

# اثر اندازه بر طیف اپتیکی نانومولکول‌های رنگدانه‌ای کومارین با استفاده از رهیافت‌های تابعی چگالی تنگابست وابسته به‌زمان و تابعی چگالی وابسته به‌زمان فوق سریع

منیره مسجدی<sup>۱</sup>، زهره محمدی<sup>۱</sup>، مجتبی‌اعلانی<sup>۱</sup>، اسماعیل عبدالحسینی سارسری<sup>۱\*</sup>، توماس نیهاس<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱ اصفهان، ایران

<sup>۲</sup> دانشگاه رگن‌بورگ، رگن‌بورگ، آلمان

## چکیده

در سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه، مولکول رنگدانه نقش جذب نور را بر عهده دارد که نقشی کلیدی در عملکرد این سلول خورشیدی است. یکی از ویژگی‌هایی که بر طیف اپتیکی رنگدانه‌ها اثر می‌گذارد، اندازه نانومولکول‌ها است. در این مقاله طیف اپتیکی نانو مولکول‌های خانواده کومارین با اندازه‌های مختلف با استفاده از دو روش تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان و نظریه تابعی چگالی وابسته به‌زمان محاسبه می‌شود. در این محاسبات افزایش اندازه رنگدانه با کاهش گاف هومو-لومو همراه است که تطابق خوبی با تجربه است. همچنین محاسبات ما سرعت ۲ مرتبه بزرگی بیشتر روش اول نسبت به روش دوم را تأیید می‌کند. در نهایت روش تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان برای شبیه‌سازی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه کومارین سیس Nkx-2311 شامل نیم‌رسانای اکسید روی را پیشنهاد می‌دهد.

**کلیدواژگان:** سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه، روش تابعی چگالی تنگابست وابسته به‌زمان، نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، کومارین.

## مقدمه

ابتدا به یک زیرلایه و سپس به کاتد وارد می‌شود در نتیجه، جریان الکتریکی برقرار می‌گردد. این الکترون از آند وارد الکترولیت شده و توسط یک واکنش شیمیایی دوباره الکترون به نانو مولکول رنگ بازگشته و فرآیند به صورت چرخه‌ای تکرار می‌شود [۱]. برای بررسی برهم‌کنش این نانومولکول‌ها با نور تابشی از خورشید و جذب آن توسط این نانومولکول‌ها باید معادله شرودینگر وابسته به زمان را حل کنیم.

یکی از روش‌ها برای حل معادله بیان شده، نظریه تابعی چگالی وابسته به‌زمان است. این روش برای سیستم‌های

امروزه با افزایش میزان جمعیت، استفاده از منابع انرژی افزایش یافته است. یکی از منابع تجدیدپذیر انرژی، انرژی خورشیدی است. یکی از روش‌های تبدیل این انرژی به انرژی الکتریکی، سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه است که در حال حاضر به‌عنوان انرژی پاک، در دسترس، تجدیدپذیر، ارزان قیمت و دارای بازده نسبتاً خوب مورد توجه قرار گرفته است. در این سلول خورشیدی، نانو مولکول رنگ در اثر تابش خورشید برانگیخته شده و الکترون از باند ظرفیت این نانو مولکول به باند رسانش می‌رود، این الکترون

\* نویسنده مسئول: abdolhosseini@cc.iut.ac.ir

SCC-DFTB<sup>۴</sup> نتیجه می‌شود. در رهیافت DFTB انرژی کل برابر است با [۲]:

$$E_{tot}^{DFTB} = \sum_i^{valence} \sum_{\mu\nu}^{orbital} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu\mu}^0 + E_{rep}, \quad ۱$$

که  $E_{rep}$  انرژی کوتاه‌برد دافعه است. همچنین با وردش‌گیری از رابطه انرژی کل DFTB نسبت به  $c_{i\nu}^*$  رابطه سکولار زیر به دست می‌آید:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu}^0 - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0 \quad ۲$$

با حل رابطه بالا  $\varepsilon_i$  انرژی  $i$  امین ویژه حالت کوهن-شم و  $c_{i\mu}$  ضریب  $i$  امین ویژه بردار کوهن-شم به دست می‌آید. برای روش SCC-DFTB نیز انرژی کل به صورت زیر می‌باشد:

$$E_{tot}^{SCC-DFTB} = \sum_i^{valence} \sum_{\mu\nu}^{orbital} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu\mu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} + E_{rep} \quad ۳$$

اگر از انرژی کل SCC-DFTB نسبت به  $c_{i\nu}^*$  وردش گرفته شود معادله سکولار زیر نتیجه می‌شود که با حل آن  $i$  امین ویژه حالت کوهن-شم  $\varepsilon_i$  و  $i$  امین ویژه بردار کوهن-شم به دست می‌آید:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu \quad ۴$$

با تعداد اتم زیاد به علت هزینه محاسباتی بالا، مقرون به صرفه نیست. روش جدید مطرح شده، ترکیب هم‌زمان نظریه تابعی چگالی و نظریه تنگابست، تابعی چگالی تنگابست (DFTB) است [۲]. برای بررسی برهم‌کنش نور و ماده ناگزیر از افزودن مفاهیم وابسته به زمان هستیم که در رهیافت تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان (TD-DFTB) [۲] گنجانده شده است. زمان محاسبات این روش نسبت به نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان یک یا دو مرتبه بزرگی کمتر است و برای سیستم‌های با تعداد اتم زیاد مناسب‌تر می‌باشد. هدف این مقاله مطالعه اثر اندازه کمارین‌ها بر طیف اپتیکی و بررسی کارایی این روش نسبت به نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان فوق سریع (turbo-TDDFT) است. ابتدا روش‌های محاسباتی تابعی چگالی تنگابست و لیویل لکنسوز مطرح می‌شود سپس نتایج محاسباتی برای نانو مولکول‌های رنگدانه‌ای کمارین بیان می‌شود.

## روش‌های محاسباتی

رهیافت تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان

نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> بر مبنای مدل تنگابست<sup>۲</sup>، رهیافت تابعی چگالی تنگابست نامیده می‌شود. انرژی کل کوهن-شم تا مرتبه دوم بسط داده شده و دو روش تابعی چگالی تنگابست غیر خودسازگار با (DFTB)<sup>۳</sup> و روش تابعی چگالی تنگابست خودسازگار بار

<sup>۴</sup> Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding

<sup>۱</sup> Density-Functional theory

<sup>۲</sup> Tight-Binding model

<sup>۳</sup> Density-Functional Tight-Binding

### روش لیوویل لنکشوز

به منظور محاسبه طیف اپتیکی مولکول‌ها، بسته محاسباتی turbo-TDDFT را معرفی می‌کنیم، این بسته محاسباتی، جزئی از کد محاسباتی کوآنتوم اسپرسو محسوب می‌شود که یک بسته محاسباتی بر پایه شبه پتانسیل است، هم‌اکنون turbo-TDDFT در سیستم‌های متفاوت، از جمله فتولتائیک، نانو ساختارها و نانو خوشه‌ها موفق بوده است. در توربو TDDFT روش لیوویل لنکشوز را به کار می‌گیریم. با استفاده از الگوریتم لنکشوز طیف اپتیکی در گستره وسیعی از طیف‌ها و انرژی‌ها محاسبه می‌شود. برای حل مسائل، ابر عملگر لیوویل در نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، قطبش‌پذیری سیستم را محاسبه کرده و با استفاده از روش غیر هریمیتی لنکشوز ماتریس سه قطری محاسبه می‌شود. قطبش‌پذیری یک سیستم، پاسخ سیستم به تابش‌های الکترومغناطیسی است که بر حسب ماتریس چگالی پاسخ، به شکل زیر بیان می‌شود [۴]:

$$\alpha_{ij} = \hat{r}_i (\omega - \mathcal{L})^{-1} \cdot [\hat{r}_j, \hat{\rho}^0] \quad 9$$

$\hat{\rho}^0$  ماتریس چگالی غیر اختلالی است. برای محاسبه قطبش‌پذیری دینامیکی، جواب ابر عملگر لیوویل، باید وارون  $(\omega - \mathcal{L})$  را برای همه مقادیر فرکانس  $\omega$  محاسبه کنیم که برای سیستم‌هایی با فرکانس زیاد کار پر زحمتی است. به همین منظور از یک روش مناسب با عنوان الگوریتم لنکشوز استفاده می‌کنیم، که اجازه می‌دهد تنها محاسبات یک‌بار برای تمام فرکانس‌ها انجام شود [۵]. (به پیوست ب مراجعه شود).

