



Scientific Computing & Modelling

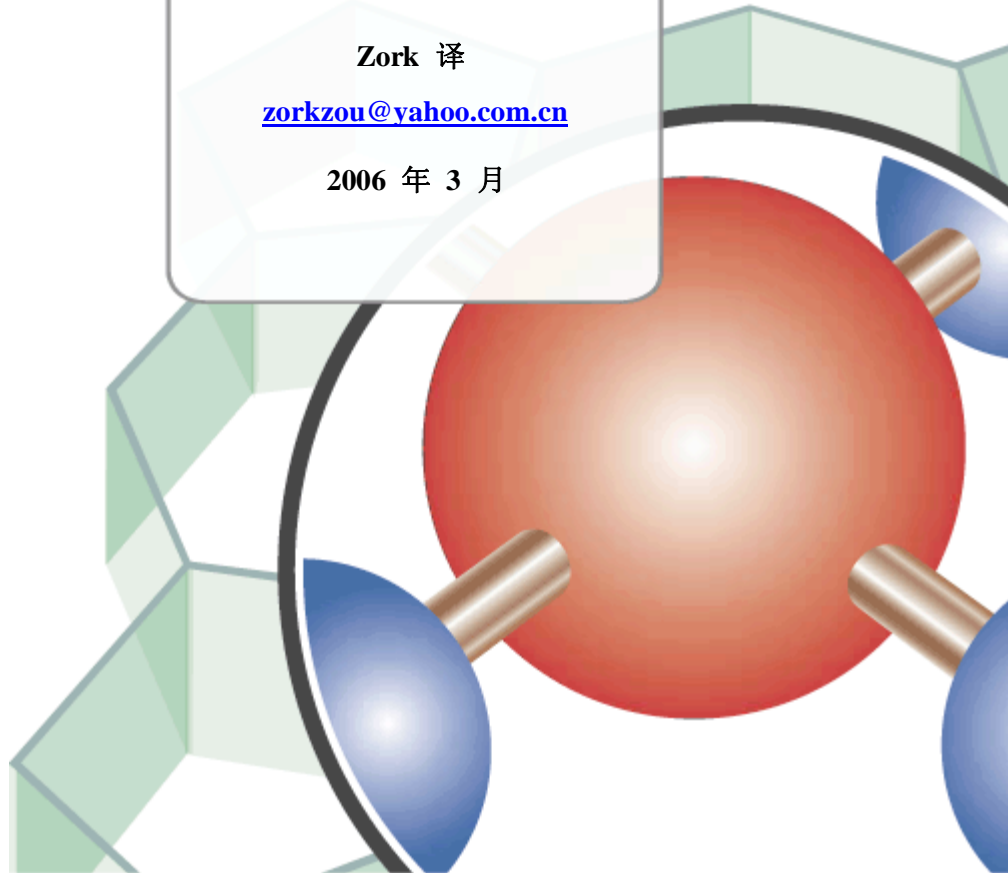
BAND 2005.1

示 例

Zork 译

zorkzou@yahoo.com.cn

2006 年 3 月



BAND 2005.1 示例

(基于 2006 年 3 月更新的网络版手册翻译)

Zork 译

zorkzou@yahoo.com.cn

2006 年 3 月

SCIENTIFIC COMPUTING & MODELLING NV

荷兰阿姆斯特丹, 1081 HV, De Boelelaan 1083

自由大学理论化学系

E-mail: support@scm.com

2005 年 8 月 26 日

Copyright © 1993–2005: All rights reserved.

荷兰阿姆斯特丹, SCM 公司/自由大学理论化学系

版权所有

目录

示例的一般注释.....	1
示例概览.....	2
BAND运行的例子.....	4
NaCl晶体.....	4
铜层：两层的周期体系.....	13
CO在铜层上的吸收.....	16
聚乙炔聚合物的计算.....	20
相对论效应：铂层.....	24
块状钯.....	26
铂表面的氢.....	28
用GGA交换关联势计算NiCu表面合金.....	30
对铜二聚体使用CONFINEMENT和TAILS选项.....	32
对块状硅进行含时DFT计算.....	34
对氢链进行含时DFT计算.....	37

示例的一般注释

ADF 软件包包含一系列的示例运行。提供了 UNIX 脚本运行计算并产生输出文件。每个输出的第一部分是（程序包中大多数程序的）输入回显。

示例用来：

- 检查程序是否安装正确：运行示例输入，并把结果与提供的输出进行比较。关于这种比较，请阅读下面的注释。
- 演示如何进行计算：用户手册的说明。ADF 中可用的选项非常丰富，示例运行并未包含全部。但是对如何研究各种可能情况找到感觉，这些已经足够了。
- 要做《用户指南》中未详细说明的特殊应用。

在涉及您计算机中操作系统（OS）和文件系统的地方，使用了 UNIX 型 OS 技术，并假定了目录体系结构。

所有的示例文件存储在 \$ADFHOMe/examples/ 下的子目录中，其中 \$ADFHOMe 是 ADF 软件包的主目录。在 examples/ 中有两个一级子目录：adf/ 用于分子代码 ADF（以及相关应用程序）的计算，band/ 用于周期结构代码 BAND 的计算。每个示例运行有自己的目录（分别在 adf/ 或 band/ 下）。例如，\$ADFHOMe/examples/adf/e_HCN/ 包含了 ADF 对 HCN 分子的计算。每个示例子目录包含：

- 文件 run：UNIX 脚本，用于执行示例的一个计算或一系列计算。
- 文件 output：结果输出，用来和您自己的计算结果比较。

注释：

- UNIX 脚本使用了 rm（删除）命令。有些 UNIX 用户可能给 rm 命令定义了别名。他们应当相应地修改示例脚本中的命令，使得脚本能删除文件。

新用户在一开始可能会遇到困难，因为在以前的示例运行后，保留了某些文件。在此后的运行中，当程序试图再次打开类似的（草稿）文件时，如果存在这个文件就会发生错误。在运行目录中总是要保证没有留下文件，除了必须的之外。

