

توسعه روش‌های دو هیبریدی تبادلی محدوده مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف جهت توصیف خواص الکترونی

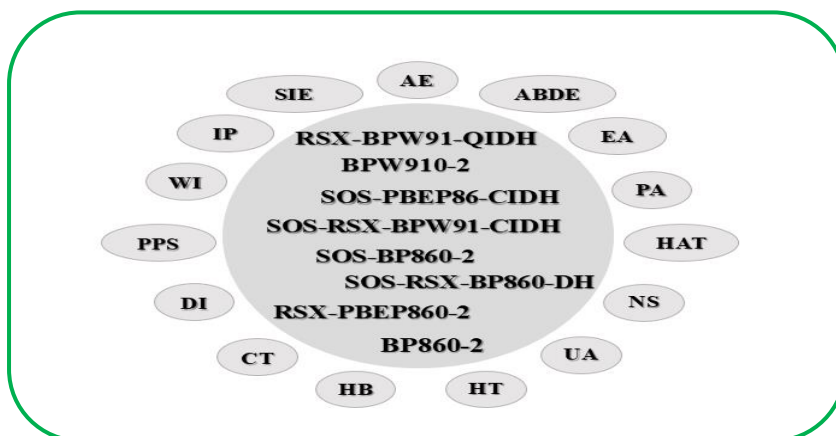
نیلوفر کریمی، مجتبی علی پور*
بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

تاریخ پذیرش: ۲۹ فروردین، ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: ۲۲ دی، ۱۴۰۲

چکیده: در این تحقیق، تابعی‌های دو هیبریدی جدید، نسخه‌های مقیاس شده با اسپین مخالف و تبادلی محدوده مجزا و هم‌چنین نمونه‌های ترکیبی آن‌ها، که به نوبه خود نسبت به روش‌های ارائه شده قبلی بهبود قابل توجهی نشان می‌دهند، طراحی شده است. علاوه بر لحاظ کردن تقریب‌های تابعی چگالی مختلف جهت طراحی روش‌ها، دو گزینه برای نسبت اسپین مخالف به اسپین مشابه همبستگی غیرموضعی، یعنی نسبت سه به یک (مطلق) و یک به یک (برهم‌کنشی)، در نظر گرفته شده است. براین اساس، تقریب‌های به‌دست آمده فاقد هر گونه پارامتر تجربی برای سهم‌های تبادلی و همبستگی غیرموضعی و هم‌چنین پارامتر محدوده مجزا هستند. نتایج حاصل از این تابعی‌ها برای خواص الکترونی مختلف نشان می‌دهند که روش‌های مبتنی بر مدل‌های دو هیبریدی با تبادلی محدوده مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف با تقریب‌های تابع چگالی در نظر گرفته شده و نسبت سه به یک همبستگی غیرموضعی اسپین مخالف به اسپین مشابه بهترین عملکرد را دارند.

کلید واژه: تابعی دو هیبریدی، تبادلی محدوده مجزا، مقیاس‌بندی اسپین مخالف، نظریه تابعی چگالی



نظریه تابعی چگالی جهت بررسی خواص مختلف حالت پایه و حالات برانگیخته به‌کار گرفته شده‌اند [۱۲-۲۰]. از دیدگاه نظری، عبارت انرژی تقریب‌های دو هیبریدی (DH) به‌صورت معادله (۱) بیان می‌شود [۲۱]:

$$E_{xc}^{DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + w_c^{MP2} E_c^{MP2} \quad (1) \text{ معادله}$$

۱- مقدمه

در میان گستره وسیع تقریب‌های تبادلی- همبستگی طبقه‌بندی شده براساس نردبان ژاکوبی [۱] در نظریه تابعی چگالی [۲-۴]، مدل‌های دو هیبریدی به‌عنوان جدیدترین تابعی‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند [۵-۱۱]. این دسته از تابعی‌ها به‌عنوان قابل اعتمادترین روش‌های

مقادیر عددی λ_x در معادلات (۳) و (۴) به ترتیب برابر با ۲- و $3(3)^{-1/3}$ و $2(6)^{-1/3} - 1$ به دست آمده‌اند [۲۳ و ۲۴].

از طرف دیگر، تابعی‌های دو هیبریدی مقیاس شده با مؤلفه-های اسپینی (spin-component-scaled (SCS)) نیز در قالب معادله (۵) توسعه یافته‌اند که در آن‌ها انرژی همبستگی مولر-پیلیست مرتبه دوم اسپین مشابه و اسپین مخالف به-ترتیب دارای وزن‌های α و β هستند [۲۵]:

$$E_{xc}^{SCS-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + w_c^{MP2} [\alpha E_c^{SSMP2} + \beta E_c^{OSMP2}] \quad \text{معادله (۵)}$$

هم‌چنین، تابعی‌های دو هیبریدی مقیاس شده با اسپین مخالف (spin-opposite-scaled (SOS)) نیز در قالب معادله (۶) پیشنهاد شده‌اند [۲۶]، جایی که با اجتناب از محاسبه انتگرال‌های تبادلی موجود در مؤلفه اسپین مشابه، هزینه‌های محاسباتی کاهش می‌یابد. در این تابعی‌ها، همبستگی الکترونی اسپین مشابه در بخش غیرموضعی حذف می‌گردد و منجر به معادله‌ای شامل γ به عنوان پارامتر مقیاس‌بندی می‌شود:

$$E_{xc}^{SOS-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + w_c^{MP2} [\gamma E_c^{OSMP2}] \quad \text{معادله (۶)}$$

اخیراً، انواع جدیدی از تابعی‌های دو هیبریدی براساس طرح تبادلی محدوده مجزا نیز در قالب معادله (۷) ارائه شده‌اند. به‌طور کلی، در تابعی‌های محدوده مجزا عملگر دافعه الکترونی r_{12}^{-1} به بخش‌های کوتاه-برد (short-range (SR)) و بلند-برد (long-range (LR)) تقسیم می‌شود [۲۷]:

$$r_{12}^{-1} = \underbrace{r_{12}^{-1} \{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]\}}_{SR} + \underbrace{r_{12}^{-1} [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}_{LR} \quad \text{معادله (۷)}$$

در این معادله r_{12} فاصله بین الکترون‌های ۱ و ۲ و μ پارامتر محدوده مجزا حاکم بر تعامل بین بخش‌های SR و LR است. تعدیل تبادلی نظریه تابعی چگالی و تبادلی هارتری-فاک توسط تابع خطای استاندارد (erf) (standard error function) انجام می‌شود. سهم تبادلی هارتری-فاک در محدوده‌های SR و LR به ترتیب با α و β نشان داده می‌شود. پارامترهای α و β در نامساوی‌های $0 \leq \alpha \leq 1$ و $0 \leq \beta \leq 1$ و $\alpha + \beta \leq 1$ صدق می‌کنند. به‌علاوه، از آنجایی که پارامترهای حاکم بر رفتار حدی تبادلی هارتری-فاک به ازای $r \rightarrow 0$ به سمت α/r و به ازای $r \rightarrow \infty$ به سمت $\alpha + \beta$ میل می‌کند، اعمال قید $\alpha + \beta = 1$ رفتار مجانبی

در این رابطه سهم‌های انرژی تبادلی هارتری-فاک (E_x^{HF}) و همبستگی مولر-پیلیست مرتبه دوم (E_c^{MP2}) به ترتیب توسط ضرایب w_x^{HF} و w_c^{MP2} تعیین می‌شوند. E_c^{DFA} و E_x^{DFA} به-ترتیب انرژی تبادلی و همبستگی تقریب تابعی چگالی، به اختصار (density functional approximation (DFA)) را نشان می‌دهند.