### محاسبات و نتایج

در ابتدا ساختار نانو مولکول‌های رنگدانه‌ای با نرم‌افزار GaussView ساخته شد. سپس واهلش

$$H_{\nu\mu} = \langle \varphi_\nu | \hat{H}_0 | \varphi_\mu \rangle + \frac{1}{2} S_{\nu\mu} \sum_{\xi}^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} = H_{\nu\mu}^0 + H_{\nu\mu}^1, \quad \forall \nu \in \alpha, \mu \in \beta, \\ S_{\nu\mu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle.$$

به دلیل اینکه در  $H_{\nu\mu}$  عبارت  $\Delta q_{\xi}$  بستگی به  $c_{i\mu}$  دارد معادله سکولار بیان شده حل خودسازگار بار دارد. به منظور به دست آوردن ویژگی‌های حالت برانگیخته از معادله کزیدا<sup>۱</sup> در روش تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان<sup>۲</sup> استفاده می‌شود [۳]:

$$\sum_{ij\sigma} [\omega_{ij}^2 \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{\sigma\tau} + 2\sqrt{\omega_{ij}} k_{ij\sigma,kl\tau} \sqrt{\omega_{kl}}] Z'_{ij\sigma} = \omega_l^2 Z'_{ij\tau},$$

$\sigma$  و  $\tau$  اندیس‌های اسپینی،  $i$  و  $k$  اندیس‌های اوربیتال‌های اشغال شده و  $l$  و  $j$  اندیس‌های اوربیتال‌های اشغال نشده است. انرژی برانگیختگی کوهن-شم<sup>۳</sup>،  $\omega_{ij}$ ، به صورت زیر است:

$$k_{ij\sigma,kl\tau} = \sum_{\alpha,\beta} q_{ij}^{\alpha} q_{kl}^{\beta} [\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} + (2\delta_{\sigma\tau} - 1) \tilde{m}_{\alpha\beta}] \quad 6$$

$$\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} = \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n,0} \right) F_{\alpha}(r) F_{\beta}(r') d^3 r d^3 r' \quad 7$$

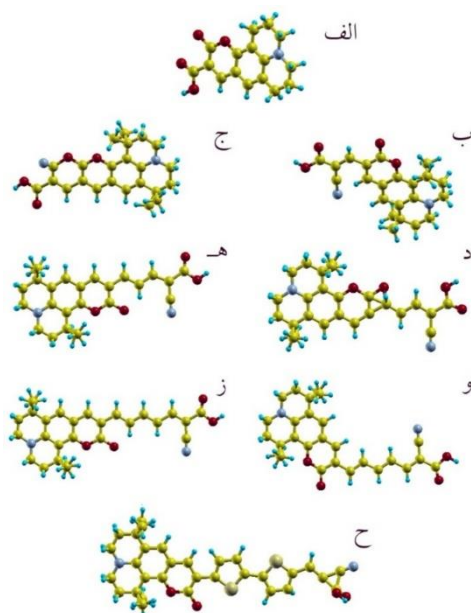
$$\tilde{m}_{\alpha\beta} = \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m \delta m'} \Big|_{n,0} F_{\alpha}(r) F_{\beta}(r') d^3 r d^3 r'. \quad 8$$

در پیوست الف این مطالب با جزئیات بیشتر بیان شده است.

<sup>2</sup> Time-Dependent Density-Functional Tight-Binding

<sup>1</sup> Casida

هومو-لومو روش‌های مرسوم نظریه تابعی چگالی و DFTB، نیز در جدول ۱ گنجانده شده است.



شکل ۱. ساختار هندسی نانو مولکول‌های رنگدانه‌ای (الف C343، ب) S-cis Nkx-2388، ج) S-trans Nkx-2388، د) S-cis Nkx-2586، ه) S-trans Nkx-2586، ز) S-cis Nkx-2677، ح) Nkx-2677.

گاف هومو-لومو نانو مولکول رنگدانه‌ای C343 به دست آمده از طیف TD-DFTB برابر با ۲٫۰۰ الکترون‌ولت است که این مقدار تطابق نسبی با تجربه و طیف Turbo-TDDFT دارد در حالی که در محاسبات نظریه تابعی چگالی و DFTB گاف هومو-لومو به ترتیب ۲٫۲۵ و ۲٫۳۸ الکترون‌ولت به دست می‌آید که دور از مقدار تجربی آن است. نانو مولکول رنگدانه‌ای بررسی شده دیگر Nkx-2388، دارای دو ایزوتوپ Turbo-TDDFT و ترنس است. از طیف TD-DFTB شکاف هومو-لومو ایزوتوپ‌ها به ترتیب ۲٫۵۲ و ۲٫۶۲ الکترون‌ولت به دست آمد در حالی که از طیف TD-DFTB، این مقدار برای هر دو ایزوتوپ برابر با ۲٫۵۰ الکترون‌ولت به دست آمد. نتایج محاسبه شده با دو

برای این ساختارها با دو روش DFTB و DFT با نرم‌افزارهای Quantum Espresso و DFTB+ انجام شد. مقادیر انحراف میانگین جذر مربعات برای این ساختارهای واهلش شده با دو نرم‌افزار بیان شده با رابطه زیر به دست می‌آید که  $N$  تعداد اتم‌ها و  $r$ ها مختصات اتم‌ها است [۶].

$$\text{RMSD} = \left[ \frac{1}{N} \sum_i^N (r_i - r_i^0)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad ۱۰$$

که با نرم‌افزار Gromacs محاسبه شد و در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار این انحراف میانگین جذر مربعات از مرتبه صدم آنگستروم است که مبین شباهت ساختارهای واهلش شده به دو روش می‌باشد. با روش‌های TD-DFTB (نرم‌افزار DFTB+) و turbo-TDDFT (نرم‌افزار Quantum Espresso) طیف جذب اپتیکی و گاف هومو-لومو این نانو مولکول‌ها محاسبه شد.

نانو مولکول‌های رنگدانه‌ای بررسی شده در این مقاله مجموعه کومارین (کومارین یک ترکیب شیمیایی آلی است که سنگ بنای همه این مولکول‌ها است) نامیده می‌شوند و عبارتند از C343، Nkx-2388، Nkx-2311، Nkx-2586 و Nkx-2677 که ساختار هندسی آنها در شکل ۱ و طیف اپتیکی آنها محاسبه شده با دو روش تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان و تابعی چگالی وابسته به زمان فوق سریع در شکل ۲ نشان داده شده است. گاف هومو-لومو این نانومولکول‌ها، به دست آمده از طیف اپتیکی TD-DFTB و Turbo-TDDFT در جدول ۱ گزارش شده است. برای مقایسه، گاف

نتایج حاصل از طیف اپتیکی این رنگدانه نیز در تطابق خوبی با نتایج تجربی است (مقدار تجربی ایزوتوپ ترنس کومارین‌های فوق گزارش نشده است). آخرین رنگدانه بررسی شده، نانومولکول Nkx-2677 است که گاف هومو-لوموی آن با روش‌های مختلف وابسته به زمان مقادیر ۱/۸۰ و ۲/۱۴ الکترون‌ولت به دست آمد.