- 当运行示例时，要知道它们包含了一般的 rm 命令。从 ADF 2004.01 的示例开始，用特定的 rm 命令替换了一般的 rm 命令，这会使得想要保留的文件几乎不可能被删除。但还是要防止删除想要保留的文件！对这些测试，好的办法是使用更安全的 temp 目录，其中没有其它的重要文件。如果把有关的示例文件放入这个目录，就可以在该目录下正常运行。如果把示例移到其它目录去执行，应当进行检查，知道可能发生的情况。
- 运行脚本使用环境变量 ADFBIN 和 ADFRESOURCES。它们分别代表包含了程序可执行文件的目录，以及数据库的主目录。要想完全使用这些脚本，必须在您的环境变量中定义 ADFBIN 和 ADFRESOURCES。

如果安装了并行版本（PVM 或 MPI），最好还定义环境变量 nscm。它定义了程序可用并行处理器的默认数量。此外，您可能还想创建文件 \$ADFBIN/nodeinfo 来对虚拟并行机（PVM）中的每个客户指定可用并行处理器的最大数目（文件未涉及的客户在他们启动的并行节点上最多使用一个处理器）。细节参阅《安装手册》。

- 您将会注意到，示例运行脚本用“adf”、“band”等名称访问程序。但是当您检查 \$ADFBIN 目录的时候，可能会发现可执行程序的名称为“adf.exe”、“band.exe”，等。\$ADFBIN

中也有名为“adf”、“band”等的文件，这些实际上是执行二进制程序的脚本。我们强烈建议在您的计算中使用这些脚本，特别是运行并行任务时：这些脚本考虑了某些特殊情况，否则您需要在每个计算中自己另外设置。

- 成功运行任何一个计算都需要许可文件。如果您的许可文件有问题，请参阅《安装手册》。如果这无助于问题的解决，请通过support@scm.com联系我们。

提供的示例文件中有许多设计得非常短小和简单，但是牺牲了结果的物理或化学的实用性以及精度或一般质量。它们主要用来说明输入的使用，必须的文件，以及结果的类型。这些描述保持简练。关于在输入中使用关键字及其应用的大量信息在（ADF 和 BAND 的）用户指南以及应用程序和特性程序（NMR, DIRAC, 以及其它的应用程序）的文档中给出。

当把自己的结果与示例输出的结果进行比较时，应当（尽可能地）特别检查：

- 单电子轨道的占据数和能量；
- 优化的结构；
- 振动频率；
- 键能及其分解的各项；
- 偶极矩；
- 日志文件。在计算的最后，日志文件（由程序）自动复制到标准输出的末尾。

关于比较的一般注释：

- 由于技术原因，用不同计算机或者用不同数量的并行处理器获得的结果可能与预期的相差相当大，这超出本文档的讨论范围。这些实际上已经超出了机器精度。需要检查的是数值是否落在计算使用的数值积分精度以内（至少一个数量级）。
- 由于类似的原因，分子使用的方位在不同的计算机上可能不同，即使是对同样的输入。在这些情况下，不同的方位应当是彼此有关的，只在微不足道的某些方面略有不同，如所有的坐标沿着 z-轴做 90 度的简单转动。当存在疑问时，请联系 ADF 代理商。
- 除了想要保存的结果文件外，ADF 运行还可能会产生一些草稿文件。运行示例的 UNIX 脚本在计算完成后会删除这些文件，避免在下一运行中当打开新文件时发现文件已存在导致程序终止。
- 示例计算可能使用一个或多个数据文件，特别是片段文件。实例是独立完整的：首先运行必要的预备计算产生片段文件。在通常的研究工作中，您可能会用到片段库，首先是基本原子，随着项目的进度，接下来是较大的片段，于是通过添加合适的片段文件，您可以立即从实际体系开始计算。

打印选项的默认设置导致相当多的输出。在有些示例运行中也是如此，虽然在很多示例中有相当多的标准输出被禁止了，这通过在输入文件中插入合适的打印控制关键字实现。关于如何在输入文件中如何用关键字控制输出，请参阅《用户指南》。

示例概览

在主要应用主题的概览以及有关示例运行的附注之后，给出了应用概览。一个示例运行通常包含数个计算，例如一个新的 CREATE 运行（用 ADF），接着是分子计算（还是 ADF），最后是 NMR 计算（用 NMR 程序）用来计算化学位移。本文档中的示例是根据其所在的目录名来标记的。所有名称都由“e_”开始。示例用这些目录名指定，忽略“e_”前缀。例如，GO_H2O

表示 e_GO_H20/目录 (位于\$ADFHOME/adf/中), 在这个例子中 GO 代表结构优化 (Geometry Optimization)。

BAND 运行的例子

NaCl 晶体

示例目录: band/e_NaCl/

对氯化钠（通常的盐）进行块状晶体计算，并使用该计算的结果，利用重新开始工具进行随后的 DOS 分析。

周期体系的计算用 BAND 程序。它的输入格式最近做了相当大的修改，现在更类似于 ADF 的风格。旧版本 BAND 的输入文件不再与新版本兼容。

由于历史原因，BAND 的输入仍旧遵循着略微不同于 ADF 输入的习惯。

COMMENT 关键字允许用户提供一些关于运行的信息，这些信息可能在以后有用。通常在这里给出运行的简短摘要。

数值积分精度用 Accuracy 关键字控制（ADF 中是 Integration）。

布里渊区的积分精度由 Kspace 关键字设置。后者一般应采用奇数（3, 5, ...）以调用精确的二次四面体积分程序。对于偶数值将还原为线性四面体方法，在精度上几乎总是较差。

Angstroms 关键字定义结构数据，例如格矢常数的单位为埃。

由于 Lattice 数据区有三个数据记录，因此计算将假定为具有指定格矢的三维周期性。注意没有定义格矢，而是格矢的线性组合。程序在内部将重组输入的矢量，以使通常所用格矢的尺寸最小。