با توجه به برخی از استدلال‌های نظری، مدل‌های دو هیبریدی مختلفی در سال‌های اخیر ارائه شده‌اند که در میان آن‌ها تقریب دو هیبریدی تک پارامتری مقیاس شده خطی، به اختصار (linearly scaled one-parameter double-) (LS1DH) (شامل تنها یک پارامتر λ)، معادله (۲)، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۲۲].

$$E_{xc}^{LS1DH,\lambda} = \lambda E_x^{HF} + (1 - \lambda) E_x^{DFA} + (1 - \lambda^3) E_c^{DFA} + \lambda^3 E_c^{MP2} \quad \text{معادله (۲)}$$

پارامترهای موجود در عبارت انرژی تابعی‌های دو هیبریدی، به‌عنوان مثال w_x^{HF} و w_c^{MP2} در معادله‌ی (۱) و یا λ در معادله (۲)، می‌توانند با استفاده از فرآیندهای تعیین پارامتر از طریق کمینه کردن خطاهای محاسباتی در برابر مجموعه داده-های محک‌زنی مرجع و یا براساس استدلال‌های نظری تعیین شوند. روش اول به دو هیبریدی‌های تجربی (دارای پارامتر) منتهی می‌شود، در حالی که تقریب‌های ساخته شده براساس طرح دوم به‌عنوان دو هیبریدی‌های غیرتجربی (بدون پارامتر) شناخته می‌شوند.

مبانی نظری تابعی‌های دو هیبریدی براساس فرمول‌بندی اتصال آدیباتیک نیز مورد بررسی قرار گرفته است، که به‌عنوان نمونه می‌توان به دو مدل اشاره کرد. مدل دو هیبریدی با انتگرال‌ده درجه دوم (quadratic integrand double-) (QIDH) (hybrid) پیشنهاد شده توسط بریموند و همکارانش در قالب معادله (۳) [۲۳]:

$$E_{xc,\lambda_x}^{QIDH}[\rho] = \frac{\lambda_x + 2}{3} E_x^{HF} + \frac{1 - \lambda_x}{3} E_x^{DFA} + \frac{2}{3} E_c^{DFA} + \frac{1}{3} E_c^{MP2} \quad \text{معادله (۳)}$$

و هم‌چنین مدل دو هیبریدی با انتگرال‌ده درجه سوم، پیشنهاد (cubic integrand double-hybrid (CIDH))، پیشنهاد شده توسط علی پور در قالب معادله (۴) [۲۴]:

$$E_{xc,\lambda_x}^{CIDH}[\rho] = \frac{\lambda_x + 1}{2} E_x^{HF} + \frac{1 - \lambda_x}{2} E_x^{DFA} + \frac{5}{6} E_c^{DFA} + \frac{1}{6} E_c^{MP2} \quad \text{معادله (۴)}$$

به مجموعه داده‌های مرجع انرژی برهم‌کنش به‌طور متوسط حدود ۱ می‌باشد [۳۱]. از آنجایی که در محاسبات انرژی‌های برهم‌کنش تعادل بین پیوندهای غیر کووالانسی و کووالانسی به‌طور قابل توجهی تغییر می‌کند، نشان داده شده است که نسبت دوم می‌تواند توصیف بهتری برای برهم‌کنش‌ها ارائه دهد و بنابراین در تحقیق حاضر مورد ارزیابی قرار گرفته است. با در نظر گرفتن موارد (الف) و (ب) برای نسبت $\alpha = 2 - \beta$ و $\alpha = 4 - 3\beta$ ، به ترتیب $E_c^{OS MP2} / E_c^{SS MP2}$ به دست می‌آید. بر این اساس، می‌توان معادله (۹) را به صورت معادلات (۱۲) و (۱۳) بازنویسی کرد:

$$E_{xc}^{SCS-RSX-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + (4 - 3\beta) w_c^{MP2} E_c^{SS MP2} + \beta w_c^{MP2} E_c^{OS MP2} \quad (12)$$

$$E_{xc}^{SCS-RSX-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + (2 - \beta) w_c^{MP2} E_c^{SS MP2} + \beta w_c^{MP2} E_c^{OS MP2} \quad (13)$$

با اعمال قیدهای $4 - 3\beta = 0$ و $2 - \beta = 0$ به ترتیب در معادلات (۱۲) و (۱۳)، مدل‌های مقیاس شده با اسپین مخالف (SOS-RSX-DH) طراحی شده در این تحقیق به صورت معادلات (۱۴) و (۱۵) حاصل می‌شوند:

$$E_{xc}^{SOS-RSX-DH(A)} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + (4/3) w_c^{MP2} E_c^{OS MP2} \quad (14)$$

$$E_{xc}^{SOS-RSX-DH(B)} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + (2) w_c^{MP2} E_c^{OS MP2} \quad (15)$$

پسوندهای "A" و "B" به ترتیب به استفاده از موارد (الف) و (ب) ذکر شده در بالا اشاره دارند. با در نظر گرفتن تنها طرح تبدالی محدود مجزا، می‌توان عبارات مربوط به مدل‌های SOS-DH(A) و SOS-DH(B) را نیز به دست آورد. تقریب‌های تابعی چگالی تبدالی و همبستگی در این عبارات، E_c^{DFA} و E_c^{DFA} ، نیز باید مشخص شوند. برای این منظور، ترکیب‌های مختلف تقریب‌های تابعی چگالی براساس عمل کرد خوب آن‌ها

صحيح $1/r$ پتانسیل تبدالی - همبستگی در محدوده بلند - برد را تضمین می‌کند.