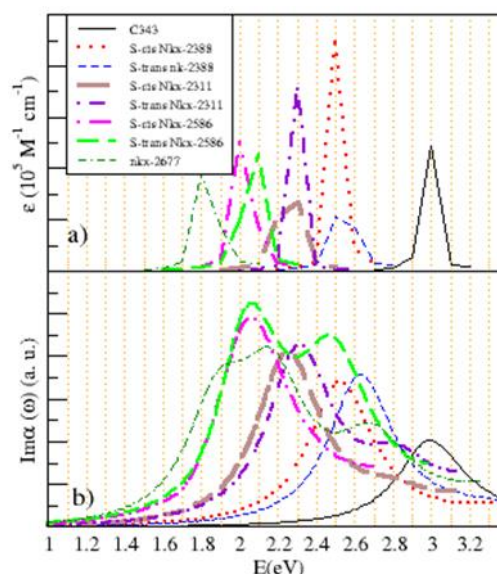
روش بسیار نزدیک به مقدار تجربی آن می‌باشد. یکی دیگر از رنگدانه‌های گروه کومارین، Nkx-2311 است که اندازه آن از کومارین قبلی بزرگتر است و در دو ساختار سیس و ترنس پایدار شده است. گاف هومو-لومو به دست آمده از محاسبه طیف اپتیکی به دو روش بالا تقریباً برابر با ۲/۳ الکترون‌ولت، که به مقدار تجربی آن ۲/۴۶ الکترون‌ولت نزدیک است.

بزرگترین کومارین دارای ایزوتوپ سیس و ترنس بررسی شده در این مقاله، رنگدانه Nkx-2586 است.

جدول ۱. مقادیر گاف هومو-لومو نانومولکول‌های رنگدانه‌ای به دست آمده با روش‌های DFT، DFTB، TD-DFTB و Turbo-TDDFT و تجربه و مقادیر انحراف میانگین جذر مربعات.

نانومولکول رنگدانه‌ای	DFTB (eV)	DFT (eV)	TD-DFTB (eV)	Turbo-TDDFT (eV)	Exp. (eV)	mÅ(RMS) D
C343	۲,۳۸	۲,۲۵	۳,۰۰	۲,۹۹	۲,۸۱ [۱]	۲۵,۶
S-cis Nkx-2388	۰,۲۵	۱,۷۷	۲,۵۰	۲,۵۲	۲,۵۱ [۱]	۱۹,۵
S-trans Nkx-2388	۱,۹۶	۱,۸۹	۲,۵۰	۲,۶۲	—	۱۶,۴
S-cis Nkx-2311	۱,۶۷	۱,۵۳	۲,۳۰	۲,۲۵	۲,۴۶ [۷]	۳۵,۲
S-trans Nkx-2311	۱,۷۱	۱,۶۵	۲,۳۰	۲,۳۱	—	۲۹,۵
S-cis Nkx-2586	۱,۵۱	۱,۳۶	۲,۰۰	۲,۰۷	۲,۴۵ [۷]	۴۸,۴
S-trans Nkx-2586	۱,۵۳	۱,۴۴	۲,۱۰	۲,۰۷	—	۳۷,۰
Nkx-2677	۱,۴۸	۱,۴۷	۱,۸۰	۲,۱۴	—	۳۴,۴

مقادیر محاسبه شده از طیف‌های اپتیکی و روش‌های نظریه تابعی چگالی و تابعی چگالی تنگابست نشان می‌دهد که با افزایش اندازه رنگدانه‌های خانواده کومارین، مقدار گاف هومو-لومو کاهش می‌یابد. همچنین این مقدار در ایزوتوپ‌های سیس کمتر یا برابر حالت ترنس است. گستره انرژی جذب در روش‌های مبتنی بر طیف از ۲/۹۹ تا ۱/۸۰ الکترون‌ولت است. طیف تابش خورشید در ناحیه مرئی و بازه ۱/۷۷ تا ۳/۱۰ الکترون‌ولت دارای بیشترین تابش و حدود ۴۴ درصد است که بیشینه آن در ۲/۴۴ الکترون‌ولت حاصل می‌شود. برای انتخاب نانومولکول رنگدانه‌ای برای شبیه



شکل ۲. طیف اپتیکی محاسبه شده با روش‌های TD-DFTB (a) و turbo-TDDFT (b)

کومارین، کاهش می‌یابد که دلیل آن افزایش طول پویش آزاد الکترون‌ها می‌باشد:

$$11 \quad \alpha \frac{1}{(\text{طول پویش آزاد الکترون‌ها})^2} \text{ اندازه گاف}$$

کومارین سیس Nkx-2311 با توجه به اندازه و گاف هومولوموی آن به نظر می‌رسد مقدار بهینه را دارا باشد و جهت استفاده در کارهای تجربی و صنعت پیشنهاد می‌شود.

### پیوست الف

#### رهیافت تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان

رهیافت تابعی چگالی تنگابست، نظریه تابعی چگالی بر مبنای مدل تنگابست است که در دهه ۱۹۸۰ پیشنهاد شد. این روش به دو رهیافت تابعی چگالی تنگابست غیرمغناطیسی و رهیافت تابعی چگالی تنگابست اسپین قطبیده دسته‌بندی می‌شود. در این مقاله فقط رهیافت غیرمغناطیسی آن بررسی می‌شود. در رهیافت تابعی چگالی تنگابست غیرمغناطیسی به دلیل مغناطش صفر، اسپین وارد معادلات نمی‌شود. انرژی کل کوهن-شم طبق آنچه که از نظریه تابعی چگالی به دست آمده است به صورت زیر است [۸،۹]:

پ ۱

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

سازی یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه باید دو ویژگی اندازه و بازه تابش خورشید را در نظر بگیریم. برای این انتخاب سعی می‌کنیم رنگدانه‌ای را انتخاب کنیم که تا حد ممکن اندازه‌اش کوچک و گاف هومولوموی آن به مقدار ۲٫۴۴ الکترون ولت نزدیک باشد. با توجه به جدول ۱ و شکل ۲، کومارین سیس Nkx-2311 به نظر می‌رسد مقدار بهینه را دارا باشد و جهت استفاده در شبیه‌سازی پیشنهاد می‌گردد. از آنجایی که زمان محاسبات روش TD-DFTB حدود ۲ مرتبه بزرگی نسبت به روش Turbo-TDDFT کمتر است، استفاده از آن در شبیه‌سازی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه توصیه می‌شود چرا که برای شبیه‌سازی بهتر به تعداد زیادی اتم نیم‌رسانا و رنگدانه نیاز داریم.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله طیف اپتیکی خانواده رنگدانه‌ای کومارین بررسی شد. برای محاسبه طیف جذب این نانومولکول‌ها باید برهم‌کنش نور و ماده را بررسی کنیم. برای تحقق این امر مفاهیم وابسته به زمان را به رهیافت تابعی چگالی تنگابست و نظریه تابعی چگالی اضافه می‌کنیم که در دو روش موسوم به TD-DFTB و Turbo-TDDFT به کار گرفته می‌شود که در پیوست الف و ب با جزئیات مرور شده است. علی‌رغم اینکه هر دو روش از دقت خوبی برای پیش‌بینی طیف اپتیکی برخوردار است، در این محاسبات زمان روش TD-DFTB حدود ۲ مرتبه بزرگی نسبت به روش Turbo-TDDFT کمتر است.

