

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نظریہ تابعی چگالی

Density functional theory (DFT)

Fundamentals: the quantum-mechanical many-electron problem and the Density Functional Theory approach

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

مقدمه

نظریه تابع چگالی (Density functional theory (DFT) نظریه‌ای در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم‌های بس ذره‌ای است. در این نظریه، با معرفی تابعی جهان شمول انرژی و وردش گیری از آن، ویژگی‌های الکترونی ماده (در اینجا چگالی الکترون) بدست می‌آید.

این نظریه ریشه در مدل توماس-فرمی دارد، و بر پایه دو قضیه هوهنبرگ-کوهن بنا شده است. توضیح پدیده‌هایی مانند نیروهای بین مولکولی، بویژه نیروی واندروالسی، نوار ممنوعه در نیمه‌رساناها، انتقال بار در حالت برانگیخته و... با این روش بطور کامل امکان‌پذیر نیست و پژوهش برای ایجاد تغییراتی که این محدودیت‌ها را از بین ببرند ادامه دارد.^{1,2}

نظریه تابعی چگالی از محبوب‌ترین و فراگیرترین روشها در فیزیک حالت جامد و مکانیک کوانتومی و شیمی کوانتومی می‌باشد.^{1,2}

نظریه تابعی چگالی از سال ۱۹۷۰ یکی از محبوب‌ترین روشها فیزیک حالت جامد بوده است.

مقدمه

- حدود ۵۰ سال پیش پیر هوهنبرگ و والتر کوهن **مقاله ای** منتشر و پایه های تئوری تابعی چگالی را بنا نهاد. به کمک این ابزار معادله شرودینگر پیچیده ی بس ذره ای مانند شبکه های بلوری تبدیل به معادلات ریاضی قابل حلی شدند که محققین با استفاده از آنها قادر به پیش بینی خواص الکتریکی و ساختاری مواد شدند.
- کوهن در دوران نازی ها، از زادگاه خود اتریش، به مانند سایر یهودیان **تبعید شده و به کانادا** مهاجرت می کند و در قلب تحولات نظریات کوانتومی حضور می یابد. او در دانشگاه هاروارد تحت **تعلیم شوینگر** فیزیک کوانتوم را فرا می گیرد و به همراه سایر هم تایان خود، فیلیپ اندرسن و لوتینگر، با **چالش های پیش روی مطالعه ی موادی مانند نیمه هادی ها و آلیاژها روبرو می شود.**
- در نیمه ی دهه ۱۹۵۰، کوهن به عنوان مشاور در آزمایشگاه بل فعالیت می کرد، جایی که در آن چندسالی بود که کارهای جان باردن، والتر برتین و ویلیام شاکلی بر روی ترانزیستورها توجهات را به مطالعه بر روی تئوری فیزیک حالت جامد و نیمه رساناها افزایش داده بود. و **نخستین مقاله ی مهم وی در زمینه ی فرض های اولیه ی تئوری تابعی چگالی به همراه هوهنبرگ به واسطه ی تحقیق بر روی آلیاژها منتشر شد.**

مقدمه

- تئوری تابعی چگالی حدود نیم قرن پیش اختراع شده است و در حال حاضر یکی از آسان ترین و محبوب ترین میانبر ها برای مطالعه ی سیستم های بس ذره ای می باشد. این تئوری در دوران پر حاصلی متولد شد که بسیاری از فیزیکدان های تئوری تلاش می کردند تا از نظریه ی میدان های کوانتومی پیچیده، مهندسی ساختار الکتریکی کاربردی را استخراج کنند.
- امروزه DFT کاملاً شناخته شده و نه تنها در زمینه ی ساختار الکترونی مولکول ها و مواد جامد مورد استفاده قرار می گیرد، بلکه حتی به عنوان رهیافتی نیمه کلاسیک برای مطالعه ی ساختار اتمی مایعات نیز از آن بهره گرفته می شود.
- در اوایل دهه ۱۹۹۰ کارهای جان پوپل شیمیدان ها را متقاعد کرد که DFT راه ساده و مناسبی برای محاسبه ی ساختار الکترونی مواد به آنان پیشنهاد می کند. در نهایت این تلاش ها منجر به اهدای جایزه ی نوبل ۱۹۹۸ شیمی به پوپل و کوهن شد.

Walter Kohn, Nobel Prize 1998 Chemistry

PHYSICAL REVIEW

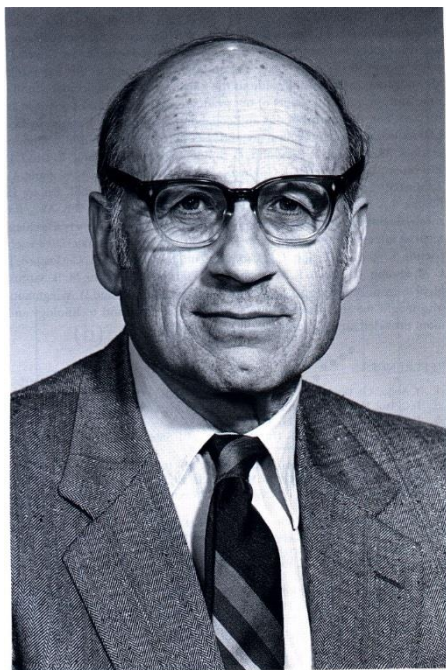
VOLUME 140, NUMBER 4A

15 NOVEMBER 1965

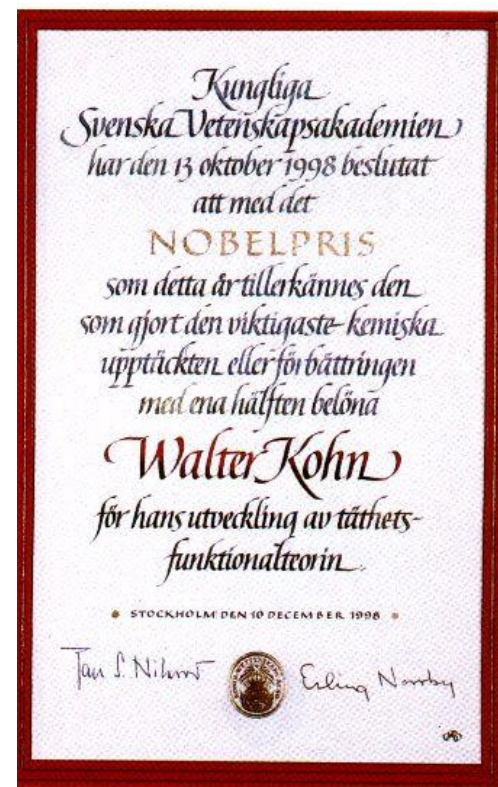
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*

W. KOHN AND L. J. SHAM

main source of error. We do not expect an accurate description of chemical binding. In large atoms, of course,