输入行 Coordinates NATURAL 表示原子位置按照格矢系数输入，而不是绝对的（笛卡尔）坐标值。

对于计算中的每个原子，这里是 Na 和 Cl，必须有指定各原子的数据区。首先是原子在晶体单位晶胞中的位置（关键字 Atoms）。其次是一个独立的原子计算（Dirac），作为起始点。第三是该原子的所有 Slater 型轨道基函数（BasisFunctions）。第四是用于库仑势计算的拟合函数（FitFunctions）。其中第三项（BasisFunctions）是可选的，在这个例子中就没有出现。

建议包含用 Herman-Skillman 型子程序 DIRAC 计算的数值原子轨道，作为周期结构计算的基函数。这通过在 Dirac 数据区中加入 VALENCE 关键字实现。在这完成后，还可以选择添加 STO 基函数（关键字 BasisFunctions），用于增加基组的灵活性。如果没有数值轨道（DIRAC/VALENCE），当然需要最小的 STO 基，以免没有基组。

在等价的 ADF 计算中，基组和拟合函数通过创建运行提供，这将从数据库文件挑选基函数和拟合函数。创建运行还用于提供起始密度，就像 BAND 中的 DIRAC 运行所做的那样。

要插入到 BAND 输入文件中的基组和拟合基可以从相应的 ADF 数据库获得。但是注意，ADF 不使用任何数值轨道。既然建议在 BAND 计算中包含这样的数值轨道，因此同 ADF 相比，必须对 BAND 调节 STO 型基组，以避免数值轨道的线性依赖。作为一般准则：对每个所含的数值轨道（DIRAC 计算中的占据价轨道），应当删除一个适当(n,l)值的 STO。这会使基组的总大小和灵活性保持在同样的级别，对于避免依赖性问题通常已经足够。

在输入中较前部分的 RUNKF 关键字指定 BAND 的标准结果文件必须以?t21.NaCl?的名称保存。这个文件将用于后面的态密度特性计算。

最后注意，在 BAND 输入中，区域类型关键字的数据区用“END”记录结束，这与 ADF 相同。而在以前，在 BAND 中用“**”结束记录。

```
$ADFBIN/band << eor
Title Title NaCl (from neutral atoms)

Comment
  Technical
    Hybrid K space integration (3D)
    Low real space integration accuracy
    Natural coordinates
    Lengths in Angstrom
    Parameters Dirac procedure
  Features
    Lattice      : 3D
    Unit cell    : 2 atoms
    Basis        : NO w/ core
    Options      : Save restart file
End

MaxMemoryUsage 20

Save RUNKF      ! for (DOS) restart purposes

Accuracy 3.5
Kspace 3

Units
  Length Angstrom
End

Lattice
0    2.75  2.75
2.75 0    2.75
2.75 2.75  0
End

ATOMS NA
0
End

Coordinates Natural
Atoms Cl
.5 .5 .5
End
```

AtomType Na

Dirac Na

4 1

Radial 2000

RMin 1E-4

RMax 60

VALENCE

1 0

2 0

2 1

3 0 1.0

SubEnd

FitFunctions

1 0 18.9

2 0 30.3

2 0 15.5

3 0 14.9

3 0 8.9

4 0 7.8

4 0 5.1

4 0 3.3

5 0 2.8

5 0 1.9

5 0 1.3

2 1 14.3

3 1 9.9

4 1 6.7

4 1 3.4

5 1 2.4

5 1 1.3

3 2 10.5

4 2 5.4

5 2 3.0

5 2 1.3

4 3 5.8

5 3 1.7

5 4 2.0

SubEnd

End

AtomType Cl

```
Dirac C1
  5 3
  VALENCE
  1 0
  2 0
  2 1
  3 0
  3 1 5.0
SubEnd
```

```
FitFunctions
```

```
  1 0 29.1
  2 0 49.5
  2 0 26.1
  3 0 25.8
  3 0 15.8
  4 0 14.2
  4 0 9.4
  4 0 6.2
  5 0 5.4
  5 0 3.8
  5 0 2.6
```

```
  2 1 21.2
  3 1 16.5
  4 1 12.4
  4 1 6.8
  5 1 5.1
  5 1 3.1
```

```
  3 2 16.6
  4 2 9.4
  5 2 5.5
  5 2 2.6
```

```
  4 3 8.7
  5 3 3.3
```

```
  5 4 4.0
```

```
SubEnd
```

```
End
```

```
End Input
```

```
eor
```

```
mv RUNKF t21.NaCl
```

```
rm Points
```

下一个运行的大部分输入类似，用于从前一运行重新计算。

RESTARTDOS 关键字通知程序获得指定的文件作为重新开始文件，并用于 DOS 分析。

DOS 关键字区详细指定了能量格点（和能量范围）以及写数据的文件。可选关键字 GROSSPOPULATIONS 和 OverlapPopulations 分别调用总布居和重叠布居（即用户定义的能量格点内，每个态密度值的布居）的计算。

```
$ADFBIN/band << eor
Title Title NaCl (from neutral atoms)  DOS analysis (restart)

Comment
  Technical
    Hybrid K space integration (3D)
    Low real space integration accuracy
    Natural coordinates
    Lengths in Angstrom
    Parameters Dirac procedure
  Features
    Lattice   : 3D
    Unit cell : 2 atoms
    Basis     : NO w/ core
    Options   : Use restart file for DOS
               Analysis: DOS, PDOS, COOP
End

maxmemoryusage 20

Restart t21.NaCl &
DOS
End

Accuracy 3.5
Kspace 3

SCF
  Iterations 15
End

Units
  Length Angstrom
End
```

```
Lattice
  0   2.75  2.75
  2.75  0   2.75
  2.75  2.75  0
```