طیف اپتیکی محاسبه شده این رنگدانه‌ها در تطابق خوبی با نتایج تجربی است و مقادیر محاسبه شده گاف هومولومو با افزایش اندازه رنگدانه‌های خانواده

افت و خیز چگالی بسط داده شده و در انرژی کل کوهن-شم جایگذاری می‌شود:

۶پ

$$E_{\text{tot}}^{\text{DFT}} = \sum_i^{\text{occ}} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}} + \frac{1}{2} \int \frac{n_0 d^3 r'}{|r-r'|} + V_{\text{xc}}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle + E_{\text{xc}}[n] - \frac{1}{2} \int \frac{n_0 n_0}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' - \int n_0 V_{\text{xc}}[n_0] d^3 r + E_{\text{nucl}} + \frac{1}{2} \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r'$$

برای سادگی  $n_0(r)$ ،  $n_0(r')$ ،  $n(r)$  و  $n(r')$  با  $n_0$ ،  $n$ ،  $n'$  و  $n_0'$  جایگزین شده است. در رابطه بالا طبق نظریه تابعی چگالی روابط زیر تعریف می‌شود:

۷پ

$$H_0[n_0] = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}} + \frac{1}{2} \int \frac{n_0 d^3 r'}{|r-r'|} + V_{\text{xc}}[n_0] = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}[n_0],$$

$H_0[n_0]$  هامیلتونی کوهن-شم و  $V_{\text{eff}}[n_0]$  پتانسیل مؤثر کوهن-شم است. جمله مرتبه دوم بسط انرژی را برهم‌کنش کلونی می‌نامند و نشان دهنده اختلاف انرژی کلونی-تبادلی-همبستگی سیستم ایزوله و واقعی است:

۸پ

$$E_{\text{coul}}[n] = \frac{1}{2} \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r' = \frac{1}{2} \iint f_{\text{uxc}}[r, r', n_0] \delta n \delta n' d^3 r d^3 r',$$

$\psi_i$  ویژه حالت اوربیتال  $i$ ام کوهن-شم با ویژه مقدار  $\mathcal{E}_i$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  شمارنده اتم،  $N$  تعداد اتم‌های سیستم و  $n_i$  عدد اشغال اوربیتال‌های کوهن-شم است.  $E_{\text{nucl}}$  انرژی برهم‌کنش یون-یون است و برابر است با:

$$E_{\text{nucl}} = \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad ۲پ$$

در رهیافت تابعی چگالی تنگابست چگالی کل الکترونی  $n(\mathbf{r})$  به صورت ترکیب خطی چگالی مرجع یا چگالی ورودی  $n_0$  و افت و خیز چگالی  $\delta n$  در نظر گرفته می‌شود:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \delta n \quad ۳پ$$

$n_0$  چگالی اتم‌های آزاد و  $\delta n$  نشان دهنده انتقال بار در سیستم است. همچنین  $n(\mathbf{r})$  انرژی را کمینه می‌کند. در مدل تنگابست اتم‌ها ایزوله در نظر گرفته می‌شود در نتیجه می‌توان چگالی مرجع و افت و خیز چگالی را به فرم‌های زیر بیان کرد که نشان‌دهنده این است که چگالی بار در محدوده هر اتم متمرکز شده است و با دور شدن از اتم به سرعت صفر می‌شود:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_\alpha n_0^\alpha(\mathbf{r}), \quad ۴پ$$

$$\delta n = \sum_\alpha \delta n^\alpha, \quad ۵پ$$

$\alpha$  شمارنده اتم است. در این رهیافت، انرژی تبادلی-همبستگی حول چگالی مرجع  $n_0(\mathbf{r})$  تا مرتبه دوم

درمیان‌های نوع اسلیتر، و قسمت زاویه‌ای، هارمونیک‌های کروی حقیقی، بیان می‌شود:

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\xi_i} a_{\xi_i} r^{l+i} e^{-\xi_i r} Y_{lm} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) = R_l(\mathbf{r}) Y_{lm} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \quad \text{پ ۱۱}$$

در مطالعات متفاوتی که انجام شده است پنج مقدار متفاوت برای  $\xi_i$  و  $l$ ،  $i=0,1,2$  انتخاب شده است. پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی فشرده شده را می‌توان با حل معادله تک ذره کوهن-شم محاسبه کرد اما با این تفاوت که به این معادلات پتانسیل دافعه هارمونیک کروی اضافه می‌گردد و رابطه زیر نتیجه می‌شود:

$$\left[ T + V_{\text{eff}}[\mathbf{n}] + \left( \frac{\mathbf{r}}{r_0} \right)^2 \right] \varphi_{\mu} = \varepsilon_{\mu}, \quad \text{پ ۱۲}$$

$r_0$  برابر با ۱٫۸۵ است و این پایه‌های کمینه یک‌بار به‌وسیله نظریه تابعی چگالی محاسبه و جدول‌بندی شده‌اند.

۲. تقریب هسته‌های یخ زده را برای الکترون‌ها در نظر می‌گیریم. در این تقریب از الکترون‌های هسته صرف‌نظر می‌شود زیرا این الکترون‌ها اطراف هسته جایگزیده‌اند و درون یک چاه پتانسیل هستند در نتیجه اثرات هسته‌های دیگر بر این الکترون‌ها به‌صورت اختلال ضعیف است و در پیوند نقش کمی دارند.

۳. برای المان‌های ماتریس هامیلتونی تقریب دو-مرکزی در نظر گرفته شده و از تقریب‌های سه مرکزی و بالاتر صرف‌نظر می‌شود. در این تقریب

که  $f_{\text{exc}}[r, r, n_0]$  هسته کلونی-تبادلی-همبستگی است. طبق انرژی کل به‌دست آمده، رهیافت تابعی چگالی تنگابست غیر مغناطیسی به دو روش تابعی چگالی تنگابست غیرخودسازگار بار و تابعی چگالی تنگابست خودسازگار بار تقسیم‌بندی می‌شود.

### الف. روش تابعی چگالی تنگابست غیرخودسازگار بار

در این روش جملات مرتبه صفرم بسط انرژی کل کوهن-شم در نظر گرفته می‌شود و از انتقال بار بین اتم‌ها صرف‌نظر شده است:

پ ۹

$$E_{\text{tot}}^{\text{DFT}} = \sum_i^{\text{occ}} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}} + \frac{1}{2} \int \frac{n_0 d^3 r'}{|r-r'|} + V_{\text{xc}}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle +$$

$$E_{\text{xc}}[n] - \frac{1}{2} \int \frac{n_0 n_0}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' - \int n_0 V_{\text{xc}}[n_0] d^3 r + E_{\text{nuc}},$$

برای به‌دست آوردن انرژی روش تابعی چگالی تنگابست غیرخودسازگار بار تقریب‌های زیر به‌کار برده می‌شود:

۱. اوربیتال‌های کوهن-شم به‌صورت ترکیب خطی مجموعه پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی فشرده شده بسط داده می‌شود:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \varphi_{\mu}(r - R_{\alpha}) \quad \text{پ ۱۰}$$

رابطه بالا توسط Bergert و Eschrig در سال ۱۹۷۸ پیشنهاد شد. پایه‌های کمینه اوربیتال‌های شبه-اتمی فشرده شده به‌صورت حاصل ضرب قسمت شعاعی،



$$E_{rep} = \sum_{\alpha} U_{\alpha}^{rep} [n_0^{\alpha}] + \sum_{\alpha \neq \beta} U [n_0^{\alpha}, n_0^{\beta}, R_{\alpha \neq \beta}],$$

رابطه  $E_{rep}$  شامل توزیع‌های تک مرکزی و دو مرکزی می‌شود که جملات مربوط به توزیع‌های تک مرکزی به دلیل بستگی به  $n_0$  انرژی کل را به اندازه یک ثابت جابه‌جا می‌کند و در محاسبات صرف نظر می‌شود بنابراین:

$$E_{rep} = \sum_{\alpha \neq \beta} U [R_{\alpha \neq \beta}], \quad ۱۶پ$$

$U$  را پتانسیل جفت شده می‌نامند. همچنین در برخی مقالات از عبارت مربوط به انرژی اوربیتال‌های هسته

$$E_{rep} = \sum_i^{core \text{ orbital}} n_i \langle \psi_i | \hat{H}_0 [n_0] | \psi_i \rangle$$

صرف نظر

می‌شود.