در نهایت، عبارت انرژی برای مدل‌های دو هیبریدی تبدالی محدود مجزا (range-separated exchange (RSX)) نیز به صورت معادله (۸) زیر بیان گردیده و برای خواص مختلف اعتبارسنجی شده است [۲۸ و ۲۹]:

$$E_{xc}^{RSX-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + w_c^{MP2} E_c^{MP2} \quad (8)$$

در این تحقیق، با تعمیم روش‌های دو هیبریدی تبدالی محدود مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف پیشنهاد شده در پژوهش پیشین [۱۶]، تابعی‌های جدیدی ارائه و عملکرد آن‌ها با استفاده از مجموعه‌های معیار استاندارد از خواص الکترونی مختلف ارزیابی می‌شود. در مقایسه با کار قبل، در طی طراحی مدل‌های مد نظر در تحقیق حاضر، نقش دو عامل، یعنی نسبت‌های مختلف اسپین مخالف به اسپین مشابه همبستگی‌های غیرموضعی و همچنین ترکیب‌های مختلف تقریب‌های تابعی چگالی مورد توجه قرار گرفته است.

۲- روش‌های نظری

۲-۱- اثبات روش‌های طراحی شده

با استفاده از روش SCS (معادله (۵)) برای مدل‌های مبتنی بر RSX (معادله (۸))، عبارت انرژی برای مدل‌های دو هیبریدی تبدالی محدود مجزا و مقیاس شده با مؤلفه‌های اسپینی (SCS-RSX-DH) را می‌توان به صورت معادله (۹) نوشت:

$$E_{xc}^{SCS-RSX-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + w_c^{MP2} [\alpha E_c^{SS MP2} + \beta E_c^{OS MP2}] \quad (9)$$

با معادلسازی انرژی همبستگی مولر-پلیست مرتبه دوم مقیاس شده و نسخه اصلاح نشده آن می‌توان نوشت:

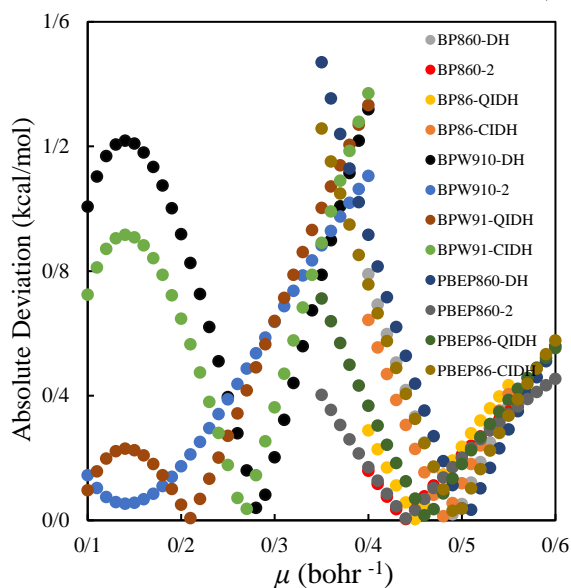
$$\alpha E_c^{SS MP2} + \beta E_c^{OS MP2} = E_c^{SS MP2} + E_c^{OS MP2} \quad (10)$$

و در نتیجه: معادله (۱۱) $\alpha = 1 - \frac{E_c^{OS MP2}}{E_c^{SS MP2}} (\beta - 1)$

دو مورد برای نسبت $\frac{E_c^{OS MP2}}{E_c^{SS MP2}}$ مد نظر قرار گرفته است:

(الف) نسبت مطلق که معمولاً به صورت ۳ به ۱ در نظر گرفته می‌شود [۲۵، ۲۶ و ۳۰] و (ب) نسبت برهم‌کنشی که با توجه

2) [۳۸]، $w_c^{MP2} = 1/3 \Rightarrow w_x^{HF} = (1/3)^{1/3}$ (PBE- QIDH) [۲۳] و $w_c^{MP2} = 1/6 \Rightarrow w_x^{HF} = (1/6)^{1/3}$ (PBE-CIDH) [۲۴]. در نام گذاری روش های طراحی شده در این تحقیق از اسامی این روش ها نیز استفاده شده است. نمودارهای مربوط به تعیین پارامتر محدودده مجزا برای تمام ترکیب های تبدالی - همبستگی در نظر گرفته شده، در شکل ۱ رسم گردیده است.



شکل ۱: تنظیم پارامتر محدودده مجزا، تقریب های پیشنهادی براساس مدل های دو هیبریدی تبدالی محدودده مجزا و تبدالی محدودده مجزا مقیاس شده با اسپین مخالف برای ترکیب های مختلف تقریب های تابعی چگالی (BP86، BPW91 و PBEP86) از طریق حداقل سازی انحرافات مطلق انرژی محاسبه شده اتم هیدروژن در برابر انرژی دقیق.

با نگاهی به پارامترهای روش های طراحی شده، متوجه می شویم که یک همبستگی منفی بین سهم تبدالی هارتری-فاک در محدودده کوتاه برد و مقادیر پارامتر محدودده مجزا وجود دارد. به عنوان مثال، مقادیر پارامتر محدودده مجزا 0.48 ، 0.45 و 0.43 برحسب bohr^{-1} برای مدل های دو هیبریدی تبدالی محدودده مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف مبتنی بر BP86 به ترتیب با درصدهای هارتری-فاک در محدودده کوتاه-برد 50 ، 55 و 69 به دست آمده است. هم چنین مقادیر به دست آمده پارامتر محدودده مجزا برای روش های مبتنی بر BP86 و PBEP86 به ترتیب حدود $0.43-0.49$ و $0.44-0.51$ (برحسب bohr^{-1}) به دست آمده است. برای جمع بندی این قسمت، در جدول ۱ اجزای ۷۲ تقریب طراحی شده شامل ۱۲

برای محاسبه انواع خواص در مطالعات قبلی شامل: تبدالی بک (B) [۳۲] با تابعی همبستگی پردیو (P86) [۳۳]، تبدالی بک با همبستگی پردیو-وانگ (PW91) [۳۴] و تبدالی پردیو-برک-ارنزهوف (PBE) [۳۵] با BP86 [۳۲ و ۳۳] مورد ارزیابی قرار گرفته است.