End

DOS

```
File NaCl.dos
Energies 1000
Min -0.5
Max 0.5
```

End

GROSSPOPULATIONS

```
FRAG 1
FRAG 2
SUM
  1 0
  2 0
ENDSUM
```

End

OVERLAPPOPULATIONS

LEFT

```
FRAG 1
RIGHT
FRAG 2
```

LEFT

```
  1 0
  1 1
```

RIGHT

```
  2 0
  2 1
```

End

Atoms NA

```
  0
```

End

Coordinates Natural

Atoms Cl

```
.5 .5 .5
```

```
End

AtomType Na
Dirac Na
  4 1
  Radial 2000
  RMin 1E-4
  RMax 60
  VALENCE
  1 0
  2 0
  2 1
  3 0 1.0
SubEnd
```

```
FitFunctions
  1 0 18.9
  2 0 30.3
  2 0 15.5
  3 0 14.9
  3 0 8.9
  4 0 7.8
  4 0 5.1
  4 0 3.3
  5 0 2.8
  5 0 1.9
  5 0 1.3
  2 1 14.3
  3 1 9.9
  4 1 6.7
  4 1 3.4
  5 1 2.4
  5 1 1.3
  3 2 10.5
  4 2 5.4
  5 2 3.0
  5 2 1.3
  4 3 5.8
  5 3 1.7
  5 4 2.0
SubEnd
End
```


AtomType C1

Dirac C1

5 3

VALENCE

1 0

2 0

2 1

3 0

3 1 5.0

SubEnd

FitFunctions

1 0 29.1

2 0 49.5

2 0 26.1

3 0 25.8

3 0 15.8

4 0 14.2

4 0 9.4

4 0 6.2

5 0 5.4

5 0 3.8

5 0 2.6

2 1 21.2

3 1 16.5

4 1 12.4

4 1 6.8

5 1 5.1

5 1 3.1

3 2 16.6

4 2 9.4

5 2 5.5

5 2 2.6

4 3 8.7

5 3 3.3

5 4 4.0

SubEnd

End

End Input

```
eor
```

最后，我们把 **DOS** 结果文件的内容复制到标准输出中。

```
echo Contents of DOS file  
cat NaCl.dos
```

铜层：两层的周期体系

示例目录：band/e_Cu_slab/

对铜进行二维无穷（周期边界条件）层面计算。维度简单地定义为 Lattice 数据区的记录数目。在二维计算中，格矢放于 xy 平面。（在一维聚合物的计算中，采用的格矢在程序中沿着 x 轴。）

在这个例子中，来自 DIRAC 子程序的最小数值基用 Slater 型轨道基函数进行扩充，关键字为 BasisFunctions。

由于开壳层价带，金属的层面计算经常会遇到 SCF 收敛问题。为了帮助程序收敛，经常使用某些特殊功能，它们有时甚至是必须的，例如 AllBands 关键字。这个特殊关键字需要一个数值（本例是 0.025），表示使用有限温度的电子分布，而不是在费米能级处的尖锐截断。该数值是应用的能量宽度，单位为 Hartree。

这样修改的电子分布也会影响能量。通过内插公式近似计算“真实的”零温能量。内插并不十分精确，因此应当对 AllBands 关键字尝试尽可能使用较小的值，以避免增加结果的不确定度。在输出文件的能量部分，程序打印内插公式所用的有限温度校正项。这在最低限度上预示了与真正零温计算相比，所有残余未校正结果的偏差。

```
$ADFBIN/band << eor
Title Cu slab

Comment
  Technical
    Quadratic K space integration
    Good real space integration accuracy
  Features
    Lattice      : 2D
    Unit cell    : 1 atom, 1x1
    Basis        : NO+STO w/ core
    Options      : AllBands (temperature effect)
End

MaxMemoryUsage=20

Kspace 5
Accuracy 4

Convergence
  AllBands 0.025
End

Lattice
  4.822 0.0
  0.0 4.822
```

```
End

Atoms Cu
  0.0  0.0  0.0
End

AtomType Cu
Dirac Cu
  7 5
  VALENCE
  1 0 2.0
  2 0 2.0
  2 1 6.0
  3 0 2.0
  3 1 6.0
  3 2 10.0
  4 0 1.0
SubEnd

BasisFunctions
  3 2 1.65
  4 0 1.0
  4 1 2.0
SubEnd

FitFunctions
  1 0 44.50
  2 0 43.48
  3 0 38.92
  4 0 33.87
  4 0 23.32
  5 0 20.07
  5 0 14.33
  5 0 10.22
  6 0 8.77
  6 0 6.43
  6 0 4.72
  7 0 4.04
  7 0 3.03
  7 0 2.27
  2 1 34.50
  3 1 25.75
  4 1 19.17
  5 1 14.36
```

```
5 1 8.97
6 1 6.78
6 1 4.40
3 2 29.15
4 2 17.85
5 2 11.23
5 2 5.94
6 2 3.83
6 2 2.13
4 3 19.15
4 3 8.05
5 3 4.37
5 3 2.00
5 4 13.80
5 4 7.25
5 4 3.81
5 4 2.00
SubEnd
End

EndInput
eor
```

CO 在铜层上的吸收

示例目录: band/e_Frags_COCu/

这个例子解释了 BAND 计算中片段用作分析目的的使用。设置首先包含自由 CO 覆盖层的计算，CO 层将被吸收在铜层上。要禁止 CO 分子间的大部分相互作用，也就是要有效地得到分子 CO，把 KSpace 参数设为 1（无弥散），并把晶格参数设得很大，使 CO 分子彼此离得很远。

用 RUNKF 关键字把标准结果文件用“t21.CO”的名称保存。

```
$ADFBIN/band << eor

Title The CO fragment

Comment
  Technical
    Zero order k space integration
    Good real space integration accuracy
    Definitions of variables
  Features
    Lattice      : 2D, large lattice vectors
    Unit cell   : 2 atoms, 1x1, quasi molecular
    Basis       : NO+STO w/ core
    Options    : Save RUNKF restart (fragment) file
                Prepare fragment for follow up
End

MAXMEMORYUSAGE 40

Save RUNKF ! save RUNKF as fragment file

Basis
  PrepareFragment ! keep all bands, not only the occupied ones
End

PRINT EIGENS

Kspace 1 ! neglect dispersion
Accuracy 4

Define
  bond=2.18
  far=25
End
```

```

Lattice    ! CO molecules far apart
  far 0.0
  0.0 far
End

Atoms  C
  0 0 0
End

Atoms  O
  0 0 bond
End

.....
End Input
eor

mv RUNKF t21.CO