در عمل برای محاسبه انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد برای یک پیوند، مولکول‌های مرجع انتخاب می‌شود سپس تفاوت انرژی نظریه تابعی چگالی و انرژی قسمت الکترونی تابعی چگالی تنگابست برای طول پیوندهای مختلف محاسبه می‌شود که این تفاوت انرژی همان انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد است. در نهایت انرژی کل روش تابعی چگالی تنگابست غیرخودسازگار بار به صورت زیر به دست می‌آید:

$$E_{tot}^{DFTB} = \sum_i^{valence \text{ orbital}} \sum_{\mu\nu} n_i c_{i\nu}^* c_{i\mu} H_{\nu\mu}^0 + E_{rep}. \quad ۱۷پ$$

و با مشتق گیری رابطه بالا نسبت به مختصات هسته‌ها نیرو برای این روش حاصل می‌شود:

فقط نزدیکترین همسایه‌ها مشابه با مدل تنگابست در نظر گرفته می‌شود:

۱۳پ

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu} & \text{if } \mu = \nu, \\ \langle \varphi_{\nu}^{\alpha} | T + V_{eff} [n_0^{\alpha} + n_0^{\beta}] | \varphi_{\mu}^{\beta} \rangle & \text{if } \mu \in \beta, \beta \in \alpha, \alpha \neq \beta, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases}$$

$\alpha$  و  $\beta$  اندیس‌های اتم‌ها و  $\epsilon_{\mu}$  ویژه مقادیر کوهن-شم (مربوط به پایه‌های اتمی فشرده شده نمی‌باشد). است. المان‌های ماتریس هامیلتونی از روش ابتدا به ساکن نظریه تابعی چگالی به صورت عددی به دست می‌آید و جدول بندی شده‌اند. همچنین به دلیل اینکه چگالی مرجع بسیار نزدیک به چگالی حالت پایه است این المان‌ها از حل غیرخودسازگار معادلات کوهن-شم حاصل می‌شود.

۴. طبق تقریب هسته‌های یخزده الکترون‌های ظرفیت

و هسته را در رابطه انرژی کل جداگانه در نظر می‌گیریم و برهم‌کنش‌های دافعه الکترون-الکترون، یون-یون و انرژی اوربیتال‌های هسته را به صورت انرژی پتانسیل دافعه کوتاه‌برد  $E_{rep}$  تعریف می‌کنیم:

۱۴پ

$$E_{rep} = \sum_i^{core \text{ orbital}} n_i \langle \psi_i | \hat{H}_0 [n_0] | \psi_i \rangle + E_{xc} [n_0] - \frac{1}{2} \int \frac{n_0 n_0'}{|r-r'|} d^3r d^3r' - \int n_0 V_{xc} [n_0] d^3r + E_{nucl}.$$

باتوجه به ایزوله در نظر گرفتن اتم‌ها در مدل تنگابست رابطه بالا به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

۱۵پ

محاسبه انرژی کل روش تابعی چگالی تنگابست

پ ۱۸

خودسازگار بار تقریب‌های زیر را باید در نظر گرفت:

۱. تقریب‌های به کار برده در قسمت‌های ۱ تا ۴ روش

تابعی چگالی تنگابست غیر خودسازگار بار نیز برای

این روش به کار برده می‌شود.

۲. عبارت مرتبه دوم بسط انرژی در رابطه ۲۱ را  $E_{2nd}$

می‌نامند:

پ ۲۲

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r'.$$

طبق مدل تنگابست می‌توان اتم‌ها را ایزوله در نظر

گرفت و رابطه زیر را نوشت:

$$\delta n = \sum_{\alpha} \delta n_{\alpha}. \quad \text{پ ۲۳}$$

در نتیجه رابطه  $E_{2nd}$  به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

پ ۲۴

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) \delta n_{\alpha}(r) \delta n_{\beta}(r) d^3 r d^3 r' \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint \Gamma[\vec{r}, \vec{r}', n_0] \delta n_{\alpha}(r) \delta n_{\beta}(r) d^3 r d^3 r'.$$

$\delta n_{\alpha}$  را به صورت بسط چندقطبی در نظر می‌گیریم و

به منظور دوری کردن از پیچیدگی جمله تک قطبی را

فقط به کار می‌بریم:

پ ۲۵

$$\delta n_{\alpha} = \sum_{l,m} k_{ml} f_{ml}^{\alpha} \left( |\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}| \right) Y_{lm} \left( \frac{\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \right),$$

$$\vec{F}_{\alpha} = - \sum_i^{valence} n_i \sum_{\mu\nu}^{orbital} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \left( \frac{\partial H_{\nu\mu}^0}{\partial \vec{R}_{\alpha}} - \varepsilon_i \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \right) - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_{\alpha}},$$

$S_{\nu\mu}$  المان‌های ماتریس هم‌پوشانی است:

$$S_{\nu\mu} = \langle \varphi_{\nu} | \varphi_{\mu} \rangle. \quad \text{پ ۱۹}$$

همچنین با ورودش گیری از رابطه انرژی کل روش تابعی

چگالی تنگابست غیر خودسازگار بار نسبت به  $c_{i\nu}^*$

رابطه سکولار زیر به دست می‌آید:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu}^0 - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \text{پ ۲۰}$$

با حل رابطه بالا  $\varepsilon_i$  انرژی  $i$  امین ویژه حالت کوهن-

شم و  $c_{i\mu}$  ضریب  $i$  امین ویژه بردار کوهن-شم است

( $\mu$  و  $\nu$ ) نشان‌دهنده اوربیتال‌های شبه-اتمی بهینه شده

متفاوت است).

ب. روش تابعی چگالی تنگابست

خودسازگار بار

برای این روش بسط انرژی کل کوهن-شم تا مرتبه دوم

افت و خیز چگالی در نظر گرفته می‌شود:

پ ۲۱

$$E_{tot}^{DFT} = \sum_i^{occ} n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n_0 d^3 r'}{|r-r'|} + V_{xc}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle +$$

$$E_{xc}[n] - \frac{1}{2} \int \frac{n_0 n_0}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' - \int n_0 V_{xc}[n_0] d^3 r + E_{mct} +$$

$$\frac{1}{2} \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r'.$$

رابطه بالا نشان‌دهنده انتقال بار بین اتم‌ها است. به منظور

$$\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0 = \sum_i^{valence} n_i \sum_{\nu \in \alpha} \sum_{\mu} (c_{i\nu}^* c_{i\mu} S_{\nu\mu} + c_{i\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu}) - q_\alpha^0.$$

در نهایت انرژی کل تابعی چگالی تنگابست خودسازگار بار به فرم زیر نتیجه می‌شود:

$$E_{tot}^{SCC-DFTB} = \sum_i^{valence} \sum_{\mu\nu} n_i c_{i\mu}^* c_{i\nu} H_{\nu\mu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} + E_{rep}. \quad ۳۲پ$$

نیرو برای این روش به وسیله مشتق رابطه انرژی کل تابعی چگالی تنگابست خودسازگار بار نسبت به مختصات هسته‌ها (پارامتر) به دست می‌آید:

$$\bar{F}_\alpha = - \sum_i^{valence} n_i \sum_{\mu\nu} c_{i\nu}^* c_{i\mu} \left[ \frac{\partial H_{\nu\mu}^0}{\partial \bar{R}_\alpha} - \left( \varepsilon_i - \frac{H_{\nu\mu}^1}{S_{\nu\mu}} \right) \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \bar{R}_\alpha} \right] - \Delta q_\alpha \sum_{\xi} \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \bar{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \bar{R}_\alpha}, \quad ۳۳پ$$

که  $H_{\nu\mu}^1$  به صورت زیر است:

$$H_{\nu\mu}^1 = \frac{1}{2} S_{\nu\mu} \sum_{\xi} (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi. \quad ۳۴پ$$

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

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) = 0, \quad \forall i, \mu, \quad ۳۵پ$$