در نهایت، مقادیر پارامترهای w_c^{MP2} و w_x^{HF} و هم چنین پارامتر محدودده مجزا (μ/bohr^{-1}) نیز باید تعیین شوند. روش های مختلفی مانند به حداقل رساندن خطای عملکرد تابعی های مربوطه در برابر مجموعه داده های معیار استاندارد، تنظیم بهینه، و استفاده از شاخص های مختلف برای تنظیم پارامتر محدودده مجزا وجود دارد. با این حال، اخیراً مشخص شده است که اعمال یک قید فیزیکی مانند بازیابی انرژی دقیق اتم هیدروژن که به نوبه خود منجر به حذف خطای خودبرهم کنشی برای این سیستم تک الکترونی است، نیز می تواند برای انتخاب این پارامتر به کار گرفته شود و قابلیت اطمینان این روش در مقایسه با روش های دیگر نیز تأیید شده است [۲۸، ۲۹ و ۳۶]. در این روش، نه تنها به هیچ داده تجربی یا داده های حاصل از روش های نظری مبتنی بر تابع موج به عنوان مرجع نیاز نیست، بلکه برخلاف اکثر روش های پیشین مستقل از سیستم مورد مطالعه می باشد و نیاز نیست که برای هر سیستم به طور مجزا بهینه سازی پارامتر محدودده مجزا انجام شود. در واقع، در این رویکرد رهاسازی ترکیب های مختلف تبدالی و همبستگی دو هیبریدی در طرح تبدالی محدودده مجزا از خطای خودبرهم کنشی تک الکترونی و آن هم از طریق میزان انحراف در باز تولید انرژی دقیق ساده ترین سیستم اتمی، اتم هیدروژن، جهت بهینه کردن پارامتر مربوطه استفاده می شود. بنابراین، برای مقایسه با مدل های ارائه شده بر پایه این طرح، در طی مطالعه حاضر از روش بازیابی انرژی دقیق اتم هیدروژن برای تعیین پارامتر محدودده مجزا استفاده شده است.

هم چنین، یک مقدار مشخص برای یکی از سهم های عبارت های غیرموضعی، w_x^{HF} یا w_c^{MP2} براساس استدلال های نظری (بدون فرآیند بهینه سازی پارامتر) در نظر گرفته شده و با استفاده از تقریب LS1DH [۲۲]، $(w_x^{HF})^3 = w_c^{MP2}$ ، پارامتر دیگر تعیین شده است. برای این هدف، چندین ترکیب زیر از دو پارامتر در نظر گرفته شده است:

$$\text{(PBE0-DH)} \quad w_x^{HF} = 1/2 \Rightarrow w_c^{MP2} = (1/2)^3$$

$$\text{(PBE0-)} \quad w_c^{MP2} = 1/2 \Rightarrow w_x^{HF} = (1/2)^{1/3} \quad [۳۷]$$

تقریب‌های تابعی چگالی مورد استفاده، مقادیر پارامتر محدود مجزا و عبارات‌های تبادلی و همبستگی غیرموضعی نیز مشخص شده‌اند.

دو هیبریدی، ۲۴ دو هیبریدی مقیاس شده با اسپین مخالف (A) و (B)، ۱۲ دو هیبریدی تبادلی محدود مجزا و ۲۴ دو هیبریدی تبادلی محدود مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف (A) و (B) خلاصه شده است. کلمات اختصاری مربوطه،

جدول ۱: اجزای تشکیل دهنده مدل‌های طراحی شده

Acronym	DFA's	μ (bohr ⁻¹)	w_x^{HF}	w_c^{MP2} or $w_c^{OS MP2}$	
				(A)	(B)
DFA0-DH	BP86, BPW91, PBEP86	-	1/2	1/8	1/8
DFA0-2	BP86, BPW91, PBEP86	-	(1/2) ^{1/3}	1/2	1/2
DFA-QIDH	BP86, BPW91, PBEP86	-	(1/3) ^{1/3}	1/3	1/3
DFA-CIDH	BP86, BPW91, PBEP86	-	(1/6) ^{1/3}	1/6	1/6
SOS-DFA0-DH	BP86, BPW91, PBEP86	-	1/2	1/6	1/4
SOS-DFA0-2	BP86, BPW91, PBEP86	-	(1/2) ^{1/3}	2/3	1.0
SOS-DFA-QIDH	BP86, BPW91, PBEP86	-	(1/3) ^{1/3}	4/9	2/3
SOS-DFA-CIDH	BP86, BPW91, PBEP86	-	(1/6) ^{1/3}	2/9	1/3
RSX-DFA0-DH	BP86, BPW91, PBEP86	0.49,0.28,0.51	1/2	1/8	1/8
RSX-DFA0-2	BP86, BPW91, PBEP86	0.43,0.14,0.44	(1/2) ^{1/3}	1/2	1/2
RSX-DFA-QIDH	BP86, BPW91, PBEP86	0.45,0.21,0.46	(1/3) ^{1/3}	1/3	1/3
RSX-DFA-CIDH	BP86, BPW91, PBEP86	0.48,0.27,0.49	(1/6) ^{1/3}	1/6	1/6
SOS-RSX-DFA0-DH	BP86, BPW91, PBEP86	0.49,0.28,0.51	1/2	1/6	1/4
SOS-RSX-DFA0-2	BP86, BPW91, PBEP86	0.43,0.14,0.44	(1/2) ^{1/3}	2/3	1.0
SOS-RSX-DFA-QIDH	BP86, BPW91, PBEP86	0.45,0.21,0.46	(1/3) ^{1/3}	4/9	2/3
SOS-RSX-DFA-CIDH	BP86, BPW91, PBEP86	0.48,0.27,0.49	(1/6) ^{1/3}	2/9	1/3

برای انجام محاسبات، مجموعه پایه def2-QZVP [۴۱] استفاده شده است. همچنین، براساس مطالعات قبلی در این زمینه [۳۹]، محاسبات الکترون‌خواهی با استفاده از مجموعه پایه تقویت شده aug-def2-QZVP که به‌نوبه خود با افزودن توابع s و p از مجموعه پایه aug-cc-pVQZ [۴۲] به مجموعه پایه def2-QZVP به‌دست می‌آید، انجام شد. در نهایت، به‌دنبال ارزیابی‌های اخیر [۲۸ و ۲۹]، برای تعیین پارامتر محدود مجزا در مدل‌های پیشنهادی برای بازتولید انرژی دقیق اتم هیدروژن، مجموعه پایه UGBS2P [۴۳] به‌کار گرفته شده است.

روش‌های طراحی شده در برنامه گوسین ۰۹ [۴۴] تعریف شده و سپس محاسبات مربوطه انجام گردیده است. جهت سنجش عملکرد روش‌های طراحی شده در مقایسه با روش‌های دیگر، میانگین انحرافات علامت‌دار، $MSD = \frac{1}{n} \sum_i^n x_i$ ، میانگین انحرافات مطلق، $MAD = \frac{1}{n} \sum_i^n |x_i|$ و جذر میانگین مربع انحرافات، $RMSD = \left(\frac{1}{n} \sum_i^n x_i^2 \right)^{1/2}$ ، استفاده شده است. در این روابط x_i انحراف یک داده محاسبه شده از مقدار مرجع است و جمع‌زنی‌ها بر روی تعداد سیستم‌ها در هر مجموعه داده، n، اجرا می‌شود.