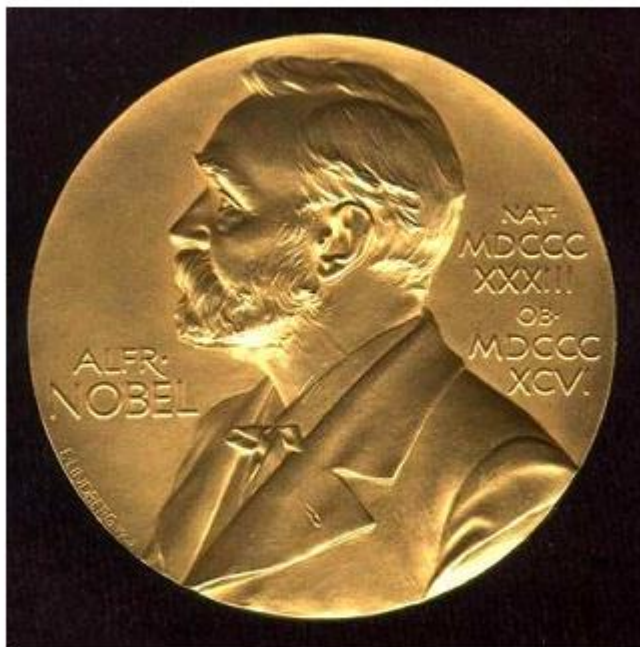


Walter Kohn



Walter Kohn, Nobel Prize 1998

Chemistry

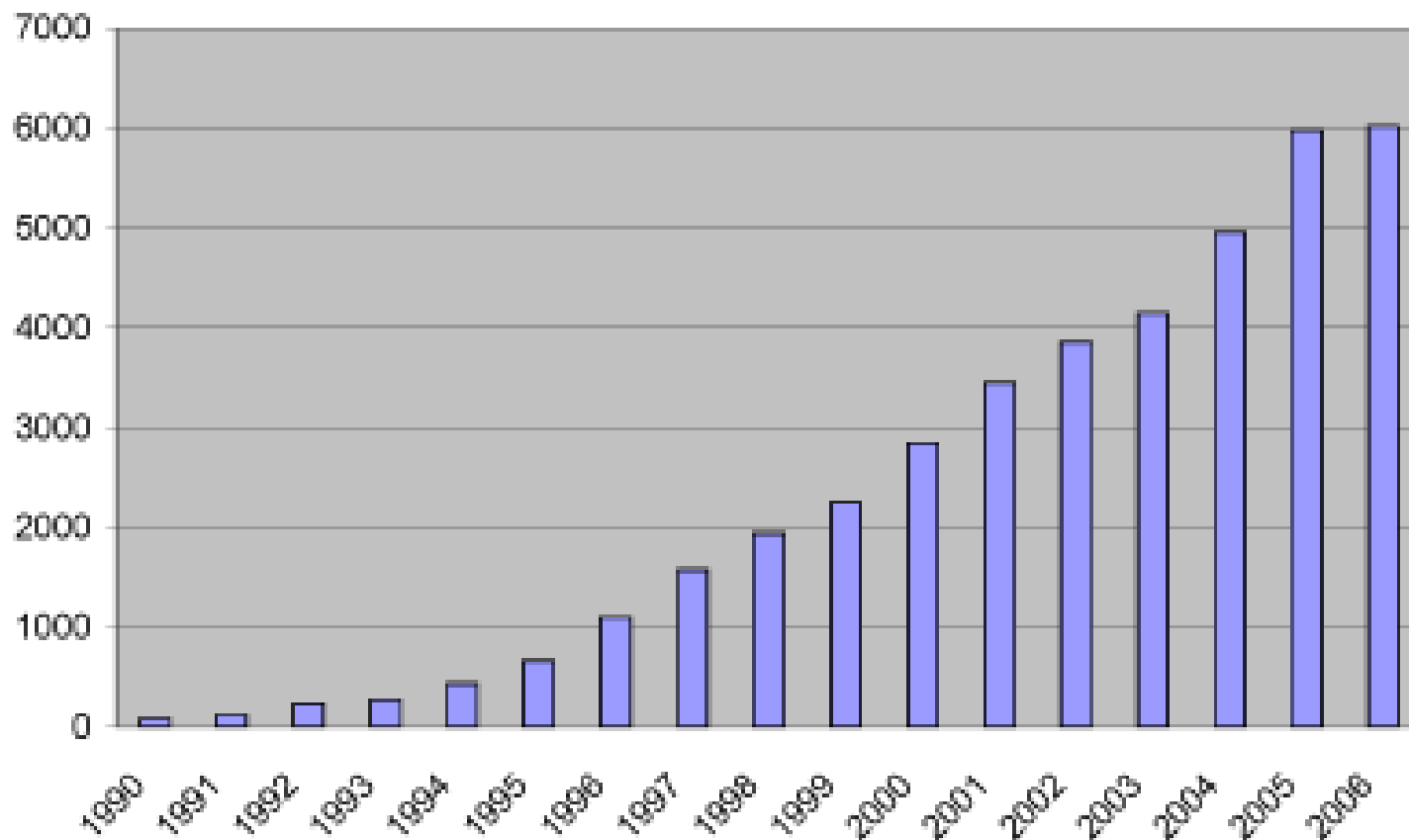


The Nobel Prize medal.

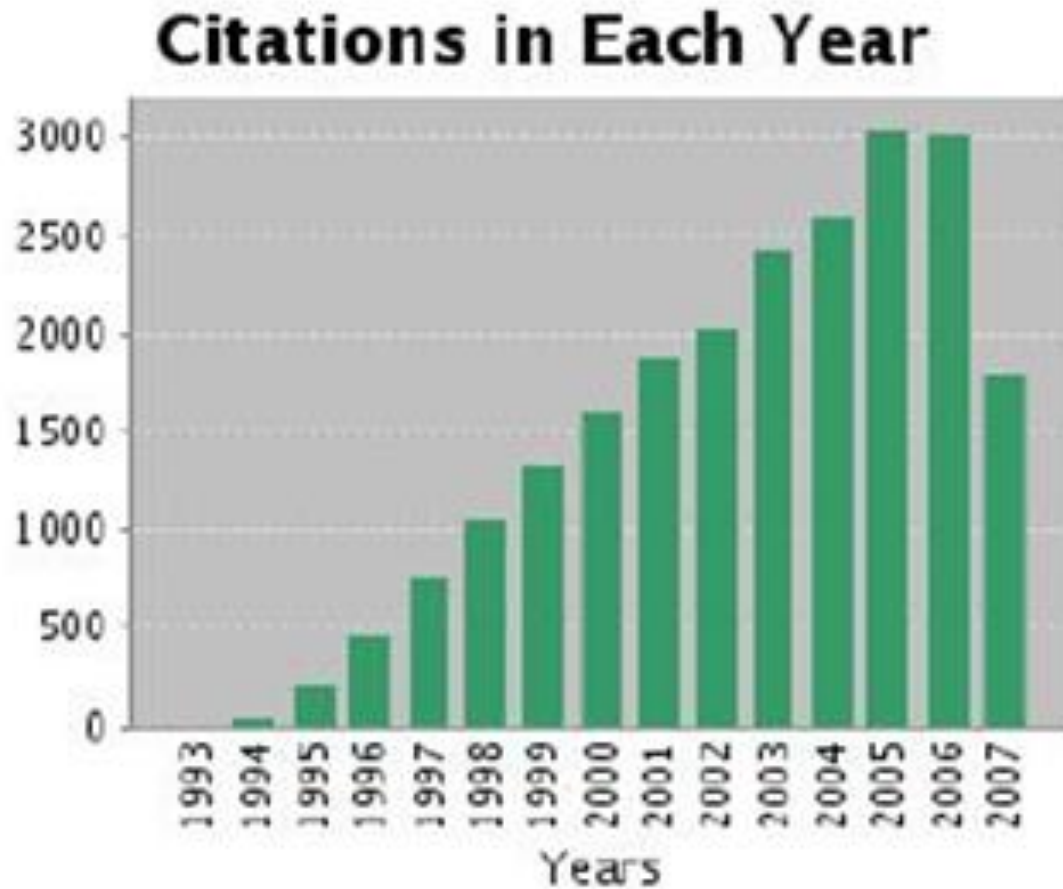
Background

- **1920s:** Introduction of the Thomas-Fermi model.
- **1964:** Hohenberg-Kohn paper proving existence of exact DF.
- **1965:** Kohn-Sham scheme introduced.
- **1970s and early 80s:** LDA. DFT becomes useful.
- **1985:** Incorporation of DFT into molecular dynamics (Car-Parrinello), (Now one of PRL's top 10 cited papers).
- **1988:** Becke and LYP functionals. DFT useful for some chemistry.
- **1998:** Nobel prize awarded to Walter Kohn in chemistry for development of DFT.

DFT Publications



DFT Citations



مسئله بس ذره‌ای

مسائل تک ذره‌ای و دو ذره‌ای ← حل تحلیلی دقیق
بیش از دو ذره ← نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی

بررسی مجموعه‌ای از اتم‌ها؛ مولکول‌ها، جامدات، گازها، مایعات و غیره را شکل می‌دهند که تشکیل شده از الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشند.

توصیف یک سیستم بس ذره‌ای کوانتومی

تقریب مورد استفاده ← نظریه تابعی چگالی

نظریه‌ی تابعی چگالی به همراه رهیافت کوهن-شم



منجر به یک توصیف تک ذره‌ای از سیستم‌های بس ذره‌ای می‌شود

مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسایل اساسی فیزیک ماده چگال هستند

یک جامد مجموعه ای از ذرات با بار مثبت (هسته ها) و ذرات با بار منفی (الکترونها) می باشد. اگر N هسته داشته باشیم، در این صورت هامیلتونی بس ذره ای این سیستم به صورت زیر است

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

اگر بخواهیم این سیستم بس ذره ای را بررسی و فرضاً انرژی و دیگر خواص آن را محاسبه نمائیم، به دو روش این کار انجام می شود، یکی روش کلاسیکی و دیگری کوانتومی می باشد.