$Y_{lm}$  تابع زاویه‌ای و  $f_{ml}^\alpha$  بستگی شعاعی بهنجار شده افت و خیز چگالی روی اتم  $\alpha$  برای تکانه زاویه‌ای  $l$  است. با در نظر گرفتن  $Y_{00}$  از تغییر زاویه‌ای در چگالی بار صرف نظر شده، بنابراین:

$$\delta n_\alpha \approx \Delta q_\alpha f_{00}^\alpha \left( |\vec{r} - \vec{R}_\alpha| \right) Y_{00} = \Delta q_\alpha F_{\alpha 0} \left( |\vec{r} - \vec{R}_\alpha| \right), \quad ۲۶پ$$

که  $F_{\alpha l} \left( |\vec{r} - \vec{R}_\alpha| \right)$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F_{\alpha l} \left( |\vec{r} - \vec{R}_\alpha| \right) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} \left| \varphi_\mu \left( \vec{r} - \vec{R}_\alpha \right) \right|^2. \quad ۲۷پ$$

حال  $E_{2nd}$  به فرم زیر تبدیل می‌شود:

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta}, \quad ۲۸پ$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint \Gamma[r, \vec{r}, n_0] \frac{f_{00}^\alpha \left( |\vec{r} - \vec{R}_\alpha| \right) f_{00}^\beta \left( |\vec{r} - \vec{R}_\beta| \right)}{4\pi} d^3 r d^3 r. \quad ۲۹پ$$

که  $\Delta q_\alpha$  افت و خیز بار اتم  $\alpha$  است که به صورت زیر تقریب زده می‌شود:

$$\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0, \quad ۳۰پ$$

$q_\alpha^0$  تعداد الکترون‌های اتم آزاد  $\alpha$  و  $q_\alpha$  تعداد الکترون‌های اتم ایزوله است و از آنالیز بار مولیکن به دست می‌آید:

$$۳۱پ$$

پ ۳۶

$$H_{\nu\mu} = \varphi_\nu | \hat{H}_0 | \varphi_\nu + \frac{1}{2} S_{\nu\mu} \sum_{\xi}^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} \\ = H_{\nu\mu}^0 + H_{\nu\mu}^1, \quad \forall \nu \in \alpha, \mu \in \beta,$$

$$S_{\nu\mu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle.$$

به دلیل اینکه در  $H_{\nu\mu}$  عبارت  $\Delta q_{\xi}$  بستگی به  $c_{i\mu}$  دارد، معادله سکولار بیان شده حل خودسازگار بار دارد.

روش‌های بیان شده برای محاسبه ویژگی‌های حالت پایه مناسب می‌باشد. برای بررسی ویژگی‌های حالت برانگیخته مانند انرژی برانگیختگی و طیف جذب اپتیکی از روش تابعی چگالی تنگابست وابسته به زمان استفاده می‌شود. از نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان معادله کزیدا را در نظر بگیرید [۳]:

پ ۳۶

$$\sum_{ij\sigma} \left[ \omega_{ij}^2 \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{\sigma\tau} + 2\sqrt{\omega_{ij}} k_{ij\sigma,kl\tau} \sqrt{\omega_{kl}} \right] Z_{ij\sigma}^l \\ = \omega_l^2 Z_{ij\tau}^l,$$

$\sigma$  و  $\tau$  اندیس‌های اسپینی،  $i$  و  $k$  اندیس‌های اوربیتال‌های اشغال شده و  $l$  و  $j$  اندیس‌های اوربیتال‌های اشغال نشده است. انرژی برانگیختگی کوهن-شم،  $\omega_{ij}$ ، به صورت زیر است:

$$\omega_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i. \quad \text{پ ۳۷}$$

همچنین ماتریس جفت شدگی،  $k_{ij\sigma,kl\tau}$ ، به فرم زیر تعریف می‌شود:

پ ۳۸

$$k_{ij\sigma,kl\tau} = \iint \psi_i(r) \psi_j(r) \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n_\sigma(r) \delta n_\tau(r')} \right) \\ \psi_k(r') \psi_l(r') d^3 r d^3 r'.$$

در این روش تقریب  $\gamma$  برای ماتریس جفت شدگی به کار برده می‌شود یعنی چگالی انتقال بین اوربیتال‌های متفاوت  $p_{ij}(r) = \psi_i(r) \psi_j(r)$  با در نظر گرفتن اتم‌های ایزوله در تقریب تنگابست به صورت ترکیب خطی  $p_{ij}(r) = \sum_{\alpha} p_{ij}^{\alpha}(r)$  بیان می‌شود و سپس برای  $p_{ij}^{\alpha}(r)$  بسط تک‌قطبی را به کار می‌بریم.

$$p_{ij}^{\alpha}(r) \approx q_{ij}^{\alpha} F_{\alpha}(r), \quad \text{پ ۳۹}$$

$q_{ij}^{\alpha}$  انتقال بارهای اتمی مولیکن و  $F_{\alpha}(r)$  تابع شعاعی کروی بهنجار شده است:

$$F_{\alpha}(r) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\varphi_{\mu}(r)|^2. \quad \text{پ ۴۰}$$

در نتیجه ماتریس جفت شدگی به صورت زیر بیان می‌شود:

پ ۴۱

$$k_{ij\sigma,kl\tau} = \sum_{\alpha,\beta} q_{ij}^{\alpha} q_{kl}^{\beta} [\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} + (2\delta_{\sigma\tau} - 1) \tilde{m}_{\alpha\beta}],$$

$$\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} = \iint \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n,0} \right) \\ F_{\alpha}(r) F_{\beta}(r') d^3 r d^3 r'. \quad \text{پ ۴۲}$$

پ ۴۳

$$\tilde{m}_{\alpha\beta} = \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m \delta m'} \Big|_{n,0} F_{\alpha}(r) F_{\beta}(r') d^3 r d^3 r'.$$

## روش لیویل لنکشوز

در نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان دینامیک الکترون‌ها با معادلات تک الکترونی وابسته به زمان کوهن-شم (KS) برای اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده توصیف می‌شوند. معادلات وابسته به زمان KS

در TDDFT به صورت زیر بیان می‌شود: [۱۰]

$$i \frac{\partial \phi_v(r,t)}{\partial t} = \hat{H}_{KS} \phi_v(r,t), \quad \text{پ ۴۸}$$

در اینجا  $\phi_v(r,t)$  اوربیتال KS وابسته به زمان،

$H_{KS}(t)$  هامیلتونی وابسته به زمان KS و اندیس  $v$  نشان دهنده حالت‌های اشغال شده (والانس) است. هامیلتونی وابسته به زمان KS به صورت زیر بیان می‌شود:

پ ۴۹

$$\hat{H}_{KS}(r,t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r,t) + V_{HXC}(r,t),$$

$V_{ext}(r,t)$  پتانسیل خارجی و  $V_{HXC}(r,t)$  پتانسیل هارتری و تبادل-همبستگی (XC) است. همچنین فرض می‌کنیم  $\phi_v(r,t)$  شرایط اولیه را ارضا می‌کند:

$$\phi_v(r,0) = \phi_v^0(r), \quad \text{پ ۵۰}$$

$\phi_v^0(r)$  ویژه تابع حالت پایه، هامیلتونی KS غیر اختلالی است که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$H_{KS}^0 \phi_v^0(r) = \epsilon_v \phi_v^0(r). \quad \text{پ ۵۱}$$

تمام جملات تعریف شده برای هامیلتونی وابسته به زمان KS را می‌توان به دو قسمت مستقل از زمان غیر اختلالی و قسمت پاسخ وابسته به زمان نوشت [۱۱]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS}(t) &= \hat{T}_0 + V_{HXC}^0(r) + V_{ext}^0(r) \\ &+ V'_{ext}(r,t) + V'_{HXC}(r,t) \quad \text{پ ۵۲} \\ &= \hat{H}_{KS}^0 + V'_{ext}(r,t) + V'_{HXC}(r,t). \end{aligned}$$