۲-۲- جزئیات محاسباتی

برای ارزیابی عملکرد مدل‌های طراحی شده، مجموعه داده‌های محک‌زنی از خواص الکترونی مختلف در نظر گرفته شده است. [۳۹ و ۴۰]. اجزای مربوط به هر مجموعه داده در جدول ۱ پیوست نشان داده شده است. کدهای مجموعه داده‌های مورد استفاده به‌شرح زیر می‌باشند (اعداد نشان داده شده پس از علامت ممیز به تعداد سیستم‌های اتمی، مولکولی و واکنش‌های شیمیایی موجود در هر مجموعه داده اشاره دارد):

AE/6 (انرژی اتمی شدن)، ABDE/4 (انرژی تفکیک پیوند آلکلیلی)، EA/13 (الکترون‌خواهی)، PA/8 (پروتون‌خواهی)، HAT/6 (انتقال اتم سنگین)، NS/6 (جایگزینی هسته دوستی)، UA/6 (تجمع تک مولکولی)، HT/6 (انتقال هیدروژن)، HB/6 (برهم‌کنش هیدروژنی)، CT/7 (برهم‌کنش انتقال بار)، DI/6 (برهم‌کنش دوقطبی)، WI/7 (برهم‌کنش ضعیف)، PPS/5 (برهم‌کنش $\pi-\pi$ ، SIE/4×4 (خطای خود برهم‌کنشی) و IP/13 (پتانسیل یونش). مقادیر استفاده شده به‌عنوان مرجع برای تمام مجموعه‌های تحت مطالعه، داده‌های حاصل از روش‌های نظری سطح بالا مبتنی بر تابع موج و یا مقادیر تجربی هستند که از مقاله اصلی مربوطه می‌باشند [۴۰].

۳- نتایج و بحث

شکل‌های ۱، ۲ و ۳ پیوست، میانگین انحرافات مطلق را برای همه روش‌های طراحی شده مبتنی بر BP86، BPW91 و PBP86 برای مجموعه داده‌های در نظر گرفته شده نشان می‌دهند. داده‌های خام محاسبه شده برای هر مجموعه نیز به صورت جداگانه در جدول‌های ۲-۱۳۶ پیوست گزارش شده‌اند. با نگاهی به شکل‌ها می‌توان دریافت که تفاوت‌های قابل توجهی در نتایج به دست آمده از تقریب‌های تابعی چگالی مختلف و نسبت‌های مختلف اسپین مخالف به اسپین مشابه همبستگی غیرموضعی وجود دارد. در مورد انرژی‌های اتمی شدن، روش BPW910-2 با میانگین انحراف مطلق ۶/۵ کیلوکالری بر مول بهترین عملکرد را دارد و پس از آن نسخه مقیاس شده با اسپین مخالف مربوطه، SOS-BPW910-2(A) و همچنین دو تقریب مرتبط دیگر، BPW91-QIDH و SOS-BPW910-DH(B)، با میانگین انحرافات مطلق حدود ۷/۰-۹/۰ کیلوکالری بر مول قرار دارند. نتایج نشان می‌دهند که برای انرژی اتمی شدن، تقریب‌های ساخته شده بر اساس مدل‌هایی با درصد‌های بالای تبدالی غیرموضعی پیشرفت قابل توجهی نسبت به سایر مدل‌ها ارائه می‌دهند.

در مورد انرژی‌های تفکیک پیوند آلکیلی، روش‌های SOS-BP860-2(A) و PBEP86-QIDH با میانگین انحراف مطلق مشابه ۰/۵ کیلوکالری بر مول بهتر از سایر تقریب‌ها عمل می‌کنند. صحت این روش‌ها بهتر از تقریب‌های DSD-PBEP86 (میانگین انحراف مطلق برابر با ۱/۱ کیلوکالری بر مول)، BP860-2(A) (میانگین انحراف مطلق برابر با ۲/۶ کیلوکالری بر مول) و نسخه هیبریدی آن، BP860-2(A) (میانگین انحراف مطلق برابر با ۲/۴ کیلوکالری بر مول) و همچنین روش M06-2X (میانگین انحراف مطلق برابر با ۰/۸ کیلوکالری بر مول) می‌باشد [۲۸]. با این حال، روش SOS-PBE0-2 طراحی شده در کار پیشین [۱۶] نیز عملکرد قابل مقایسه‌ای را نشان می‌دهد (میانگین انحراف مطلق برابر با ۰/۵ کیلوکالری بر مول).

در محاسبات مربوط به الکترون‌خواهی، روش PBEP860-2 با میانگین انحراف مطلق برابر با ۱/۰ کیلوکالری بر مول بهترین عمل‌کرد را نشان می‌دهد و به دنبال آن روش‌های SOS-BPW91-CIDH(B) و BP860-2 با میانگین انحراف مطلق مشابه برابر با مقدار ۱/۱ کیلوکالری بر مول قرار می‌گیرند.

مقایسه داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که صحت این روش بهتر از DSD-PBEP86 (میانگین انحراف مطلق برابر با ۱/۵ کیلوکالری بر مول)، BP860-2 (میانگین انحراف مطلق برابر با ۳/۲ کیلوکالری بر مول) و روش‌های هیبریدی پرکاربرد مانند PBE0، M06-HF و LC-ωPBE با میانگین انحراف مطلق به ترتیب برابر با ۲/۸، ۲/۶ و ۲/۱ کیلوکالری بر مول می‌باشد [۲۸].

در مورد پروتون‌خواهی، طرح‌های مقیاس شده با اسپین مخالف و تبدالی محدود مجزا مقیاس شده با اسپین مخالف در بهبود عملکرد مدل‌های دو هیبریدی نظریه تابعی چگالی کمک چندانی نمی‌کنند. در این راستا، روش‌های BP860-2 و BP860-2-RSX با میانگین انحراف مطلق مشابه برابر با ۰/۷ کیلوکالری بر مول عملکرد بهتری نسبت به سایر تقریب‌ها نشان می‌دهند. این روش‌ها هم‌چنین عملکرد بهتری را نسبت به روش B97M-V با میانگین انحراف مطلق برابر با ۳/۰ کیلوکالری بر مول، که به نوبه خود مجموعه پروتون‌خواهی در تعیین پارامترهای آن استفاده شده است، نشان می‌دهند.