برای محاسبه ساختار نواری در بلورها، که یک مسئله بس ذره ای است، حل معادله شرودینگر با هامیلتونی که کل سیستم را توصیف می کند، امکان پذیر نمی باشد، لذا باید به روشهای تقریبی متوسل شد

- **در روش کلاسیکی:** یک پتانسیل فرضی (نظیر لnardجونز) بین اتمها در نظر گرفته می شود. نیروی وارد بر هر اتم و انرژی بلور با استفاده از این پتانسیل محاسبه می گردد. در این جا نتیجه حضور الکترون در پتانسیل بین اتمها به طور غیر مستقیم مشاهده می گردد، اما از خود الکترون به طور مستقیم صحبتی به میان نمی آید.
- **عیب روش کلاسیک** در آن است که یک پتانسیل واحد برای تمام شرایط محیطی وجود ندارد. و ناچاریم برای هر ماده پتانسیل خاص آنرا بسازیم. در واقع تغییر پذیر بودن این پتانسیل و وابستگی آن به محیط باعث بروز مشکلات می شود. به طور مثال، پتانسیل لnard جونز برای بلورهای مختلف از قبیل بلورهای یونی، بلور گازهای بی اثر و حتی برای ساختارهای بلوری مختلف و فازهای مختلف یک ماده مقداری ثابت ندارد. **مزیت عمده** این روش، سرعت بالای محاسبات است که در نتیجه انجام محاسبه برای سیستم های بزرگ توسط کامپیوترهای معمولی امکان پذیر است.

- **در روش کوانتومی:** ابتدا یک معادله شرودینگر برای کل الکترون‌ها و هسته های بلور نوشته می شود و سپس با اعمال تقریب های مناسب سعی در حل این معادله بس ذره ای و تعیین انرژی بلور و سایر خواص ساختار آن می شود. **مزیت روش کوانتومی** در این است که چون محاسبات بر پایه اصول کوانتومی استوار است، لذا مبنای کار مستحکم و دقیق است. خواصی که منشاء کوانتومی دارند نظیر ساختار نوار انرژی، چگونگی پیوند بین اتمها، گرادیان میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی فوق ریز اطراف هسته و... که در فرمولهای کلاسیکی ظاهر نمی شود، تنها با روش کوانتومی قابل بررسی اند. **عیب این روش** نیز حجم زیاد محاسبات است.

❖ تقریب بورن - اپن هایمر

❖ تقریب هارتری

❖ تقریب هارتری - فوک - اسلیتر

❖ نظریه تابعی چگالی

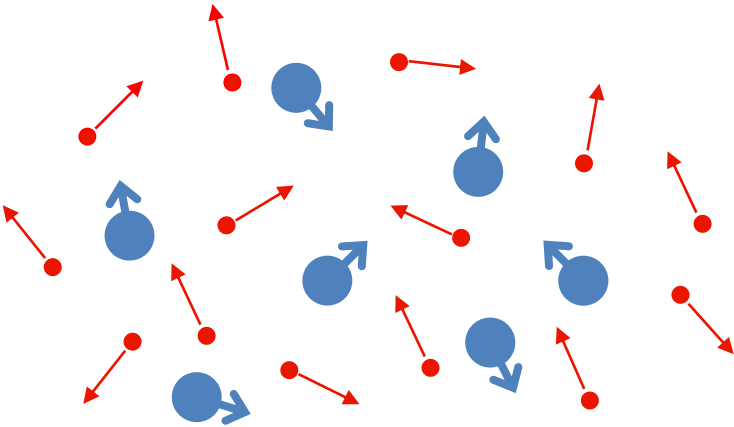
❖ معادلات کوهن - شم

- چون پروتونها در حدود دو هزار بار سنگین تر از الکترونها هستند، بنابراین حرکت هسته ها خیلی کندتر از الکترونهاست. لذا تنها حرکت الکترونها در نظر گرفته می شود و از حرکت یونها چشم پوشی می کنیم.
- با کاربرد این تقریب، با فرض اینکه هسته ها هیچ حرکتی ندارند، انرژی جنبشی آنها صفر بوده و جمله اول در هامیلتونی کنار گذاشته می شود. انرژی جنبشی گاز الکترونی، انرژی پتانسیل برهمکنش الکترون-الکترون و الکترونها در پتانسیل خارجی هسته ها را بررسی می کنیم و بنابراین هامیلتونی به صورت زیر خواهد بود:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ex}$$

حل مسئله بس الکترونی برای سیستمهای با بیش از چند الکترون هنوز کاری دشوار است. بنابراین برای ساده شدن مسئله فرض می کنیم هر الکترون در یک میدان متوسط ناشی از دیگر الکترونها حرکت می کند. بدین ترتیب، معادله شرودینگر بس الکترونی به یک دسته معادلات تک ذره ای تبدیل می شود. در اینجا برای درک بیشتر مسئله بس ذره ای به رهیافتهای متفاوتی، که در طول سالیان گذشته برای حل این مسئله ارائه شده، اشاره و دلیل استفاده از رهیافت نظریه تابع چگالی (DFT) برای رفتار سیستم بس ذره ای بلور بیان می شود.

Born-Oppenheimer approximation

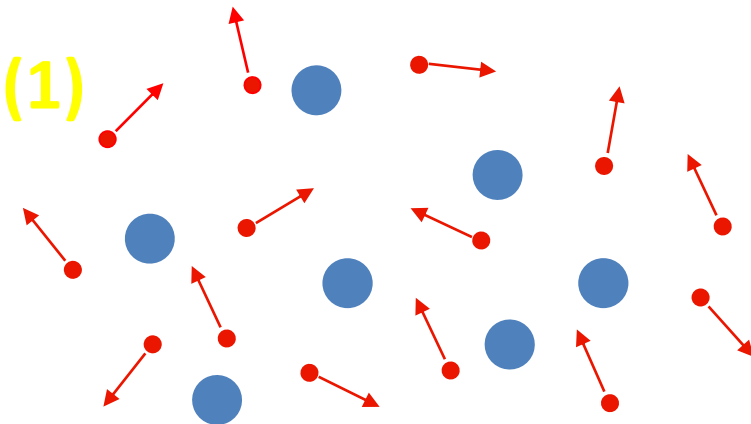


$$\frac{m_n}{m_e} \gg 1$$

$\Rightarrow$ Nuclei much slower
than the electrons

$$\frac{v_{electron}}{v_{nucleus}} \gg 1$$

Solve electronic equations assuming fixed
positions for nuclei



- در سیستم های بس ذره ای الکترونها به همدیگر جفت شده اند یعنی هر الکترون وابسته به سایر الکترونهاست. بنابراین برای حل معادله شرودینگر مربوط به الکترونها باید سیستمی شامل 1023 معادله مختلف همزمان حل شود که مسلماً چنین محاسباتی پیچیده اند. در نتیجه نیاز به برخی تقریبه‌ها و ساده سازیها داریم. **هارتری مسئله را با فرضی در مورد شکل تابع موج بس ذره ای، که به صورت مجموعه ای از حاصلضرب توابع موج تک ذره ای بود، ساده سازی کرد.**

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n)$$

- که هر کدام به تنهایی در معادله هارتری صدق می کند.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{|r_i - R|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

- تقریب هارتری امکان محاسبه تابع موج تک ذره ای تقریبی برای الکترونهاى بلور و در نتیجه ویژگی های بلور مورد نظر را فراهم می کند. از ایرادی که به این تقریب می توان گرفت این است که **برای الکترونها، که فرمیون اند، اسپین در نظر گرفته نشده است و** از برهمکنش **الکترون- الکترون نیز چشم پوشی** می شود. تنها یک پتانسیل مؤثر برای الکترونها به صورت زیر در نظر گرفته می شود:

$$U_{eff}(r) = e^2 \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|}$$

- مهمترین دلیل شکست این تقریب به فرض اولیه تابع موج کل مربوط می شود. **طبق اصل طرد پائولی** بیش از دو الکترون نمی توانند در حالت اربیتال یکسان باشند. چنین زوجی باید دارای اسپینی در جهت های مخالف باشند. ثانیاً، الکترونها از نظر فیزیکی غیر قابل تمیز از هم هستند و در نتیجه، تابع موج نسبت به تغییر هر دو **مجموعه r_i و r_j باید نامتقارن باشد**، درحالیکه تابع موج مطرح شده توسط هارتری متقارن است. به عبارت دیگر **اصل طرد پائولی در نظریه هارتری صدق نمی کند** که این نقایص بعداً توسط فوک و اسلیتر اصلاح شد [۳۴].