از معادله کزیدا انرژی برانگیختگی دقیق به دست می‌آید. برای محاسبه طیف جذب اپتیکی علاوه بر انرژی برانگیختگی دقیق به قدرت نوسانگر  $f_I$  و تابع قدرت،  $S(\omega)$ ، دوقطبی نیاز است که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

پ ۴۴

$$f_I = \frac{2}{3} \omega_I \sum_{k=x,y,z} \left| \sum_{ij} \langle \psi_i | r_k | \psi_j \rangle \sqrt{\frac{\omega_{ij}}{\omega_I}} (F_{ij\uparrow}^I + F_{ij\downarrow}^I) \right|^2,$$

که المان ماتریس انتقال دوقطبی به فرم بیان می‌شود:

$$\langle \psi_i | r_k | \psi_j \rangle = \sum_{\alpha} R_{\alpha} q_{ij}^{\alpha}. \quad \text{پ ۴۵}$$

در نرم‌افزار DFTB+ برای محاسبه طیف جذب اپتیکی، حدی از تابع قدرت دوقطبی با استفاده از تابع لورنتزین به صورت زیر به کار برده می‌شود:

پ ۴۶

$$\epsilon(\omega) = \sum_I \left( \frac{f_I}{c\pi} \right) \left( \frac{\left( \frac{\Gamma}{2} \right)}{(\omega - \omega_I)^2 + \left( \frac{\Gamma}{2} \right)^2} \right),$$

$$\epsilon = \sum_I \epsilon_I, \quad \text{پ ۴۷}$$

که  $\epsilon_I$  ضریب خاموشی مولی برانگیختگی  $I$  ام،  $\Gamma$  نیم‌پهنای نمودار،  $\omega_I$  انرژی برانگیختگی  $I$  ام و  $\omega$  انرژی فوتون ورودی است.

پیوست ب

$$i \frac{d\hat{\rho}'(t)}{dt} = \mathcal{L} \cdot \hat{\rho}' + [\hat{V}'_{ext}(t), \hat{\rho}^0] \quad \text{پ ۵۸}$$

با استفاده از تبدیل فوریه داریم:

$$(\omega - \mathcal{L}) \tilde{\rho}'(\omega) = [\tilde{v}'_{ext}(\omega), \hat{\rho}_0] \quad \text{پ ۵۹}$$

در نهایت ماتریس چگالی پاسخ به شکل زیر نوشته می‌شود:

پ ۶۰

$$\tilde{\rho}'(r, \omega) = (\omega - \mathcal{L}) \cdot [\tilde{v}'_{ext}(\omega), \hat{\rho}_0]$$

از آنجایی که محاسبه قطبش‌پذیری پاسخ سیستم به تابش‌های الکترومغناطیس است، پتانسیل اختلالی خارجی، به صورت میدان الکتریکی یکنواخت در نظر گرفته می‌شود.

$$V'_{ext}(r, \omega) = -E(\omega) \cdot r \quad \text{پ ۶۱}$$

و ممان دو قطبی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d(\omega) = \text{Tr}(\hat{r} \hat{\rho}'(\omega)) \quad \text{پ ۶۲}$$

$$d_i(\omega) = \sum \alpha_{ij} \quad \text{پ ۶۳}$$

$$d_i(\omega) = \sum \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega) \quad \text{پ ۶۴}$$

که در آن  $i, j$  نشان دهنده سه جهت دستگاه مختصات است، و  $\alpha_{ij}$  تانسور قطبش‌پذیری دینامیکی دو قطبی است و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \text{Tr}(\hat{r}_i (\omega - \mathcal{L})^{-1} \cdot [\hat{r}_j, \hat{\rho}^0]) \quad \text{پ ۶۵}$$

در نهایت می‌توان قطبش‌پذیری را به صورت زیر نوشت:

$$\alpha_{ij} = \hat{r}_i |(\omega - \mathcal{L})^{-1} \cdot [\hat{r}_j, \hat{\rho}^0] \quad \text{پ ۶۶}$$

با استفاده از معادله به دست آمده به طور خلاصه می‌توان بیان کرد: در نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، قطبش‌پذیری دینامیکی را می‌توان به صورت عناصر

بنابراین معادلات KS وابسته به زمان در اختلال مرتبه اول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$i \frac{\partial \phi'_v(r, t)}{\partial t} = (\hat{H}_{KS}^0 - \varepsilon_v^0) \phi'_v(r, t) + (V'_{ext}(r, t) + V'_{HXC}(r, t)) \phi_v^0(r, t) \quad \text{پ ۵۳}$$

معادله ۱ را می‌توان به صورت معادله کوانتومی لیوویل بیان کرد:

$$i \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}_{KS}(t), \hat{\rho}(t)] \quad \text{پ ۵۴}$$

$\hat{\rho}(t)$  فرم تحول یافته ماتریس چگالی تک الکترونی KS است:

$$\rho(r, r'; t) = \sum_v \phi_v(r, t) \phi_v^*(r', t) \quad \text{پ ۵۵}$$

برای حل معادله لیوویل  $\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}^0 + \hat{\rho}'(t)$  در

نظر گرفته می‌شود که  $\hat{\rho}^0$  ماتریس چگالی غیر اختلالی

است. و  $\hat{\rho}'(t)$ ، ماتریس چگالی پاسخ، به خاطر وجود پتانسیل خارجی وابسته به زمان است. با خطی‌سازی معادله کوانتومی لیوویل رابطه زیر به دست می‌آید:

$$i \frac{d\hat{\rho}'(t)}{dt} = [\hat{H}_{KS}^0, \hat{\rho}'(t)] + [\hat{V}'_{HXC}(t), \hat{\rho}^0] + [\hat{V}'_{ext}(t), \hat{\rho}^0] \quad \text{پ ۵۶}$$

از آنجایی که در معادله بالا دو جمله اول سمت راست هر دو تابعی خطی از  $\rho'$  هستند، هر دو جمله به عنوان اعمال عملگر لیوویل ( $\mathcal{L}$ ) بر روی ماتریس چگالی پاسخ، در نظر گرفته می‌شوند:

پ ۵۷

$$\mathcal{L} \cdot \hat{\rho}' = [\hat{H}_{KS}^0, \hat{\rho}'(t)] + [\hat{V}'_{HXC}(\hat{\rho}'), \hat{\rho}^0]$$

معادله بالا را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم:

در اینجا  $\alpha_j = \langle q_j | H | q_j \rangle$  و  $\beta_{j+1}$  باید طوری انتخاب شوند که  $\|q_{j+1}\| = 1$  را تضمین کند.  $\alpha_j$  عناصر قطری ماتریس و  $\beta_j$  عناصر غیر قطری بالا و پایین قطر است.

$$T = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & \ddots & \vdots \\ 0 & \beta_3 & \alpha_3 & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \beta_j \\ 0 & \dots & 0 & \beta_j & \alpha_j \end{pmatrix} \quad \text{پ ۷۲}$$

در این حالت عملگر به راحتی معکوس می‌شود و می‌توان آن را به صورت یک کسر پیوسته نوشت:

$$g(\omega) = \frac{1}{\omega - \alpha_1 - \frac{\beta_2^2}{\omega - \alpha_2 - \frac{\beta_3^2}{\omega - \dots}}} \quad \text{پ ۷۳}$$

در اینجا تمام ضرایب لنگشوز  $\alpha$  و  $\beta$  تنها یک بار برای تمام فرکانس‌های متفاوت محاسبه می‌شوند. محاسبات در اینجا با فرض هرمیتی بودن عملگر، صورت پذیرفته، اما ابرعملگر لیوویل غیر هرمیتی است. بنابراین می‌توان با استفاده از الگوریتم دو تعاملدی لنگشوز (LBOA) این رویه را به محاسبات عناصر غیر قطری، ماتریس غیر هرمیتی تعمیم داد. در این چارچوب می‌توان عناصر ماتریس غیر قطری را مانند قبل به صورت کسر پیوسته بیان کرد. در اینجا کمیتی به شکل زیر را بررسی می‌کنیم:

$$g(\omega) = u(\omega - \mathcal{L})^{-1} \cdot v \quad \text{پ ۷۴}$$

$\mathcal{L}$  ماتریس غیر هرمیتی در فضای خطی است، و دارای بعد  $n$  می‌باشد.  $v$  و  $u$  عناصر این فضای خطی می‌باشد. فرض می‌کنیم که فضای خطی برای اعداد حقیقی تعریف شده‌اند. به همین منظور بردارهای سمت چپ و راست به ترتیب به صورت

ماتریس غیر قطری بیان کرد و عناصر این ماتریس از حل ابر عملگر لیوویل به دست می‌آید. در واقع ماتریس چگالی پاسخ، به عنوان حل معادله خطی کوانتومی لیوویل بیان می‌شود.