برای واکنش‌های مربوط به انتقال اتم‌های سنگین، انحرافات داده‌های محاسباتی نسبت به داده‌های مرجع با اعمال روش مقیاس شده با اسپین مخالف کاهش می‌یابد. در واقع، تقریب جدید طراحی شده در این تحقیق، SOS-BPW910-DH(A)، با میانگین انحراف مطلق ۱/۱ کیلوکالری بر مول نسبت به همتای غیرتبدالی محدود مجزا مقیاس شده با اسپین مخالف خود، BPW910-DH (میانگین انحراف مطلق برابر با ۱/۳ کیلوکالری بر مول) عملکرد بهتری نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که نادیده گرفتن سهم همبستگی الکترونی اسپین مشابه، اعمال روش تبدالی محدود مجزا و افزایش سهم همبستگی غیرموضعی از ۱۲/۵ درصد در روش BPW910-DH به ۱۶/۷ درصد در روش SOS-BPW910-DH(A) منجر به توصیف بهتری از ارتفاع سد انرژی پتانسیل واکنش‌های انتقال اتم سنگین می‌شود. بهترین روش در این مجموعه، SOS-BPW910-DH(A)، هم‌چنین از دو هیبریدی‌های ارائه شده در کار قبل [۱۶]، یعنی SOS-PBE0-DH و SOS-PBE-CIDH، با میانگین انحرافات مطلق به ترتیب برابر با ۱/۳ و ۱/۴ کیلوکالری بر مول، بهتر عمل می‌کند. لازم به ذکر است که این روش نسبت به مدل‌های هیبریدی دوربرد شامل LC-BLYP (میانگین انحراف مطلق برابر با ۳/۴ کیلوکالری بر مول)، LC-ωPBE (میانگین

انحراف مطلق برابر با $2/2$ کیلوکالری بر مول) و DSD-PBEP8 (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/6$ کیلوکالری بر مول) انحرافات کمتری نشان می‌دهد [28].
در مورد برهم‌کنش‌های انتقال بار، روش جدید SOS-PBEP860-2(A) با میانگین انحراف مطلق حدود $0/2$ کیلوکالری بر مول کمترین انحراف را نسبت به داده‌های مرجع نشان می‌دهد. صحت این روش بهتر از روش‌های ω B97X-D (میانگین انحراف مطلق برابر با $0/3$ کیلوکالری بر مول)، LC-PBE (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/1$ کیلوکالری بر مول)، ω B97X-2 (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/0$ کیلوکالری بر مول)، DSD-PBEP86 (میانگین انحراف مطلق برابر با $0/3$ کیلوکالری بر مول) و هم‌چنین تقریب‌های M06-2X و M11 با میانگین انحرافات مطلق به ترتیب برابر با $0/8$ و $0/6$ کیلوکالری بر مول است [28].

برای سایر انرژی‌های برهم‌کنش، اثر مثبت حذف همبستگی غیرموضعی اسپین مشابه در تقریب‌های پیشنهادی مشاهده می‌شود. در مورد برهم‌کنش‌های ضعیف، دو تقریب مبتنی بر PBEP86 شامل طرح مقیاس شده با اسپین مخالف، SOS-PBEP86-2(B) و SOS-PBEP86-QIDH(B)، با میانگین انحراف مطلق مشابه برابر با $0/1$ کیلوکالری بر مول عملکرد بهتری نسبت به سایر تقریب‌ها دارند. در مورد برهم‌کنش‌های دو قطبی، روش SOS-RSX-BP86-QIDH(A) با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/2$ کیلوکالری بر مول بهترین عملکرد را نشان می‌دهد. میانگین انحرافات مطلق مربوط به مدل‌های طراحی شده در این تحقیق کمتر یا قابل مقایسه با آن‌هایی هستند که از مدل‌های تک‌هیبریدی و دوهیبریدی دیگر با میانگین انحرافات مطلق حدود $0/2-0/3$ کیلوکالری بر مول به دست آمده است [28]. در نهایت، برای برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ نقش هر دو طرح مقیاس شده با اسپین مخالف و تبادلی محدوده مجزا، تقریب‌های تابعی چگالی مبتنی بر PBEP86، و نسبت برهم‌کنشی همبستگی اختلال مولر-پیلیست مرتبه دوم اسپین مخالف به اسپین مشابه برجسته می‌شود. این موضوع را می‌توان از عملکرد خوب روش‌های مبتنی بر تبادلی محدوده مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف مشاهده کرد، به طوری که تقریب SOS-PBEP86-QIDH(B) با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/4$ کیلوکالری بر مول به عنوان بهترین روش ظاهر می‌شود. به طور کلی، این به نوبه خود نشانه‌ای نویدبخش از عملکرد روش‌های طراحی شده در این تحقیق است، جایی که برخی از

انحراف مطلق برابر با $2/2$ کیلوکالری بر مول) و DSD-PBEP8 (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/6$ کیلوکالری بر مول) انحرافات کمتری نشان می‌دهد [28].

در مورد محاسبات مربوط به جایگزینی‌های هسته‌دوستی، در بین روش‌های طراحی شده، تابعی BPW91-QIDH با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/9$ کیلوکالری بر مول بهترین عملکرد را دارد. این روش عملکرد بهتری نسبت به سایر روش‌ها مانند ω B97X-2، ω B97X، M06-HF، LC-PBE و M11 و DSD-PBEP86 با میانگین انحرافات مطلق به ترتیب برابر با $2/6$ ، $2/7$ ، $1/9$ ، $2/4$ ، $1/4$ و $1/9$ کیلوکالری بر مول نشان می‌دهد [28].

در مورد تجمع تک‌مولکولی، روش BP86-QIDH با میانگین انحراف مطلق حدود $1/5$ کیلوکالری بر مول بهترین عملکرد را نشان می‌دهد. صحت این تابعی هم‌چنین بهتر یا قابل مقایسه با برخی از روش‌های دیگر مانند RSX-PBE-QIDH (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/8$ کیلوکالری بر مول)، M11 (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/5$ کیلوکالری بر مول) و DSD-PBEP86 (میانگین انحراف مطلق برابر با $1/4$ کیلوکالری بر مول) می‌باشد [28].

در مجموعه انتقال هیدروژن، روش جدید طراحی شده SOS-BPW91-QIDH(B) با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/5$ کیلوکالری بر مول رتبه اول را به خود اختصاص داده است و به وسیله تابعی‌های ω B97X-2 و SOS-BPW910-2 (B) با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/6$ کیلوکالری بر مول دنبال می‌شود. صحت این روش‌ها نیز بهتر از روش‌هایی مانند PBE-QIDH، ω B97X-2 و M06-2X با میانگین انحرافات مطلق به ترتیب برابر با $0/8$ ، $1/0$ و $1/1$ کیلوکالری بر مول می‌باشد [28].