```

使用的片断：文件（t21.CO），以及原子在片断文件中按照计算顺序的编号方式。

我们使用了 FragLabels，为不同对称性的轨道分配名称。

态密度分析的细节用关键字 DOS（能量格点和 DOS 数据的结果文件），以及可选的 GrossPopulations 和 OverlapPopulations 给出。

```

$ADFBIN/band << eor
Title Cu slab with CO adsorbed

Comment
  Technical
    Quadratic K space integration (low)
    Good real space integration accuracy
    Definitions of variables
  Features
    Lattice    : 2D
    Unit cell  : 3 atoms, 1x1
    Basis      : NO+STO w/ core
    Options    : Molecular fragment
                 Analysis: DOS, PDOS, COOP
End

MaxMemoryUsage 40

Kspace 3
Accuracy 4

```

```

! fragment options

Basis
  SimpleFrag
End

NATOMSASFRAGMENT 2

Fragments t21.CO
  1 1
  2 2
End

Fragmentlabels
  2Sigma
  2Sigma*
  1Pi_x
  1Pi_y
  3Sigma
  1Pi_x*
  1Pi_y*
  3Sigma*
End

DOS ! Analysis
  FILE pdos.CO_Cu
  ENERGIES 500
  MIN -0.750
  MAX 0.300
End

GROSSPOPULATIONS
  3 2 ! All metal d states
  SUM ! All metal sp states
  3 0
  3 1
  ENDSUM

FRAG 1 ! All CO states
SUM ! CO lpi
  FRAGFUN 1 5
  FRAGFUN 1 6

```



```

ENDSUM
FRAGFUN 1 7 ! CO 5-sigma
End

OVERLAPPOPULATIONS
LEFT ! Metal d with CO
  3 2
RIGHT
FRAG 1
End

Define
dist=3.44
bond=2.18
End

Lattice
4.822 0.0
0.0 4.822
End

Atoms C
0 0 dist
End

Atoms O
0 0 dist+bond
End

Atoms CU
0.0 0.0 0.0
End

...

End Input
eor

```

最后，我们把计算的 DOS 数据从 DOS 结果文件复制到标准输出中。

```

echo Contents of DOS file
cat pdos.CO_Cu

```

聚乙炔聚合物的计算

示例目录: band/e_CnHn/

这个例子解释如何通过仅指定一个格矢来处理一维周期体系。它还显示如何用 DEFINE 关键字定义变量。其余部分多少是不言而喻的。K 空间积分考虑得非常精确(Kspace 关键字), 而实空间积分却没有这么精确 (ACCURACY 关键字)。

在这个以及后面的 BAND 示例中, 对于已经讨论过的内容, 我们将在输入文件中省略某些占用空间的部分。在重复以下任何计算时, 请核对实际的输入文件。

```
$ADFBIN/band << eor

Title Polymer

Comment
  Technical
    Quadratic k space integration (1D)
    Low real space integration accuracy
    Definitions of variables
  Features
    Lattice   : 1D, polymer
    Unit cell : 4 atoms
    Basis     : NO+STO w/ core
End

Kspace 5
Accuracy 3

Units
  Length Angstrom
  Angle Radian
End

Define
  dCCd=1.3386
  dCCs=1.4510
  dCH=1.0770
  aCCC=124.5/180*pi
  arC=aCCC-pi/2
  aCCH=119.2/180*pi ! double bonded CC
  arH=aCCH-pi/2
End

Lattice
```

```

dCCd+sin(arC)*dCCs cos(arC)*dCCs 0.0
End

Atoms C
  dCCd/2 0.0 0.0
  -dCCd/2 0.0 0.0
End

Atoms H
  dCCd/2+sin(arH)*dCH -cos(arH)*dCH 0.0
  -dCCd/2-sin(arH)*dCH cos(arH)*dCH 0.0
End

```

还可以指定更大的单位晶胞。在示例的第二部分使用了五个单位的超晶胞。这个例子中引入的另一新功能是 TAILS 关键字，它与 ADF 中的类似，表示应用截断距离，使计算更便宜。目前不要指望这有多大效果，但在代码将来的版本中有望改变这一状况。对于大体系的计算，与节省计算机时间有关的另一关键字是 BASIS 关键字中的 NONORTHOGONALBASIS 子关键字。当使用 TAILS 关键字时，这个子关键字实际上是强制的。

```

$ADFBIN/band << eor
Title Polymer with big unit cell (5 units)

Comment
  Technical
    Low quadratic k space integration (1D)
    Low real space integration accuracy
    Definitions of variables
  Features
    Lattice   : 1D, polymer
    Unit cell : 4 atoms
    Basis     : NO+STO w/ core
End

Kspace 3
Accuracy 3

Units
  Length Angstrom
  Angle Radian
End

Tails Bas=1E-2

Basis

```

NonOrthogonalSCFBasis

End

Define

dCCd=1.3386

dCCs=1.4510

dCH=1.0770

aCCC=124.5/180*pi

arC=aCCC-pi/2

aCCH=119.2/180*pi ! double bonded CC

arH=aCCH-pi/2

Latx(nlatt)=nlatt*(dCCd+sin(arC)*dCCs)

Laty(nlatt)=nlatt*(cos(arC)*dCCs)

Laty(nlatt)=nlatt*(cos(arC)*dCCs)