- در این نظریه اصل طرد پائولی و اسپین الکترونها در نظر گرفته شده و در نتیجه تابع موج سیستم تابعی از مکان الکترونها و اسپین آنها S_i می باشد. که به صورت دترمینان اسلیتر نمایش داده می شود.

$$\psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_ns_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1s_1) & \psi_1(r_1s_2) & \dots & \psi_1(r_1s_n) \\ \psi_2(r_2s_1) & \psi_2(r_2s_2) & \dots & \psi_2(r_2s_n) \\ \vdots & \vdots & & \\ \psi_n(r_ns_1) & \psi_n(r_ns_2) & \dots & \psi_n(r_ns_n) \end{vmatrix}$$

- معادله هارتری - فوک کاملاً شبیه معادله هارتری است، با این تفاوت که به آن یک جمله تبدیلی اضافه شده است که ناشی از برهمکنش اسپین الکترونهاست.

$$H = H_{hartree} - \sum_j \int dr' \frac{1}{|r - r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \delta_{s_i s_j} \psi_i(r)$$

$$H \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

- این پتانسیل تبدیلی نتیجه ای مستقیم از کاربرد اصل طرد پائولی و تابع موج متقارن است. حل این معادله نیز دشواریهای خاص خود را دارد. علی رقم پیچیدگی محاسبات، روش هارتری فوک به برخی نتایج غیر فیزیکی منجر می شود که باید با استفاده از نظریه استتار این نارسائیهها را برطرف کرد. کوشش برای دستیابی به یک معادله تک ذره ای که آثار بس ذره ای را به بهترین وجه شامل باشد در جهات مختلف ادامه پیدا کرد. از جمله روشهای بسیار موفق و فراگیر نظریه تابعی چگالی (DFT) است.

نظریه تابعی چگالی

- نظریه تابعی چگالی از موفق ترین نظریه های جدید برای محاسبه خواص مواد است که رهیافت فوق العاده ای را در توصیف خواص حالت پایه جامدات اعم از فلزات، نیم رساناها و مواد عایق ارائه می دهد. این روش، در سال 1965 میلادی برای محاسبه ساختار الکترونی جامدات بکار گرفته شده که موفق تر از روش هارتری - فوک است.
- مزیت این نظریه نسبت به تقریب های هارتری و هارتری فوک در این است که در این نظریه به جای استفاده از تابع موج با $3N$ متغیر مستقل **از چگالی الکترونی** باتنها **سه متغیر مکان (x, y, z)** استفاده شده است. این نظریه، ابتدا توسط هوهنبرگ و کوهن پایه گذاری شد و سپس توسط کوهن و شم گسترش یافت.
- نظریه هوهنبرگ و کوهن برای حالت پایه یک سیستم از فرمیونهای بدون اسپین (ذراتی که از تابع توزیع فرمی - دیراک پیروی می کنند) در یک پتانسیل خارجی به کار می رود. بنابراین کاربرد اصلی این نظریه برای سیستمهایی از الکترونهاست که برای آنها از برهمکنش اسپینی صرف نظر شود. این نظریه در محاسبه ساختار الکترونی و انرژی کل در علوم مختلف از جمله، فیزیک ماده چگال، فیزیک سطح، شیمی کوانتومی، زیست شناسی کوانتومی کاربرد دارد و شامل دو نظریه می باشد.

نظریه تابعی چگالی

1- نظریه اول

انرژی حالت پایه یک سیستم از الکترونها همسان بدون اسپین، تابع منحصر به فردی از چگالی ذرات است. تناظری یک به یک بین چگالی حالت پایه سیستم چند الکترونی و پتانسیل خارجی وجود دارد. در نتیجه مقدار چشمداشتی حالت پایه هر مشاهده پذیر تابعی یک از چگالی الکترونی حالت پایه می باشد.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]$$

بنابراین با معلوم بودن چگالی حالت پایه، پتانسیل خارجی و در نتیجه هامیلتونی را می توان بدست آورد و با استفاده از آن انرژی حالت پایه را تعیین کرد.

2- نظریه دوم

در چگالی حالت پایه انرژی سیستم کمینه مقدار را دارد یعنی انرژی سیستم نسبت به چگالی از اصل وردش تبعیت می کند. و برای بدست آوردن انرژی کمینه بجای اینکه انرژی را نسبت به تابع موج وردش دهیم، از وردش انرژی نسبت به چگالی استفاده می کنیم.

Density-functional theory

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 136, NUMBER 3B

9 NOVEMBER 1964

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG†

École Normale Supérieure, Paris, France

AND

W. KOHN‡

*École Normale Supérieure, Paris, France and Faculté des Sciences, Orsay, France
and*

University of California at San Diego, La Jolla, California

(Received 18 June 1964)

This paper deals with the ground state of an interacting electron gas in an external potential $v(\mathbf{r})$. It is proved that there exists a universal functional of the density, $F[n(\mathbf{r})]$, independent of $v(\mathbf{r})$, such that the expression $E \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ has as its minimum value the correct ground-state energy associated with $v(\mathbf{r})$. The functional $F[n(\mathbf{r})]$ is then discussed for two situations: (1) $n(\mathbf{r}) = n_0 + \tilde{n}(\mathbf{r})$, $\tilde{n}/n_0 \ll 1$, and (2) $n(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}/r_0)$ with φ arbitrary and $r_0 \rightarrow \infty$. In both cases F can be expressed entirely in terms of the correlation energy and linear and higher order electronic polarizabilities of a uniform electron gas. This approach also sheds some light on generalized Thomas-Fermi methods and their limitations. Some new extensions of these methods are presented.

INTRODUCTION

DURING the last decade there has been considerable progress in understanding the properties of a homogeneous interacting electron gas.¹ The point of view has been, in general, to regard the electrons as similar to a collection of noninteracting particles with the important additional concept of collective excitations.

theoretical considerations is a description of this functional. Once known, it is relatively easy to determine the ground-state energy in a given external potential.

In Part II, we obtain an expression for $F[n]$ when n deviates only slightly from uniformity, i.e., $n(\mathbf{r}) = n_0 + \tilde{n}(\mathbf{r})$, with $\tilde{n}/n_0 \rightarrow 0$. In this case $F[n]$ is entirely expressible in terms of the exact ground-state energy

Corollary of first theorem of Hohenberg-Kohn

$$n_0(\vec{r})$$



First theorem of Hohenberg-Kohn

$$V_{ext}(\vec{r})$$



Definition of the Hamiltonian of interacting electrons in an external potential

$$\hat{H}_{\{\vec{R}_\alpha\}}^{el} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{\{\vec{R}_\alpha\}}^{ext}(\{\vec{r}_i\})$$



Solving the Schrödinger equation: ground and excited many body wave functions

$$\hat{H}_{\{\vec{R}_\alpha\}}^{el} \Psi_{n, \{\vec{R}_\alpha\}}^{el}(\{\vec{r}_i\}) = E_n^{el} \Psi_{n, \{\vec{R}_\alpha\}}^{el}(\{\vec{r}_i\})$$

No prescription to solve this problem.

At this level we have gained nothing

All the properties of the system are completely determined given only the ground state density $n_0(\vec{r})$

Density-functional theory

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 140, NUMBER 4A

15 NOVEMBER 1965

Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*

W. KOHN AND L. J. SHAM

University of California, San Diego, La Jolla, California

(Received 21 June 1965)

From a theory of Hohenberg and Kohn, approximation methods for treating an inhomogeneous system of interacting electrons are developed. These methods are exact for systems of slowly varying or high density. For the ground state, they lead to self-consistent equations analogous to the Hartree and Hartree-Fock equations, respectively. In these equations the exchange and correlation portions of the chemical potential of a uniform electron gas appear as additional effective potentials. (The exchange portion of our effective potential differs from that due to Slater by a factor of $\frac{2}{3}$.) Electronic systems at finite temperatures and in magnetic fields are also treated by similar methods. An appendix deals with a further correction for systems with short-wavelength density oscillations.