در مورد انواع مختلف برهم‌کنش‌های بین مولکولی، نتایج نویدبخشی نسبت به دو هیبریدی‌های پیشنهادی قبلی مشاهده شد. برای پیوندهای هیدروژنی، روش SOS-BP860-2(B) با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/1$ کیلوکالری بر مول بهترین عملکرد را دارد و به دنبال آن روش SOS-BP86-QIDH(B) با میانگین انحراف مطلق برابر با $0/2$ کیلوکالری بر مول قرار دارد. روش SOS-BP860-2(B) عملکرد بهتری نسبت به سایر تقریب‌ها مانند LC-PBE، ω B97X-2، M11 و DSD-PBEP86 با میانگین انحرافات مطلق به ترتیب برابر با $1/0$ ،

DFA0-2 (شامل ۵۰٪ همبستگی اختلال مولر- پلیلیست مرتبه دوم و ۷۹٪ تبادلی هارتری- فاک) و DFA-QIDH (شامل ۳۳٪ همبستگی اختلال مولر- پلیلیست مرتبه دوم و ۶۹٪ تبادلی هارتری - فاک) بهترین عملکرد را نشان می‌دهند. از سوی دیگر، رفتارهای مختلف برای تقریب‌های مبتنی بر تبادلی محدوده مجزا، مقیاس شده با اسپین مخالف و تبادلی محدوده مجزا مقیاس شده با اسپین مخالف به مدل دوهیبریدی که براساس آن ساخته شده‌اند، تقریب‌های تابعی چگالی به کار رفته و نسبت همبستگی غیرموضعی اسپین مخالف به اسپین مشابه بستگی دارد. به‌طور خاص، مشخص می‌شود که از بین روش‌های ساخته شده بر پایه BP86، روش‌های BP860-2، BP86-QIDH و SOS-BP860-2(A) با میانگین انحرافات مطلق به- ترتیب برابر با ۱/۷، ۲/۰ و ۲/۰ کیلوکالری بر مول، عملکرد کلی بهتری نشان می‌دهند. علاوه بر این، از تابعی‌های مبتنی بر BPW91، روش‌های BPW910-2 و BPW91-QIDH با میانگین انحرافات مطلق به-ترتیب برابر با ۱/۶ و ۲/۰ کیلوکالری بر مول، به‌عنوان بهترین انتخاب‌ها ظاهر شدند. در نهایت، روش BPW91-QIDH با میانگین انحراف مطلق برابر با ۲/۰ کیلوکالری بر مول نسبت به سایر روش‌های مبتنی بر PBEP86 بهتر عمل می‌کند. از سوی دیگر، در بیشتر موارد روش‌های مبتنی بر طرح‌های SOS و SOS-RSX شامل نسبت سه به یک همبستگی غیرموضعی اسپین مخالف به اسپین مشابه (موارد (A)) از همتایان خود براساس نسبت یک به یک (موارد (B)) بهتر عمل می‌کنند.

۴- نتیجه گیری

به‌طور خلاصه، با هدف بهبود تلاش‌های اخیر در زمینه مدل‌های دوهیبریدی نظریه تابعی چگالی، در این تحقیق تابعی‌های دوهیبریدی جدید، نسخه‌های مقیاس شده با اسپین مخالف و تبادلی محدوده مجزا و هم‌چنین فرم‌های ترکیبی آن‌ها طراحی شده است. به‌عنوان تقریب‌های تابعی چگالی جهت طراحی روش‌ها، عبارت‌های تبادلی B و PBE همراه با تابعی-های همبستگی P86 و PW91 در نظر گرفته شده است. علاوه بر این، دو گزینه برای نسبت اسپین مخالف به اسپین مشابه همبستگی غیرموضعی، سه به یک (مطلق) و یک به یک (برهم-کنشی)، در نظر گرفته شد. نه تنها پارامترهای موجود در عبارت انرژی روش‌های طراحی شده با استدلال‌های نظری تعیین

تقریب‌ها بدون هیچ‌گونه تصحیحات اضافی برای توصیف انرژی-های کمپلکس‌های غیرکووالانسی انتخاب مناسبی هستند. جهت بررسی خطای خود برهم‌کنشی، مجموعه داده معیار SIE/4×4 شامل انرژی‌های برهم‌کنش برای دیم‌های کاتیونی H_2^+ ، He_2^+ ، $(NH_3)_2^+$ و $(H_2O)_2^+$ در فواصل بین اتمی و بین مولکولی مختلف مورد ارزیابی قرار داده شده است. برای این مجموعه، کمترین میانگین انحراف مطلق در برابر داده‌های مرجع (۱/۴ کیلوکالری بر مول) مربوط به مدل دوهیبریدی با تبادلی محدوده مجزا پیشنهاد شده در این تحقیق، RSX-BP860-2 است که به‌نوبه خود شامل بزرگ‌ترین سهم تبادلی هارتری فاک در محدوده کوتاه‌برد (۷۹٪) و سهم همبستگی اختلال مولر- پلیلیست مرتبه دوم (۵۰٪) است. روش B2PLYP [۲۱] به‌عنوان یک مدل دوهیبریدی دارای پارامتر تجربی و B2GP-PLYP [۴۵] به‌عنوان یک مدل دوهیبریدی پیشنهادی برای انواع کاربردها میانگین انحرافات مطلق به-ترتیب برابر با ۹/۹ و ۶/۵ کیلو کالری بر مول را ارائه می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این انحرافات پنج تا ده برابر بیشتر از انحرافات به-دست آمده با بهترین روش ارائه شده در این تحقیق (RSX-BP860-2) است.

در نهایت، در مورد پتانسیل‌های یونش، تقریب‌های پیشنهادی براساس طرح مقیاس شده با اسپین مخالف بهتر از سایرین عمل می‌کنند. در بین تمام تقریب‌ها، روش SOS-BPW91-QIDH(A) با میانگین انحراف مطلق ۱/۳ کیلو کالری بر مول بهترین عملکرد را نشان می‌دهد. این روش به‌طور قابل توجهی بهتر از سایر هیبریدهای معمولی و همتایان اصلاح شده دوربرد آن‌ها با میانگین انحرافات مطلق بین ۷/۰-۲/۰ کیلوکالری بر مول عمل می‌کند [۲۸].

علاوه بر ارزیابی هر مجموعه داده معیار به‌صورت جداگانه، ما عملکرد کلی تقریب‌های جدید را نیز مقایسه کرده‌ایم. برای این منظور، روش‌های طراحی شده از طریق متوسط میانگین انحرافات مطلق و با توجه به رابطه $\sum_{i=1}^{15} (MAD)_i / 15$ رتبه-بندی شده‌اند، که در آن جمع‌زنی بر روی ۱۵ مجموعه داده اجرا می‌شود و $(MAD)_i$ میانگین انحراف مطلق یک روش برای مجموعه نام است. نتایج مربوط به تقریب‌های مبتنی بر BP86، BPW91 و PBEP86 در شکل ۴ پیوست نشان داده شده است. با نگاهی به عملکرد کلی تابعی‌های پیشنهادی در این تحقیق، مشخص می‌شود که تقریب‌های مبتنی بر مدل‌های

فایل پیوست ((Electronic Supporting Information (ESI)) شامل شکل‌ها و جداول مربوطه می‌باشد.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده علوم،
بخش شیمی، تلفن: ۰۷۱۳۶۱۳۷۱۶۰
پیام نگار: malipour@shirazu.ac.ir