End

Lattice

Latx(5) Laty(5) 0.0

End

Atoms C

dCCd/2 0.0 0.0

-dCCd/2 0.0 0.0

dCCd/2+Latx(1) Laty(1) 0.0

-dCCd/2+Latx(1) Laty(1) 0.0

dCCd/2+Latx(2) Laty(2) 0.0

-dCCd/2+Latx(2) Laty(2) 0.0

dCCd/2+Latx(3) Laty(3) 0.0

-dCCd/2+Latx(3) Laty(3) 0.0

dCCd/2+Latx(4) Laty(4) 0.0

-dCCd/2+Latx(4) Laty(4) 0.0

End

Atoms H

dCCd/2+sin(arH)*dCH -cos(arH)*dCH 0.0

-dCCd/2-sin(arH)*dCH cos(arH)*dCH 0.0

dCCd/2+sin(arH)*dCH+Latx(1.0) -cos(arH)*dCH+Laty(1.0) 0.0

-dCCd/2-sin(arH)*dCH+Latx(1.0) cos(arH)*dCH+Laty(1.0) 0.0

dCCd/2+sin(arH)*dCH+Latx(2.0) -cos(arH)*dCH+Laty(2.0) 0.0

-dCCd/2-sin(arH)*dCH+Latx(2.0) cos(arH)*dCH+Laty(2.0) 0.0

dCCd/2+sin(arH)*dCH+Latx(3.0) -cos(arH)*dCH+Laty(3.0) 0.0

-dCCd/2-sin(arH)*dCH+Latx(3.0) cos(arH)*dCH+Laty(3.0) 0.0

dCCd/2+sin(arH)*dCH+Latx(4.0) -cos(arH)*dCH+Laty(4.0) 0.0

-dCCd/2-sin(arH)*dCH+Latx(4.0) cos(arH)*dCH+Laty(4.0) 0.0

End

相对论效应：铂层

示例目录：band/e_Pt_slab/

这个例子可与铜层的例子进行比较。这个例子非常重要，因为在层面计算中经常难于实现 SCF 收敛。典型地是在 CONVERGENCE, SCF, 和 DIIS 区域关键字中进行指定。在具有收敛问题的层面计算中推荐这样的设置。

DEGENERATE 子关键字指定同样能量的能带具有相同占据数。这有助于 SCF 收敛。SCF 区域关键字中的 MIXING 子关键字, 以及 DIIS 区域关键字中的 DIMIX 子关键字同样也能帮助收敛。请注意 Mixing 的推荐值近似为 Dimix 值的一半。

BAND 中的另一重要功能是可以对重核进行相对论处理。可以实现 ZORA 选项和自旋-轨道效应。这一行

```
Relativistic ZORA SPIN
```

指定在这种情况下考虑标量相对论效应 (ZORA) 和自旋-轨道效应 (SPIN)。尽管 ZORA 关键字不会使计算花太多时间, 但自旋-轨道选项却不是如此。通常, ZORA 关键字会给出最显著的相对论效应, 自旋-轨道效应仅是对它的一个很小校正。因此对于处理重核, 我们推荐标量 ZORA 作为合理的默认方法。

DEPENDENCY 关键字表示即使基组近于线性依赖 (当用重叠矩阵的本征值测试时), 也要继续计算。

```
$ADFBIN/band << eor
Title Platinum slab

Comment
  Technical
    Low quadratic K space integration
    Low real space integration accuracy
  Features
    Lattice   : 2D
    Unit cell : 3 atoms, 1x1
    Basis     : NO+STO w/ core
    Options   : Spinorbit ZORA
End

Convergence
  Degenerate 1.0E-03
End

SCF
  Iterations 60
  Mixing 0.06
End
```

```

DIIS
  NCycleDamp 15
  DiMix 0.15
End

KSpace 3
Accuracy 3

Relativistic ZORA SPIN

Dependency Basis=1E-8

Define
latt=7.41
lvec=latt/SQRT(2.0)
ysh=lvec/SQRT(3.0)
dlay=latt/SQRT(3.0)
End

Lattice
SQRT(3.0)*lvec/2.0 0.5*lvec
SQRT(3.0)*lvec/2.0 -0.5*lvec
End

Atoms Pt
  0 0 0 :: layer 1
 -ysh 0.0 -dlay :: layer 2
  ysh 0.0 -2.0*dlay :: layer 3
End

...

END INPUT
eor

```

块状钯

示例目录: band/e_Pd/

这个例子没有为对前面进行过的处理（例如块状 NaCl 的例子）添加什么。主要的注意事项是标量相对论 ZORA 计算的指定，以及在输出中打印对称信息。

```
ADFBIN/band << eor
Title Pd bulk

Comment
  Technical
    Hybrid k space integration (3D)
    Reasonable real space integration accuracy
    Definitions of variables
  Features
    Lattice   : 3D
    Unit cell : 1 atom
    Basis     : NO+STO w/ core
    Options   : spin restricted, scalar relativistic,
               numerical fit functions
               Full symmetry
End

KGRPX 1
Kspace 5
Accuracy 4.0

Print SYMMETRY

Relativistic ZORA

Define
  halflatt=7.35/2
End

Lattice :: FCC
  0      halflatt halflatt
  halflatt 0      halflatt
  halflatt halflatt 0
End

Atoms Pd
  0.0
```


End

...

END INPUT

eor

铂表面的氢

示例目录: band/e_H_on_Pt/

这个例子在很多方面类似于铂层的例子。细节在这个例子的解释中提到。这里唯一要说的是，这里再次选择了收敛标准，使得困难的层面计算有可能收敛。这个计算仍是在自旋-轨道相对论级别。结构是两层铂用一个氢层覆盖。

```
$ADFBIN/band << eor
Title Hydrogen on platinum

Comment
  Technical
    Low quadratic K space integration
    Low real space integration accuracy
  Features
    Lattice   : 2D
    Unit cell : 4 atoms, 1x1
    Basis     : NO+STO
    Options   : Spinorbit ZORA
End

SCF
  Mixing 0.1
  Iterations 100
End

Convergence
  Degenerate default
  Criterion 1e-6
End

DIIS
  NCycleDamp 0
  DiMix 0.15
End

KSpace 3
Accuracy 3

Relativistic ZORA SPIN

Dependency Basis=1E-8
Define
```

```

latt=7.41
lvec=latt/SQRT(2.0)
ysh=lvec/SQRT(3.0)
dlay=latt/SQRT(3.0)
height=3.0
End

Lattice
  SQRT(3.0)*lvec/2.0  0.5*lvec
  SQRT(3.0)*lvec/2.0 -0.5*lvec
End

Atoms Pt
  0  0      0    :: layer 1
 -ysh 0.0    -dlay :: layer 2
End

Atoms  H
  0.0 0.0 height
End
...

END INPUT
eor