I. INTRODUCTION

IN recent years a great deal of attention has been given to the problem of a homogeneous gas of interacting electrons and its properties have been established with a considerable degree of confidence over a wide range of densities. Of course, such a homogeneous gas represents only a mathematical model, since in all real systems (atoms, molecules, solids, etc.) the electronic density is nonuniform.

It is then a matter of interest to see how properties

In Secs. III and IV, we describe the necessary modifications to deal with the finite-temperature properties and with the spin paramagnetism of an inhomogeneous electron gas.

Of course, the simple methods which are here proposed in general involve errors. These are of two general origins⁴: a too rapid variation of density and, for finite systems, boundary effects. Refinements aimed at reducing the first type of error are briefly discussed in Appendix II.

نظریه تابعی چگالی

2- نظریه دوم

بر طبق این نظریه مقدار چشم داشتی هامیلتونی می تواند به صورت زیر بیان شود.

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})]$$

- که $E(n(\mathbf{r}))$ تابعی انرژی کل است و $n(\mathbf{r})$ چگالی الکترونی است. اگر شکل تابعی انرژی مشخص باشد بنابراین ما می توانیم، چگالی الکترونی را تا جایی که تابعی انرژی توسط اصل وردشی کمینه شود تغییر دهیم:

$$\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0$$

- چگالی الکترونی که به کمینه انرژی مربوط می شود، چگالی حالت پایه ، می باشد. بر طبق نظریه اول انرژی حالت پایه می تواند به صورت زیر بیان شود.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})]$$

معادلات کوهن - ششم

- شکل معادله کوهن - ششم همانند معادله شرودینگر وابسته به زمان است با این تفاوت که پتانسیلی که روی الکترونها اثر می گذارد به صورت تابعی از چگالی الکترونی بیان می شود. این معادله به صورت معادله تک الکترونی است. **کوهن و ششم سیستم برهمکنشی واقعی که در آن تمام الکترونها به هم مربوط اند و تحت تأثیر پتانسیل واقعی سیستم قرار دارند را با سیستم غیر برهمکنشی که در آن ذرات تحت پتانسیل مؤثری هستند ، عوض کردند.** با معرفی یک دستگاه فرضی شامل الکترونهاى بدون برهمکنش و با ارائه یک میدان متوسط موضعی شامل پتانسیل هارتری، پتانسیل خارجی و برهمکنش های تبادل - همبستگی، در روشی مشابه با روش هارتری- فوک، به معادلات خود- سازگاری رسیدند که با روش آنها چگالی حالت پایه سیستم محاسبه می گردد. با قرار دادن این چگالی در تابعی انرژی، انرژی حالت پایه قابل محاسبه می شود.

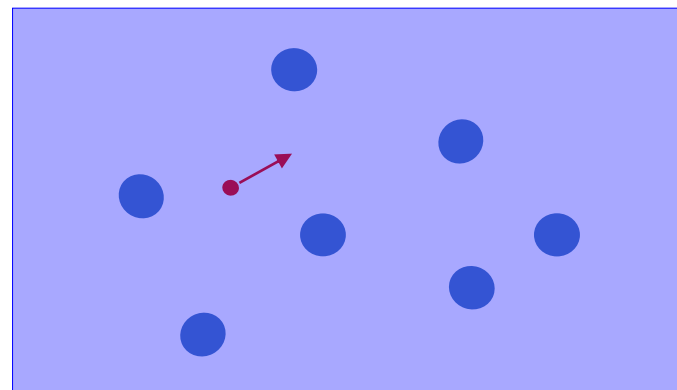
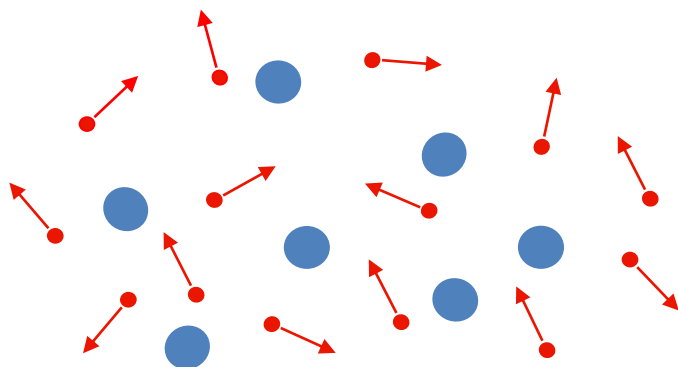
معادلات کوهن - شم

- کوهن و شم N ذره مستقل را که در پتانسیل مؤثری حرکت می کنند در نظر گرفتند. انرژی تابعی کل به صورت زیر نوشته شود.

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

- $T_0[n(\mathbf{r})]$ تابعی انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر بر هم کنشی می باشد، بخش دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هارتری و بخش سوم انرژی خارجی ناشی از هسته ها می باشد و بخش آخر همه ی باقی مانده آنچه که تصحیح کننده انرژی است، که انرژی تبدلی و همبستگی نامیده می شود، می باشد. با کمینه کردن معادله ی فوق نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن شم را بدست می آوریم:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r})$$



معادلات کوهن-شم

- که در معادله قبل

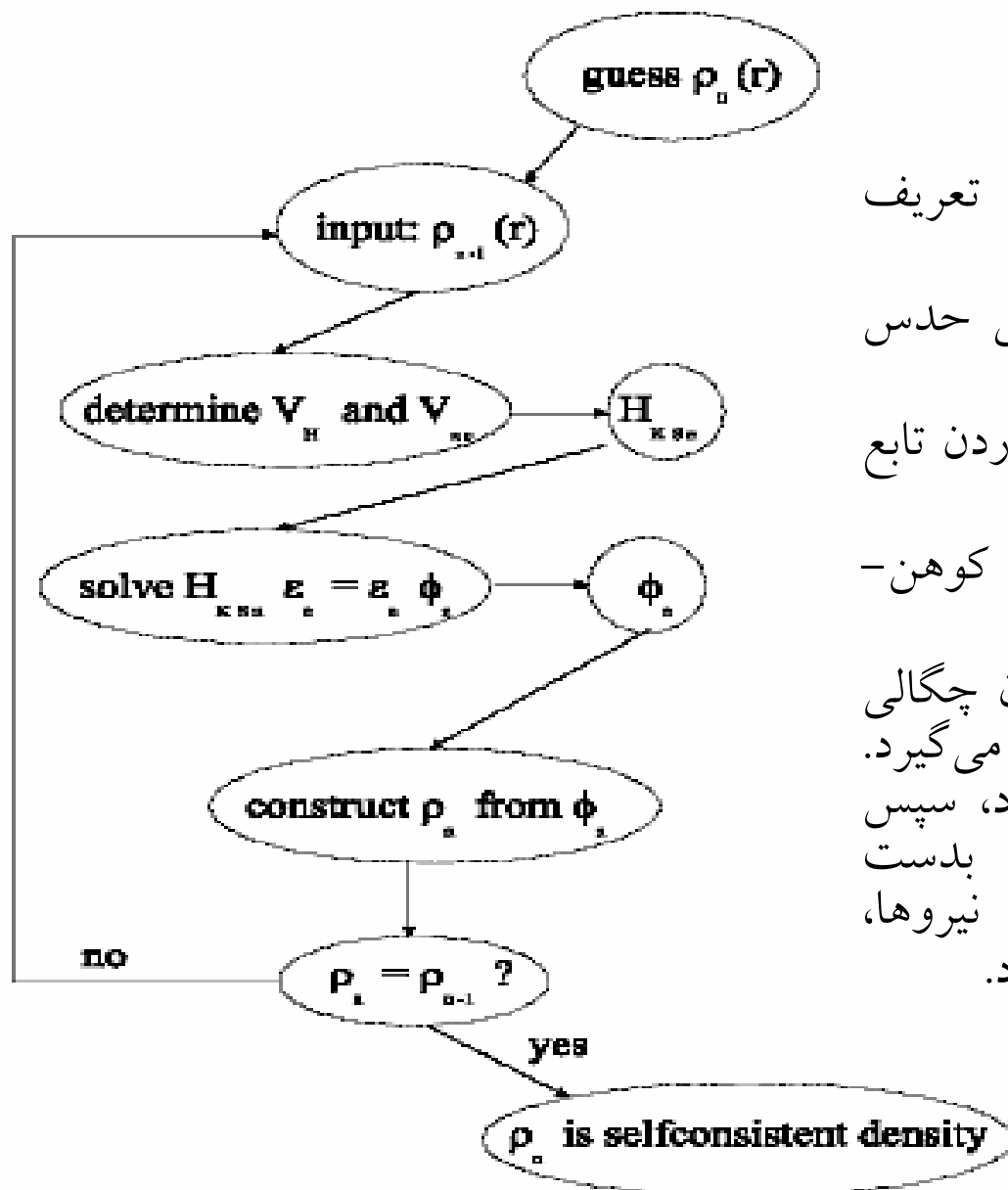
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

- چگالی الکترونی می تواند توسط توابع موج کوهن-شم بدست آیند.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$$

- به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن-شم به صورت خود سازگار توسط روش تکرار بر طبق الگوریتم زیرحل شوند.