مراجع

- [1] J. P. Perdew, K. Schmidt, AIP Conf. Proc., 577 (2000) 1-20.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B864-B871.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133-A1138.
- [4] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).
- [5] L. Goerigk, S. Grimme, WIREs Comput. Mol. Sci., 4 (2014) 576-600.
- [6] É. Brémond, I. Ciofini, J. C. Sancho-García, C. Adamo, Acc. Chem. Res., 49 (2016) 1503-1513.
- [7] N. Q. Su, X. Xu, WIREs Comput. Mol. Sci., 6 (2016) 721-747.
- [8] T. Schwabe, Double Hybrid Density Functional Approximations. In Chemical Modelling, Royal Society of Chemistry (RSC) (2016).
- [9] N. Mehta, M. Casanova-Páez, L. Goerigk, Phys. Chem. Chem. Phys., 20 (2018) 23175-23194.
- [10] J. M. L. Martin, G. Santra, Isr. J. Chem., 60 (2020) 787-804.
- [11] J. C. Sancho-García, É. Brémond, Á. J. Pérez-Jiménez, I. Ciofini, C. Adamo, Electron. Struct., 4 (2022) 043001.
- [12] M. K. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin, J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 1701-1714.
- [13] G. L. Stoychev, A. A. Auer, F. Neese, J. Chem. Theory Comput., 14 (2018) 4756-4771.
- [14] V. A. Tran, F. Neese, J. Chem. Phys., 153 (2020) 054105.
- [15] M. Alipour, T. Izadkhast, Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 9388-9404.
- [16] M. Alipour, N. Karimi, J. Chem. Theory Comput., 17 (2021) 407-4091.
- [17] É. Brémond, H. Li, Á. J. Pérez-Jiménez, J. C. Sancho-García, C. Adamo, J. Chem. Phys., 156 (2022) 161101.
- [18] F. Steina, J. Hutterdoi, J. Chem. Phys., 156 (2022) 074107.
- [19] M. Alipour, T. Izadkhast, J. Chem. Phys., 156 (2022) 064302.

شده‌اند، بلکه مقادیر پارامتر محدودده مجزا از طریق بازیابی انرژی دقیق اتم هیدروژن تعیین شد. در مجموع، روش‌های طراحی شده در این تحقیق شامل ۷۲ تابعی براساس چهار مدل دوهیبریدی (۱۲ تقریب)، دوهیبریدی مقیاس شده با اسپین مخالف (۲۴ تقریب)، دوهیبریدی با تبادلی محدودده مجزا (۱۲ تقریب) و دوهیبریدی تبادلی محدودده مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف (۲۴ تقریب) می‌باشند که به‌طور کامل با استفاده از مجموعه داده‌های استاندارد از خواص الکترونی مختلف ارزیابی شده‌اند. جهت جمع‌بندی و مقایسه نتایج مربوط به این تحقیق، بهترین روش‌های دوهیبریدی برای برخی محاسبات مختلف را می‌توان به‌صورت زیر پیشنهاد کرد. واکنش‌های اتمی شدن: BPW910-2؛ واکنش‌های تفکیک پیوند آلیلی: SOS-BP860-2(A)؛ الکترون‌خواهی: PBEP86-QIDH؛ پروتون‌خواهی: RSX-PBEP860-2؛ انتقال اتم سنگین: SOS-BPW910-2؛ واکنش‌های جابجینی هسته‌دوستی: BPW91-DH(A)؛ واکنش‌های تجمع تک‌مولکولی: QIDH-BP86-QIDH؛ واکنش‌های انتقال هیدروژن: SOS-BPW91-QIDH(B)؛ برهم‌کنش‌های هیدروژنی: SOS-BPW910-2(B)؛ برهم‌کنش‌های انتقال بار: SOS-PBEP860-2(A)؛ برهم‌کنش‌های ضعیف: SOS-PBEP86-QIDH(B)؛ برهم‌کنش‌های دوقطبی: SOS-RSX-BP86-QIDH(A)؛ و پتانسیل یونش: SOS-BPW91-QIDH(A)؛ TPSS0-2. در نهایت، به این نکته نیز باید توجه داشت که استفاده از مدل‌های دوهیبریدی با موانعی نیز روبرو هستند که از میان آن‌ها می‌توان به هزینه محاسباتی بالاتر تقریب‌های مبتنی بر نظریه تابعی چگالی دوهیبریدی در مقایسه با تابعی-های طبقات پایین‌تر و هم‌چنین محدودیت‌های اجرای تمام این روش‌ها برای خواص حالت پایه و حالات برانگیخته در نرم-افزارهای موجود اشاره کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه شیراز به‌دلیل فراهم نمودن امکانات محاسباتی قدردانی می‌نمایند.

پیوست

- [20] É. Brémond, Á. J. Pérez-Jiménez, J. C. Sancho-García, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 159 (2023) 234104.
- [21] S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 034108.
- [22] J. Toulouse, K. Sharkas, E. Brémond, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011) 101102.
- [23] É. Brémond, J. C. Sancho-García, Á. J. Pérez-Jiménez, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 141 (2014) 031101.
- [24] M. Alipour, *Theor. Chem. Acc.*, 134 (2015) 1-8.
- [25] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Comput. Chem.*, 34 (2013) 2327-2344.
- [26] M. Alipour, *J. Phys. Chem. A*, 120 (2016) 3726-3730.
- [27] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004) 51-57.
- [28] É. Brémond, M. Savarese, J. C. Sancho-García, Á. J. Pérez-Jiménez, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, 14 (2018) 4052-4062.
- [29] É. Brémond, J. C. Sancho-García, Á. J. Pérez-Jiménez, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 150 (2019) 201102.
- [30] É. Brémond, M. Savarese, J. C. Sancho-García, Á. J. Pérez-Jiménez, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 144 (2016) 124104.
- [31] S. Tan, S. B. Acevedo, E. I. J. Izgorodina, *Chem. Phys.*, 146 (2017) 064108.
- [32] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098-3100.
- [33] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822-8824.
- [34] J. P. Perdew, *Proceedings of the 21st Annual International Symposium on the Electronic Structure of Solids*, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-3868.
- [36] É. Brémond, J. C. Sancho-García, Á. J. Pérez-Jiménez, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 152 (2020) 244124.
- [37] É. Brémond, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011) 024106.
- [38] J.-D. Chai, S.-P. Mao, *Chem. Phys. Lett.*, 538 (2012) 121-125.
- [39] L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 32184-32215.
- [40] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Philos. Trans. R. Soc. A*, 372 (2014) 20120476.
- [41] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 3297-3305.
- [42] R. A. Kendall, T. H. Jr Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6796-6806.
- [43] E. V. R. de Castro, F. E. Jorge, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 5225-5229.
- [44] Frisch, M. J., et al. *Gaussian 09*, revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2013).
- [45] A. Karton, A. Tarnopolsky, J.-F. Lamère, G. C. Schatz, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 12868-12886.