```

用 GGA 交换关联势计算 NiCu 表面合金

示例目录: band/e_NiCu_XC/

这是一个重要的例子，演示了许多重要功能。Skip DOS 这一行在很大程度上减少了输出的长度。可以用关键字 Unrestricted 进行自旋非限制计算。通过 XC 区域关键字，对交换-关联泛函调用 Becke Perdew 广义梯度近似 (GGA):

```
XC
  GGA Always Becke Perdew
End
```

子关键字表示 Becke-Perdew 交换-关联势用于 SCF 过程。如果不指定，将在后-SCF 阶段用 LDA 密度计算 GGA 能量。

```
$ADFBIN/band << eor
Title Surface alloy: Cu slab with one surface Cu replaced by Ni (1:1)

Comment
  Technical
    Low quadratic K space integration
    Reasonable real space integration accuracy
  Features
    Lattice   : 2D
    Unit cell : 4 atoms, sqrt(2) x sqrt(2), 2 layers
    Basis     : NO+STO w/ core
    Options   : XC functional in SCF
End

Skip DOS

Convergence
  Degenerate default
End

DIIS
  NCycleDamp 15
  DiMix 0.25
End

SCF
  Mixing 0.10
End

Accuracy 3.5
```

```
Kspace 3

Unrestricted

XC
  GGA Always Becke Perdew
End

Units
  Length Angstrom
End

Define
  latt=3.61 ! FCC lattice parameter
  halflatt=latt/2
End

Lattice
  latt 0 0
  0 latt 0
End

Atoms Ni
  0 0 0
End

Atoms Cu
  :: layer 1
  halflatt halflatt 0
  :: layer 2
  0 halflatt -halflatt
  halflatt 0 -halflatt
End

...
EndInput
eor
```

对铜二聚体使用 Confinement 和 tails 选项

示例目录: band/e_Cu2_Confine/

示例解释了在不损失太多精度的情况下加速 BAND 计算并减少磁盘空间需求的两个关键字。第三个关键字选项 NONORTHOGONALSCFBASIS 现在是默认的。它表示一种不同技术的 SCF 方程求解方案: 不要改变结果, 只要求更快。

TAILS 关键字意味着对(基)函数使用截断。在这个例子中, 某个半径之外的基函数认为是零, 使得残余函数相对模方小于 0.00001。在超过半径的部分, 函数的形状用“软”方法略微进行修改, 使得半径外的函数相对模方为 0.01。这种情况下总是推荐使用 Coulomb 选项, 因为它对芯函数给出更精确的结果。只有当指定 NONORTHOGONALSCFBASIS 选项(现在是默认的)时, tails 选项才可用。

可以对每一原子类型分别指定 CONFINEMENT 选项。它基于对距离标准使用软截断。在这个意义上, 它与 tails 选项完全不同。CONFINEMENT 选项对于避免基的近线性依赖可能非常有用。但是它主要与 tails 选项结合使用, 用来使 BAND 计算更高效。

这些选项从 ADF 2002.03 开始可用。

```
$ADFBIN/band << eor

Title Copper dimer - confinement and tails options

KSpace 1

Accuracy 4.5

Basis
nonorthogonalscfbasis
end

Dependency Basis=1E-10 Fit=1E-7

Units
  Angle Radian
End

SCF
  Mixing 0.05
  Iterations 20
End

Convergence
  Degenerate default
End
```

```
DIIS
  NCycleDamp 0
  DiMix 0.15
End

Define
bbb=20
ccc=4.2
End

Lattice
  bbb bbb 0
  -bbb bbb 0
End

Atoms Cu
  0 0 0
  0 0 ccc
End

....
END INPUT
eor
```

由于在多个程序中使用了 tails 和 confinement 选项，输出文件还打印了增益的结果：

```
ompression due to negligible tails in baspnt
max. percentage stored per node 98.23%
min. percentage stored per node 95.45%
```

对块状硅进行含时 DFT 计算

示例目录: band/e_Silicon/

含时 DFT 是 ADF2002.03 中非常重要的新功能。它可以对一维和三维周期体系计算含频介电常数。在当前的例子中, 给出了块状硅的标准结构。accuracy 和 kspace 变量可以采用它们的常规值。这个例子最重要的部分是 RESPONSE 区。它指定要处理 0.0 Hartree 和 0.25 Hartree 之间等间隔的七个频率。这个例子中, 在 RESPONSE 区的 isz 行打开了 ZORA 标量相对论效应。

```
$ADFBIN/band << eor
TITLE Silicon

ACCURACY 5
KSPACE 2

DEPENDENCY BASIS 1e-10

UNITS
  LENGTH ANGSTROM
END

RESPONSE
nfreq 7
strtfr 0d0
endfr 25d-2
isz 1
END

DEFINE
AAA=5.43
HA=AAA/2
END

LATTICE
0 HA HA
HA 0 HA
HA HA 0
END

ATOMS Si
0.0 0.0 0.0
HA/2 HA/2 HA/2
```



```

END
...
END INPUT
eor

```

对于硅，计算介电函数的实部和虚部： $\epsilon(\omega) = 1 + 4 \text{ Pi Chi}(\omega)$ 。

在输出文件中，结果类似于下面的部分。输出指定了对哪些频率计算介电函数，接下来打印 3×3 张量的值。

实部和虚部分别打印。在这个频率下，虚部总是零。由于体系的高对称性，实部是单位矩阵的常数倍，但是有数值噪声。

```

** Frequency ** 0.833333E-01 au 2.26756 eV **
** Start the SCF procedure **
***** Real *****
** Chi_jj X ** -12.8363 0.142802E-18 0.547977E-17
** Chi_jj Y ** 0.202883E-17 -12.8363 0.121052E-17
** Chi_jj Z ** 0.124042E-16 0.215311E-17 -12.8363
***** Imag *****
** Chi_jj X ** 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
** Chi_jj Y ** 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
** Chi_jj Z ** 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
*****