معادلات کوهن - شم



۱- یک حدس اولیه چگالی الکترونی، ، تعریف می شود.

۲- پتانسیل موثر، ، توسط چگالی الکترونی حدس زده شده، محاسبه می شود.

۳- معادلات کوهن-شم به منظور بدست آوردن تابع موج کوهن-شم، حل می شود.

۴- چگالی الکترونی با استفاده از تابع موج کوهن-شم محاسبه می شود.

۵- چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می گیرد. تا جاییکه چگالی الکترونی همگرا شود، سپس ما چگالی الکترونی حالت پایه را بدست می آوریم، که برای محاسبه انرژی، نیروها، تنش ها و غیره مورد استفاده قرار می گیرد.

نظریه تابعی چگالی

ایده محوری

در یک سیستم بس الکترونی ،
تمام خواص (پایه و غیر پایه) از روی چگالی حالت پایه قابل دستیابی است

چگونه می‌توان چگالی حالت پایه را بدست آورد ؟

به کمک رهیافت کوهن شم

در کنار سیستم اصلی برهمکنشی یک سیستم مجازی غیر برهمکنشی
به گونه‌ای انتخاب می‌کنیم که چگالی حالت پایه هر دو یکسان باشد .
با تعیین چگالی حالت پایه سیستم مجازی چگالی سیستم اصلی نیز
مشخص شده هست .

رهیافت کوهن-شم

سیستم بس ذره‌ای
غیربرهمکنشی : مجازی (کمکی)

چگالی حالت
پایه یکسان

سیستم بس الکترونی
برهمکنشی : اصلی

$$\hat{H}_s = -1/2 \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_s(\vec{r}_i)$$
$$\Psi_s = 1/\sqrt{N!} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N]$$

N جواب اول معادله تک ذره زیر :

$$\leftarrow \phi_1 \dots \phi_N$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

معادلات تک ذره غیر برهمکنشی کوهن-شم

ارضای شرط یکسانی چگالی حالت پایه دو
سیستم منجر به آن می شود که :

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$E_{xc}[n] = \{T[n] - T_s[n]\} + \{V_{ee}[n] - E_H[n]\}$$

ویژگی های سیستم کوهن- شم

- چرا تک ذره ؟

چون تابع موج و هامیلتونی تنها به مختصه یک ذره بستگی دارند

- چرا غیر برهمکنشی ؟

چون در هامیلتونی سیستم کمی (H_S)

عبارت $\sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ وجود ندارد

Exchange Correlation hole

الکترونی که حرکت می‌کند به خاطر دافعه‌ی کولنی با الکترونهاى دیگر آنها را از خودش دور می‌کند. پس این الکترون یک حفره دور خودش ایجاد می‌کند و سعی می‌کند تا یک محدوده‌ی کوتاه احتمال حضور دیگر الکترونها را به صفر برساند. اصطلاحاً به آن حفره تبادلی همبستگی می‌گویند.

آیا دو الکترون با اعداد مغناطیسی یا اسپین یکسان می‌توانند یک مکان را اشغال کنند؟

در جاهایی که اسپین الکترونها یکی است و توابع موج همپوشانی دارند را باید از پتانسیل هارتری که پیش از این به صورت ناخواسته این برهمکنش ها را وارد کرده، کم کنیم.

پس این نوع الکترون‌ها چون نمی‌توانند کنار هم قرار گیرند، یکدیگر را دور می‌کنند. پس همبسته می‌شوند. به همین دلیل به آن اصل طرد پائولی یا دافعه‌ی پائولی می‌گویند. پس عملاً یک همبستگی مکانیک کوانتومی روی می‌دهد.

exchange - correlation energy

(انرژی تبادلی همبستگی) را می توان به صورت برهم کنش الکترو استاتیک بین چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ و چگالی $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ حفره ی تبادلی همبستگی در $\mathbf{r}'$ که حول یک الکترون در $\mathbf{r}$ ایجاد شده است، توصیف کرد:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

چگالی حفره تبادلی همبستگی $n_{XC} = n_X + n_C$ برابر با جمعه چگالی حفره های مجزای تبادلی و همبستگی است.

$$E = F[n]$$

انرژی کل در تقریب الکترون مستقل

$$= \underbrace{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r})}_{\text{پتانسیل خارجی}} - \underbrace{\sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r})}_{\text{انرژی جنبشی}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{انرژی هارتری}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{انرژی XC}}$$

Approximation of exchange - correlation energy

1. Local density approximation
2. Local spin density approximation
3. Generalized gradient approximation
4. Meta-GGAs
5. Hybrid Functionals

Ladder of DFT

As you go up the rungs of Jacob's Ladder the functional forms get more complex but the energies get more accurate (and more expensive to compute)

hybrid meta GGA
hybrid GGA

meta GGA

GGA

LSDA

LDA



تقریب چگالی موضعی LDA

تقریب چگالی موضعی، روشی برای تعیین انرژی همبستگی تبادلی است. در این تقریب برای محاسبه انرژی تبادلی - همبستگی از **فرمول های گاز همگن به صورت موضعی** استفاده می شود. در این تقریب سیستم غیر همگن با چگالی موضعی معادل با سیستم گاز الکترونی همگن با همان چگالی در نظر گرفته می شود:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(r)) n(r) d r$$

از تقریب چگالی موضعی می توان برای محاسبه خواص ساختاری مواد از قبیل مدول حجمی (B)، ثابت شبکه و عامل ساختار کمک گرفت. این تقریب در سیستمهایی که **چگالی آنها ثابت یا به کندی تغییر** می کند کاربرد دارد. این نظریه عمدتاً برای بدست آوردن خواص حالت پایه مورد استفاده قرار می گیرد. اگرچه تقریب LDA پر کاربردترین تقریب در DFT است، اما **برای حالات برانگیخته کارآرایی ندارد**.

تقریب چگالی اسپین موضعی LSDA

یکی از بهسازی‌هایی که برای LDA می‌توان بدست آورد، در نظر گرفتن **قطبش اسپینی**، که در اصطلاح تقریب نامیده می‌شود، بویژه برای سامانه‌های قرار گرفته در معرض میدان **مغناطیسی خارجی**، یا **قطبیده** شده، یا سامانه‌هایی که **اثرات نسبیتی** در آنها مهم است، می‌باشد. انگیزه اصلی با توجه به این واقعیت است که، حفره تبادلی - همبستگی برای الکترون‌های با اسپین موازی و پادموازی خیلی مختلف است، و LSD توصیف بهتر و درست‌تری از میانگین کروی حفره تبادلی - همبستگی، ارائه می‌دهد. در این تقریب **چگالی دو سهم**، بعلاوه قطبیده شدن اسپین، دارد: **$n^\uparrow(\mathbf{r})$ و $n^\downarrow(\mathbf{r})$** .

$$E_{xc}^{LSD}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))$$

که $\varepsilon_{xc}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]$ انرژی تبادلی - همبستگی هر ذره از گاز الکترون با چگالی اسپین‌های یکنواخت $n^\uparrow$ ، $n^\downarrow$ ، می‌باشد.

تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

- این تقریب گسترده ترین کاربرد را در نظریه تابعی چگالی دارد و پیچیده تر از LDA است.
- GGA انرژی همبستگی - تبدلی را به صورت انتگرال **تابعی از چگالی الکترونی و گرادیان آن** ارائه می دهد. همچنین **توزیع های غیر موضعی** تابع همبستگی - تبدلی را از طریق گرادیان چگالی بار، همانند خود چگالی بار، شامل می شود. تقریب گرادیان تعمیم یافته در سال 1992 توسط Perdow و در سال 1996 توسط Burke و Ernzerhof با پارامترهای مختلف فرمولبندی شد

$$E_{xc}^{LDA} \propto \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] dr$$

$$E_{xc}^{GGA} \propto \int \rho(r) F[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr$$

Meta-GGAs

If we're interested in following the **Taylor-like expansion** of the density the next logical step is the **Laplacian of the density**.