محاسبه قطبش پذیری دینامیکی که جواب ابر عملگر لیوویل است، مستلزم به دست آوردن وارون  $(\omega - \mathcal{L})$  برای همه مقادیر فرکانس  $\omega$  است. به همین منظور از یک روش مناسب با عنوان الگوریتم لنگشوز استفاده می‌کنند، که اجازه می‌دهد تنها محاسبات یک بار برای تمام فرکانس‌ها انجام شود.

یک عنصر قطری از حل عملگر هرمیتی که می‌تواند توسط الگوریتم لنگشوز حل شود در نظر گرفته می‌شود. رابطه ساده سازی شده زیر را در نظر می‌گیریم [۱۲]:

$$g(\omega) = \langle v | (\omega - H)^{-1} | v \rangle \quad \text{پ ۶۷}$$

در اینجا  $H$  عملگر هرمیتی است و  $v$  بردار در فضای  $n$  بعدی است که بهنجار در نظر گرفته می‌شود ( $v = \|1\|$ ). در نمایش این پایه، عملگر هرمیتی  $H$  به یک ماتریس سه قطری تبدیل می‌شود. برای تبدیل ماتریس به یک ماتریس سه قطری از تبدیل زیر استفاده شده است.

$$Q^T H Q = T \quad \text{پ ۶۸}$$

حلقه بازگشتی لنگشوز به این شکل تعریف می‌شود:

$$\beta_1 q_0 = 0 \quad \text{پ ۶۹}$$

$$q_1 = v \quad \text{پ ۷۰}$$

$$\beta_{j+1} q_{j+1} = H q_j - \alpha_j q_j - \beta_j q_{j-1} \quad \text{پ ۷۱}$$

[4] O.B. Malcıoglu, R. Gebauer, D. Rocca, S. Baroni, turboTDDFT – a code for the simulation of molecular spectra using the Liouville-Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory, *Computer Physics Communications*, (2010).

[5] A. Calzolari, C. Cavazzoni, Increasing the QUANTUM ESPRESSO Capabilities II: Towards the TDDFT Simulation of Metallic Nanoparticles, *Advanced Computing in Europe*, (2013).

[6] D.V. Spol, Structure and Dynamics of Petides: eoretical Aapects of Protein Folding.

[7] X. Zhang, J. Zhang, Y. Xia, Molecular design of coumarin dyes with high efficiency in dye-sensitized solar cells, *Journal of Photo chemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (2008) 167-172.

[8] M. Elstner, a SCC-DFTB method and its application to biological systems, *Theoretical Chemistry Accounts* 116 (2006) 316-325.

[9] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, R. Scholz, A Self-Consistent Charge Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology, *Physical Status Solidi B* 217 (2000) 41-62.

[10] I. Timrov, N. Vast, R. Gebauer, S. Baroni, Electron energy-loss and inelastic X-ray scattering cross sections from time-dependent density-functional perturbation theory, (2013).

[11] I. TIMROV, Etude ab initio des plasmons et du couplage electron-phonon dans le bismuth: de la modélisation del'absorption des porteurs libres a une nouvelle méthode pour le calcul de spectre de perte d'énergie électronique, (Thèse préparée au Laboratoire des Solides Irradiés), ECOLE POLYTECHNIQUE ParisTech, (2013).

و  $\{p_1, p_2, p_3, \dots, p_k, \dots\}$

و  $\{q_1, q_2, q_3, \dots, q_k, \dots\}$  تعریف می‌شوند.

الگوریتم دو تعامدی لنگشوز به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\gamma q_0 = \beta p_0 = 0 \quad \text{پ ۷۵}$$

$$q_1 = p_1 = v \quad \text{پ ۷۶}$$

$$\beta_{j+1} q_{j+1} = \mathcal{L} q_j - \alpha_j \gamma q_{j-1}, \quad \text{پ ۷۷}$$

$$\gamma_{j+1} p_{j+1} = \mathcal{L}^\dagger p_j - \alpha_j \beta_j - \beta_j p_{j-1} \quad \text{پ ۷۸}$$

$\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  درایه‌های ماتریس سه قطری محاسبه شده با ابعاد  $j$  است.

$$T = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & 0 & \dots & 0 \\ \gamma_2 & \alpha_2 & \beta_3 & \ddots & \vdots \\ 0 & \gamma_3 & \alpha_3 & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \beta_j \\ 0 & \dots & 0 & \gamma_j & \alpha_j \end{pmatrix} \quad \text{پ ۷۹}$$

به خاطر سه قطری بودن ماتریس و همچنین بعد کوچک ماتریس، محاسبات به طرز چشم‌گیری کاهش پیدا می‌کند و این یکی از بزرگترین مزایای این روش است.

## مرجع‌ها

[1] M.B. Oviedo, X. Zarate, C.F.A. Negre, E. Schott, R. Arratia-Perez, C.N.G. Sanchez, Quantum Dynamical Simulations as a Tool for Predicting Photoinjection Mechanisms in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012) 2548-2555.

[2] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, Construction of tightbinding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon, *Physical Review B* 51 (1995) 12947-12957.

[3] P. Koskinen, V. Mäkinen, Density-Functional Tight-Binding for Beginners, *Computational Materials Science* 47 (2009) 273-253.



[12] D. Rocca, Time-Dependent Density Functional Perturbation Theory New algorithms with applications to Molecular spectra, (Thesis submitted for the degree of Doctor Philosophiæ) (2007).

Archive of SID

## Size effect on optical spectrum of coumarin nano molecule dyes via TD-DFTB and turbo-TDDFT approaches

Monireh Masjedi<sup>1</sup>, Zohre Mohammadi<sup>1</sup>, Mojtaba Alaei<sup>1</sup>, Ismaeil Abdolhosseini Sarsari<sup>1\*</sup>,  
Thomas Niehaus<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

<sup>2</sup> University of Regensburg, Regensburg, Germany

### Abstract

In the dye sensitized solar cell, the dye molecules play the role of light absorption that is a key role in performance of the solar cells. One of the features that affect the optical spectrum of dyes is size of the nano molecules. In this paper, the optical spectrum of nano molecules of coumarin families was calculated with different sizes by using the Time-Dependent Density-Functional Tight-Binding and Time-Dependent Density-Functional methods. In this calculation, the HOMO-LUMO gap increases as the size of the dyes decreases in accordance with the experiment. Our computations confirm the 2 order of speed of first method compared to the second method. Finally, Time-Dependent Density-Functional Tight-Binding method proposed the S-cis Nkx-2311 with ZnO for the simulation of the dye sensitized solar cell.

**Keywords:** Dye sensitized solar cell, Time-Dependent Density-Functional Tight-Binding method, Time-Dependent Density-Functional method, Coumarin.

---

\* Corresponding Author: [abdolhosseini@cc.iut.ac.ir](mailto:abdolhosseini@cc.iut.ac.ir)