```

在处理完每个频率后，每个分量的结果总结在表中。对于 xx-分量，如下表所示。频率/能量仍旧用两种单位给出，介电函数单位为 a.u.。与这些值有关的 Chi 值总结在单独的表中。

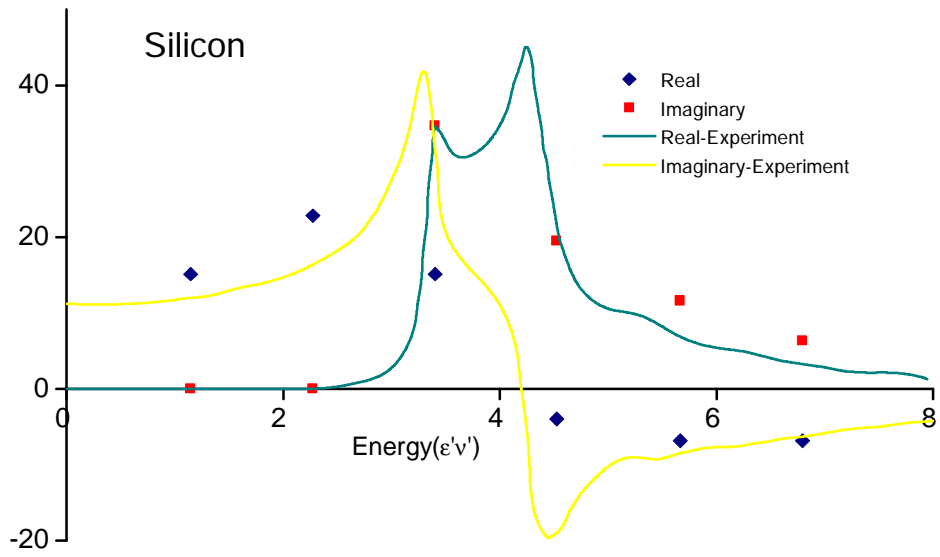
```

=====
==          Frequency          ===          Dielectric Function          ==
==          a. u. ==          e. V. ===          Re ==          Im          ==
=====XX-dir=====
0.416667E-01 1.13378 16.1119 0.000000E+00
0.833333E-01 2.26756 23.7904 0.000000E+00
0.125000 3.40134 15.8529 35.8574
0.166667 4.53512 -3.49949 20.2221
0.208333 5.66890 -6.60897 12.3661
0.250000 6.80268 -6.42943 6.87957
=====YY-dir=====
0.416667E-01 1.13378 16.1119 0.000000E+00
0.833333E-01 2.26756 23.7904 0.000000E+00
0.125000 3.40134 15.8529 35.8574
0.166667 4.53512 -3.49949 20.2221
0.208333 5.66890 -6.60897 12.3661
0.250000 6.80268 -6.42943 6.87957
=====ZZ-dir=====
0.416667E-01 1.13378 16.1119 0.000000E+00

```

0.833333E-01	2.26756	23.7904	0.000000E+00
0.125000	3.40134	15.8529	35.8574
0.166667	4.53512	-3.49949	20.2221
0.208333	5.66890	-6.60897	12.3661
0.250000	6.80268	-6.42943	6.87957

测试计算的结果（红色和蓝色）与实验数据（黄色和绿色）一起绘于下面的图中。给出了七个指定频率的结果。很明显，由于插值过于粗糙，还需要更多的频率（这需要更多的运行时间），以获得更平滑的曲线并且没有丢失峰值。



对氢链进行含时 DFT 计算

示例目录: band/e_H_chain

一维体系的输入与三维体系的输入没有什么不同。TDDFT 代码还未进行过二维体系的测试, 因此不要指望能正常运行。除了频率数量以及频域的初频和终频外, RESPONSE 区还对描述密度变化的拟和因子包含了比默认更严格的收敛标准 (cnvi 和 cnvj)。

```
$ADFBIN/band << eor
Title H2-chain

ACCURACY 5
KSPACE 3

DEPENDENCY BASIS 1e-10

RESPONSE
nfreq 10
strtfr 0d0
endfr 15d-3
cnvi 1d-5
cnvj 1d-5
END

DEFINE
HX = 4.5
END

LATTICE
HX
END

ATOMS H
 1.0 0.001 0.0
-1.0 -0.001 0.0
END

...

END INPUT
eor
```

这个计算的输出将产生类似于以下的表格:

```
=====
```

Frequency		Polarizability(xx)	
a. u.	e. V.	Re	Im
0.166667E-02	0.453512E-01	127.119	0.00000
0.333333E-02	0.907023E-01	127.201	0.00000
0.500000E-02	0.136054	127.338	0.00000
0.666667E-02	0.181405	127.530	0.00000
0.833333E-02	0.226756	127.778	0.00000
0.100000E-01	0.272107	128.083	0.00000
0.116667E-01	0.317458	128.446	0.00000
0.133333E-01	0.362809	128.868	0.00000
0.150000E-01	0.408161	129.351	0.00000

Frequency		Chi_JJ (xx)	
a. u.	e. V.	Re	Im
0.00000	0.00000	-2.74118	0.00000
0.166667E-02	0.453512E-01	-2.74153	0.00000
0.333333E-02	0.907023E-01	-2.74259	0.00000
0.500000E-02	0.136054	-2.74436	0.00000
0.666667E-02	0.181405	-2.74685	0.00000
0.833333E-02	0.226756	-2.75005	0.00000
0.100000E-01	0.272107	-2.75399	0.00000
0.116667E-01	0.317458	-2.75866	0.00000
0.133333E-01	0.362809	-2.76409	0.00000
0.150000E-01	0.408161	-2.77028	0.00000