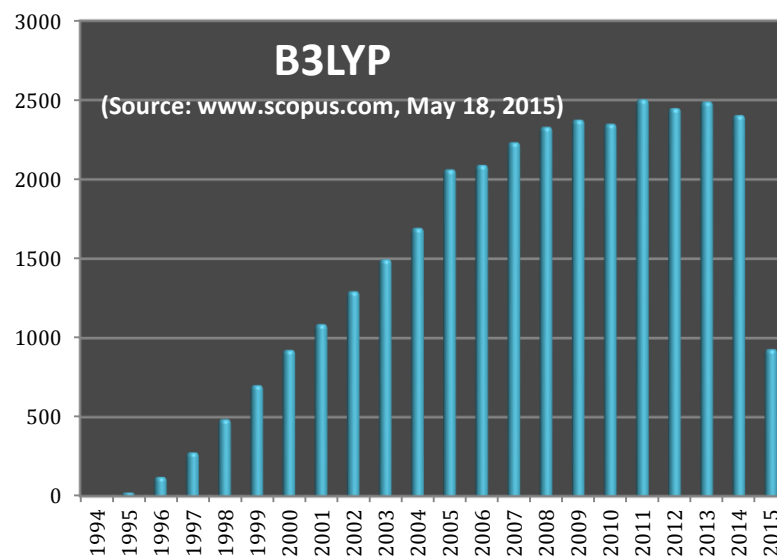
$$E[\rho(\mathbf{r})] \Rightarrow \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \sum_i |\nabla \phi_i|^2)$$

Hybrid Functionals

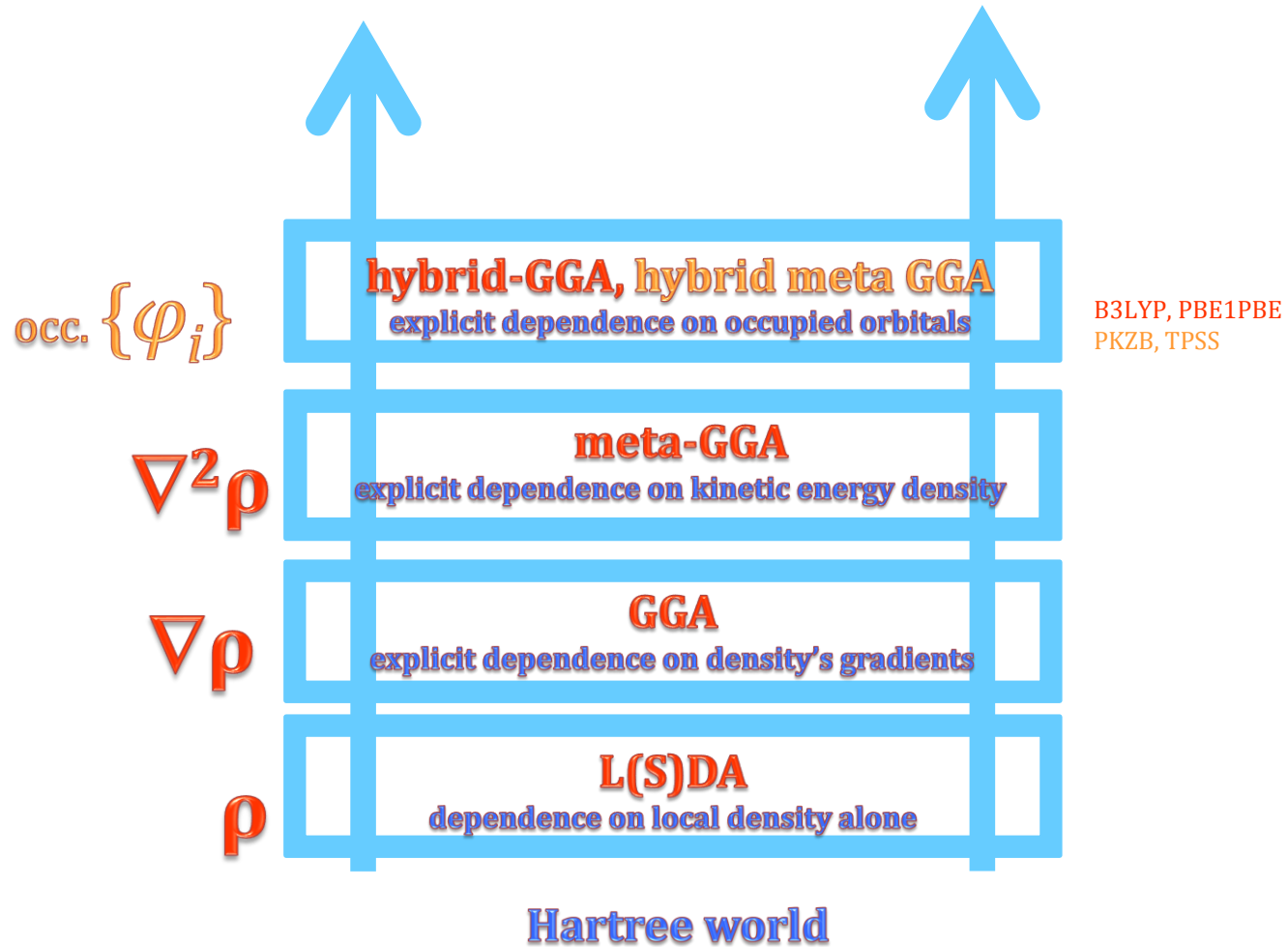
تابعی‌های هیبرید از ترکیب تابعی‌های انرژی تبادلی - همبستگی نظریه تابعی چگالی مانند LDA یا GGA با عبارت تبادلی دقیق‌هاتری - فوک بدست می‌آیند و برای اولین بار در سال ۱۹۹۳ اولین تابعی هیبرید توسط اکسل بک^۱ [۲۴] معرفی شد. این تابعی‌ها در شیمی کوانتومی با استقبال بسیار خوبی روبرو شدند، چرا که استفاده از آنها خواص مولکولی محاسبه شده تحت نظریه تابعی چگالی از قبیل انرژی پیوند اتمی^۲ و طول پیوند^۳ و بسامدهای ارتعاشی^۴ و... را تا حد بسیار خوبی بهبود بخشید

$$E_{xc}^{hyb}[\rho] = \alpha E_x^{KS} + (1 - \alpha) E_{xc}^{GGA}$$



$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1 - c) E_C^{LSD}$$

ladder of DFT



Classification of Density Functionals: GGA, hybrid, meta...

L(S)DA functionals:

SVWN, SVWN3, SVWN5,
SPWL

Pure GGA functionals:

BP86, BLYP
BPW91, OLYP, XLYP
G96LYP, PBEPBE
HCTH, BPBE
G96LYP, MPWLYP, MPWPW91,

Pure meta GGA (τ) functionals:

BB95, MPW1K
THCTH, VSXC, PBEKCIS
TPSS, TPSSKCIS, mPWB95

Hybrid GGA functionals

B3LYP, B3P86
B3PW91, PBE1PBE
O3LYP, KMLYP
B98, B971, B972
M052X, THCTH-HYB
TPSSH, BMK, MPW1K, MPW3LYP
BHandH, BHandHLYP
BHandHHYB, HSE2PBE
HSE1PBE, CAM-B3LYP

Hybrid meta-GGA functionals:

B1B95, BB1K
PBE1KCIS, VS98,
PKZB, BMK, TPSS1KCIS, TPSSh
M05, M05-2X, MPW1B95
MPWB1K, MPW1KCIS
PW6B95, PWB6K

روش های حل معادلات کوهن-شم

برای حل خود سازگار معادله کوهن-شم، روشهای تقریبی مورد استفاده قرار می گیرد. راههای بسیاری برای حل این مسئله تک ذره ای وجود دارد که مشهورترین آنها عبارتند از:

- (1) روش ترکیب خطی اربیتالهای اتمی (LCAO یا TB)
- (2) روش اربیتالهای مافین تین خطی (LMTO)
- (3) روش شبه پتانسیل
- (4) روش KKR
- (5) روش امواج تخت تقویت شده APW
- (6) روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW)
- (7) روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

روش امواج تخت تقویت شده (APW)

- در نواحی دور از هسته ها الکترون ها تقریباً آزادند و بنابراین می توان این الکترونها را با امواج تخت توصیف کرد. اما در نواحی نزدیک هسته ها توسط توابع شبه اتمی توصیف می شوند. روش امواج تخت تقویت شده (APW)، که دو گانگی رفتار الکترونها را در آن لحاظ شده است توسط اسلاتر مطرح شد
- در این روش، فضای بلور به دو ناحیه تقسیم می شود. به این صورت که در حوالی هسته ها کره هایی در نظر گرفته می شود با شعاع اختیاری به طوری که هم پوشانی نداشته باشند و به کره مافین - تین معروف اند. پتایسیل در داخل این کره ها کاملاً کروی بوده و در خارج ثابت در نظر گرفته می شود. بنابراین توابع پایه به صورت زیر نوشته می شود:
- که V حجم یاخته بسیط است. جوابهای بخش شعاعی معادله شرودینگر برای یک اتم آزاد در انرژی E می باشد.

$$\phi(r, k_n) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iK_n \cdot r} \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm}(K_n) U(\vec{r}, E) y_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

ناحیه خارج کره مافین تین

ناحیه داخل

روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW)

- در روش APW مشکلاتی از قبیل: ناپیوستگی مشتق در سطح کره ها، حجم زیاد محاسبات و محدود بودن به پتانسیل مافین تین وجود دارد که ما را به انتخاب روشهای بهتر سوق می دهد. برای رفع این مشکلات ، روش LAPW توسط **اندرسون** پیشنهاد شد. در این روش مانند APW توابع پایه بین جایگاهی تغییری نمی کند و به صورت **تخت** است. ولی توابع پایه درون کره های مافین تین تغییر می کند. با بسط تیلور :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_0) + (E_0 - E) \left. \frac{\partial U_l(r, E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} + O(E_0 - E)$$

- با جایگزینی اولین دو جمله از بسط در APW رای یک E_0 ثابت تعریف LAPW را می دهد.

روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW)

- بسط توابع پایه در ناحیه بین جایگاهی و درون کره های مافین-تین به صورت زیر انتخاب می شود.

$$\phi(\vec{r}, k_n) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iK_n \cdot r} & \text{I} \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_s=-l}^l [A_{lm}(K_n)U(\vec{r}, E_0) + B_{lm}(K_n)\dot{U}(r, E_0)] y_{lm}(\theta, \varphi) & \text{II} \end{cases}$$

- که در آن ناحیه I بین جایگاهی، ناحیه II درون کره ها و V حجم است. با E_0 ثابت توابع پایه را می توان محاسبه کرد که در آن $U_l(r, E_0)$ جواب منظم در مبدأ معادله شرودینگر شعاعی به ازاء انرژی ثابت E_0 در داخل کره مافین تین است. و $\dot{U}_l(r, E)$ مشتق تابع شعاعی است.

$$\dot{U}_l(r, E) = \left. \frac{\partial U_l(r, E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}$$

روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

- تعمیمی از روش LAPW می باشد که پتانسیل وارد بر الکترون را در کلی ترین حالت در نظر می گیریم و شکل خاصی برای آن فرض نمی کنیم. **چون پتانسیل در حوالی هسته تغییرات زیادی دارد** و در فواصل دور از هسته تقریباً هموار است، لذا آنرا درون کره مافین تین و بیرون کره به شکل زیر در نظر می گیریم:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{K_n=0}^{\max} V(K_n) e^{iK_n \cdot r} & \text{I} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{II} \end{cases}$$

- که ناحیه I بین جایگاهی و ناحیه II درون کره ها است. یعنی **در ناحیه بین جایگاهی پتانسیل به شکل بسط فوریه است** و در **درون کره ها بر حسب هارمونیکهای بلوری** بسط داده می شود. در هارمونیکهای بلوری، هارمونیکهای کروی و تقارن نقطه ای بلور هر دو باهم نقش دارند. بکار بردن هارمونیک بلوری بجای هارمونیکهای کروی باعث افزایش فضای ذخیره سازی داده ها و افزایش سرعت محاسبات می شود. در این روش هیچ تقریبی به شکل پتانسیل ها اعمال نشده و پتانسیل ها به صورت کامل و واقعی شان در نظر گرفته شده اند، به همین دلیل است که این روش را روش پتانسیل کامل نامیده اند.

چالش

نا آشنائی با قلمرو نظریه تابعی چگالی

محدوده نظریه تابعی چگالی تعدیل نشده (فرمالیزم کوهن-شم):
نظریه ای استاتیک (غیر وابسته به زمان) با فرض همبستگی ضعیف
الکترونها
الکترون های d و f محصور در ناحیه کوچک لذا همبستگی قوی:

راه چاره:

تعدیل DFT توسط روش هایی نظیر: LDA+U یا SIC-LSDA

بکارگیری روش های بس ذره ای دقیق تر نظیر: DMFT QMC

چالش

در محاسبه دقیق برهمکنش وان در والس GGA و LDA ناتوان

LDA (موضعی) و GGA (نیم موضعی) سهم همبستگی بلند برد را در انرژی کل نادیده می گیرند.

لذا:

انرژی کل بصورت کاملاً غیر موضعی محاسبه نمی شود
نتیجه:

برهمکنش وان در والس دقیق محاسبه نمی شود.

راه درمان: استفاده از کدهایی در چهارچوب vdW-DF نظیر:

JuNoLo (Julich Non Local code)

$$E(\text{vdW-DF}) = E(\text{GGA}) - E(\text{GGA}, c) + E(\text{LDA}, c) + E(\text{nl-c})$$

DFT Codes

- تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن که از روش DFT برای محاسبه ساختار الکترونی مواد استفاده می کنند، وجود دارد.
- تفاوت اساسی بین کدها و روش های مختلف، عموماً مربوط به **مجموعه پایه‌ای است که توابع موج کوهن-شم بر اساس آن بسط داده می‌شوند**
- همچنین **تقریب‌های به کار** گرفته شده در آنها که معمولاً یک موازنه بین دقت و سرعت در این کدها وجود دارد.
- **مجموعه پایه‌هایی که برای بسط تابع موج کوهن-شم ، بکار می‌روند، دارای سه گروه عمده می‌باشند.**

DFT Codes

PWSCF VASP CASTEP	روش پایه‌های غیرجایگزیده امواج تخت PWPP (Plane Wave - Pseudopotential)
SIESTA TB Gaussian	روش پایه‌های جایگزیده و اوربیتال‌های اتمی LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LAPW LMTO Wien2k	روش هیبریدی و ترکیبی کره‌های اتمی، پایه دوگانه Atomic Sphere Methods

SIESTA Code

۱- بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال‌های جایگزیده‌ی اتمی (LCAO) به عنوان پایه

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \varphi_j^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J c_j^i \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \psi_{j,i} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad \phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

مجموعه اندیس‌های $\{lmn\}$ اوربیتال‌های اتمی در اندیس خلاصه شده‌اند.

۲- تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی و هسته

شبه پتانسیل $V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r})$: در نظر گرفتن پتانسیل هسته به اضافه‌ی پتانسیل الکترون‌های مغزی به عنوان یک پتانسیل موثر برهمکنشی با الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت.

SIESTA Code

- **الکترون‌های مغزی** الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می‌کنند.
- این الکترون‌ها در **پیوندهای شیمیایی مشارکت ندارند** و خواص الکترونی آن‌ها به میزان جزئی از محیط شیمیایی اطراف تاثیر می‌پذیرد. بنابراین فرض می‌شود پتانسیل حاصل از الکترون‌های مغزی مستقل از محیط است.
- در نتیجه می‌توان **الکترون‌های مغزی را از محاسبات حذف نمود** و تنها الکترون‌های ظرفیت را در نظر گرفت.
- تنها اثری که الکترون‌های مغزی دارند، **استتار پتانسیل هسته** می‌باشد. پس می‌توان پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته را با یک پتانسیل موثر جایگزین کرد.

Pseudopotentials in SIESTA

- در SIESTA شبه پتانسیل‌های ترولیر-مارتین Troullier Martins pseudopotentials استفاده می‌شود.
- پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته را با یک پتانسیل موثر برهمکنشی جایگزین نموده که روی الکترون‌های ظرفیت اثر می‌گذارند.

*Thank you
very much for
your attention*

