وارد کنید:

```
excitingser   input.xml
```

بعد از پایان محاسبات فایلی با نام bandstructure.xml ساخته می‌شود که می‌توانید با دستور زیر فایل xmgrace آن را ایجاد کنید:

```
xsltproc $EXCITINGVISUAL/xmlband2agr.xsl bandstructure.xml
```

اکنون فایل LiF-0.5_bandstructure.agr را برای xmgrace ایجاد کرده ایم، که می توانید آنرا باز کرده و به کمک xmgrace ویرایش کنید:

```
xmgrace LiF-0.5_bandstructure.agr
```

نتیجه به شکل زیر خواهد بود: