

## فصل ۳

# نظریه‌ی تابعی چگالی

در فصل ۲ دیدیم که مسئله‌ی تعیین حالت‌های کوانتومی یک سیستم  $N$  الکترونی بسیار پیچیده است؛ زیرا شامل  $3N$  مختصه‌ی کارتزین در تابع موج بس ذره‌ای  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  است. از تقریب الکترون‌های مستقل شروع کردیم و دیدیم، حداقل از لحاظ شهودی، که می‌توان حاصل ضربی از توابع موج تک ذره‌ای  $\phi(\mathbf{r}_i)$  را به جای  $\Psi$  به کار برد و مسئله را ساده‌تر کرد.

در این فصل می‌خواهیم به سه سؤال پردازیم: نخست این که چگونه می‌توان توابع موج تک ذره‌ای  $\phi_i$  را به طور دقیق به تابع موج بس ذره‌ای  $\Psi$  مربوط کرد؟ دوم این که  $\phi_i$  در چه معادله‌ای صدق می‌کند؟ و سوم این که انرژی کل سیستم،  $E$  (در معادله‌ی ۲-۲۸) را چگونه می‌توان تعیین کرد؟ در این فصل خواهیم دید که نظریه‌ی تابعی چگالی ( $DFT$ )، یک چارچوب کلی برای پرداختن به این پرسش‌ها ارائه می‌کند.

## ۳-۱ انرژی کل حالت پایه‌ی سیستم الکترونی

در فصل ۲ دیدیم که انرژی کل،  $E$ ، برای یک سیستم بس الکترونی را می‌توان با استفاده از معادله‌ی  $\Psi$  یا معادل آن،  $\phi_i$ ، به دست آورد. در این جا برای روشن‌تر شدن آن را بازنویسی می‌کنیم:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (۱-۳)$$

در این جا هامیلتونی همان هامیلتونی معادله‌ی ۲-۲۹ است:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (۲-۳)$$

ساختار این هامیلتونی به ماده‌ی خاص مورد نظر بستگی ندارد؛ بنابر این هر گونه تغییری در انرژی  $E$ ، به تغییر در تابع موج  $\Psi$  مربوط می‌شود. در چنین وضعیتی به اصطلاح می‌گوییم که  $E$  یک **تابعی** از  $\Psi$  است. این ویژگی را با نماد  $E = F[\Psi]$  نشان می‌دهیم:

$$E = F[\Psi]$$

### تمرین ۳-۱:

**تابعی** چیست؟ از یک مثال شروع کنیم. تابع  $g(x) = 3x^2$  را در نظر بگیرید. به ازای هر مقدار ورودی  $x$ ، یک خروجی برابر با مقدار تابع  $g(x)$  خواهیم داشت. مثلاً برای  $x = 3$  مقدار تابع  $g = 27$  است (یعنی یک تناظر **عدد**  $\rightarrow$  **عدد** داریم). اما در مورد یک **تابعی**، در ورودی به جای عدد، یک تابع داریم و در خروجی یک عدد: (عدد  $\rightarrow$  تابع).

ما در واقع پیش از این با تابعی آشنا بوده‌ایم: انتگرال معین. برای مثال تابعی  $\mathcal{F}[g] = \int_0^2 g(x) dx$ ، به تابع داده شده‌ی  $g(x)$ ، تابعی  $\mathcal{F}[g]$ ، متناظر با مقدار انتگرال  $g(x)$  در بازه‌ی 0 تا 2 است. برای  $g(x) = 3x^2$ ، مقدار تابعی برابر است با  $\mathcal{F}[g] = 8$ .

با استفاده از یکاهای اتمی هارتری، نشان دهید که **تابعی** انرژی کل یک نوسان‌گر هماهنگ یک بُعدی با فرکانس  $\omega$  عبارت است از

$$E[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 \right) \psi(x) dx$$

این تابعی را به ازای  $\psi = (\omega/\pi)^{1/4} \exp(-\omega x^2/2)$  تعیین کنید.

جان کلام نظریه‌ی تابعی چگالی این است که اگر  $E$  کم‌ترین انرژی سیستم، یعنی انرژی حالت پایه، باشد، آن‌گاه  $E$  یک تابعی از فقط **چگالی الکترونی** است:

$$E = F[n] \quad (۳-۳)$$

این نکته، بسیار مهم و قابل توجه است. توجه کنید که هر حالت کوانتومی، در حالت کلی یک تابعی از تابع موج کلی سیستم،  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  است که خود شامل  $3N$  متغیر می‌شود در حالی که انرژی حالت پایه فقط به  $n(\mathbf{r})$  وابسته است که شامل سه متغیر است. این نکته حاصل کار هوهنبرگ و کوهن (1964) است.

نتیجه‌ی کلیدی نکته‌ی فوق این است که همه‌ی آن چه که برای به دست آوردن انرژی حالت پایه لازم داریم، چگالی الکترون،  $n$ ، است. برای حالت‌های برانگیخته (یعنی تمام حالت‌ها به غیر از حالت کم‌ترین

انرژی)، وضعیت پیچیده‌تر است. برای حالت‌های برانگیخته برای به دست آوردن انرژی، به تابع موج کلی سیستم بس ذره‌ای،  $\Psi$ ، نیاز داریم. به طور خلاصه می‌توان گفت:

$n(\mathbf{r}) \xrightarrow{F} E,$	$E = F[n(\mathbf{r})]$	اگر $E$ انرژی حالت پایه باشد:
$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{F} E,$	$E = F[\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]$	اگر $E$ انرژی حالت برانگیخته باشد:

### ۳-۱-۱ قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن

این سخن که انرژی حالت پایه‌ی یک سیستم بس الکترونی یک تابعی از چگالی الکترونی است، نتیجه‌ی قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن است (Hohenberg-Kohn 1964). از آنجا که اثبات این قضیه ساده و آموزنده است، طرح کلی آن را در این‌جا می‌آوریم. اثبات قضیه مبتنی بر سه فرض زیر است، که بعداً توجیه خواهند شد:

(۱) در حالت پایه، چگالی الکترون‌ها به طور یکتا با پتانسیل هسته،  $V_n$  (معادله‌ی ۳-۲) تعیین می‌شود:

$$n \rightarrow V_n$$

(۲) در هر حالت کوانتومی، پتانسیل خارجی،  $V_n$ ، به طور یکتا تابع موج سیستم بس الکترونی را تعیین می‌کند:  $V_n \rightarrow \Psi$ .

(۳) در هر حالت کوانتومی، انرژی کل،  $E$ ، یک تابعی از تابع موج معادله‌ی ۳-۱ است:  $\Psi \rightarrow E$ .

با ترکیب این پیش فرض‌ها، نتیجه می‌گیریم که در حالت پایه، انرژی کل به طور یکتا با چگالی تعیین می‌شود:  $E \rightarrow \Psi \rightarrow V_n \rightarrow n$ . این نشان می‌دهد که انرژی یک تابعی از چگالی است:  $E = F[n]$ . در سه فرض بالا، سومین آن‌ها نیازی به اثبات ندارد چرا که در واقع بیان معادله‌ی ۳-۱ است. دومین پیش فرض، به سادگی به این معنی است که اگر مکان هسته‌ها (یا اتم‌ها) را تغییر بدهیم، تابع موج دیگری به دست می‌آوریم. این کاملاً بدیهی است و نیازی به اثبات ندارد. نخستین فرض بدیهی نیست. اما با برهان خلف<sup>۱</sup> می‌توان آن را اثبات کرد (Hohenberg-Kohn 1964). با این فرض شروع می‌کنیم که از یک پتانسیل خارجی متفاوت، چگالی الکترونی یکسانی به دست آید. نشان می‌دهیم که با این فرض به تناقض می‌رسیم.

برای ارائه‌ی طرح کلی اثبات، معرفی نمادهای زیر برای انرژی جنبشی و انرژی کولن در معادله‌ی ۳-۲ مفید است.

$$\hat{T} = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad \hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (۳-۴)$$

<sup>۱</sup>reductio ad absurdum

با این نمادگذاری انرژی کل در معادله‌ی ۱-۳ به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$E = \left\langle \Psi \left| \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (۵-۳)$$

با توجه به رابطه‌ی بین چگالی الکترون و تابع موج در معادله‌ی ۱۰-۲، جمله‌ی نخست در رابطه‌ی فوق را می‌توان بر حسب چگالی نوشت. بدین ترتیب رابطه‌ی فوق به شکل زیر در می‌آید:

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (۶-۳)$$

### تمرین ۳-۲:

برای یک سیستم ساده متشکل از دو الکترون، نشان دهید که رابطه‌ی ۶-۳ با توجه به روابط ۱۰-۲ و ۲-۳ معتبر است.

همچنین بررسی کنید که این نتیجه برای وقتی که تابع موج دو الکترونی  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  را با درمیان اسلیتر در معادله‌ی ۲-۲ تقریب می‌زنیم، برقرار است.

حال فرض می‌کنیم که  $\Psi$  تابع موج حالت پایه برای پتانسیل  $V_n$ ، با انرژی  $E$  و چگالی  $n$  باشد. فرض کنید که پتانسیل دیگری،  $V'_n \neq V_n$ ، داشته باشیم که همان چگالی  $n$  را تولید کند. همچنین برای این پتانسیل جدید فرض کنید هامیلتونی، تابع موج و انرژی حالت پایه را به ترتیب  $\hat{H}'$ ،  $\Psi'$  و  $E'$  بنامیم. از آنجا که  $\Psi$  تابع موج حالت پایه برای پتانسیل  $V'_n$  نیست، می‌توان نوشت:

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle > E' \quad (۷-۳)$$

مقدار چشمداشتی در سمت چپ را می‌توان بر حسب سهم‌های انرژی جنبشی، دافعه‌ی کولنی و پتانسیل خارجی، مشابه رابطه‌ی ۶-۳، به شکل زیر نوشت:

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) > E' \quad (۸-۳)$$

با ترکیب معادلات ۶-۳ و ۸-۳ رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E - E' > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V'_n(\mathbf{r})]$$

توجه کنید که ما هیچ فرض خاصی در مورد پتانسیل خارجی نکردیم. بنابر این بحث فوق را می‌توانیم در معادله‌ی ۷-۳ از  $V_n$  به جای  $V'_n$  شروع کنیم. در این صورت به رابطه‌ی زیر می‌رسیم:

$$E' - E > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})]$$

با جمع دو رابطه‌ی اخیر، به عبارت  $0 > 0$  می‌رسیم! که به روشنی تناقض آمیز است. بنابر این فرض این که دو پتانسیل مختلف،  $V_n \neq V'_n$ ، منجر به یک چگالی،  $n$ ، شود، دُرُست نیست. بدین ترتیب نخستین بخش قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن اثبات می‌شود.

لازم است یادآوری کنیم که این اثبات ساده بر این واقعیت مبتنی بود که انرژی حالت پایه، کم‌ترین انرژی ممکن سیستم است و همه‌ی حالت‌های دیگر انرژی‌شان بیشتر است. این اثبات ساده برای یک حالت تبهگن برقرار نیست.

### ۲-۳ معادلات کوهن-شم

قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن بیان می‌کند که انرژی کل یک سیستم بس‌الکترونی، در حالت پایه، یک تابعی از چگالی الکترون‌هاست. البته این قضیه چیزی در باره‌ی چگونگی ساختن چنین تابعی‌ای به ما نمی‌گوید. شکل دقیق این تابعی، معلوم نیست اما از زمان کار اولیه‌ی هوهنبرگ و کوهن، تعدادی تقریب‌های مهم ارائه شده است.

با مقایسه‌ی معادلات ۳-۳ و ۶-۳، قاعدتاً می‌توانیم این تابعی را به شکل زیر بازنویسی کنیم:

$$F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (9-3)$$

در این جا می‌بینیم که جمله‌ی نخست بستگی صریح به چگالی  $n$  دارد. اما دو جمله‌ی دیگر (انرژی جنبشی و انرژی کولنی) فقط به طور ضمنی به چگالی وابسته‌اند. ایده‌ی کوهن و شم (1965) این بود که این جملات ضمنی را به دو بخش تقسیم کنیم یکی انرژی جنبشی و کولنی مربوط به الکترون‌های مستقل در معادله‌ی ۲-۴۸ و دیگری یک جمله‌ی اضافی تقسیم کنیم:

$$E = F[n]$$

$$= \underbrace{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r})}_{\text{پتانسیل خارجی}} - \underbrace{\sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r})}_{\text{انرژی جنبشی}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{انرژی هارتزی}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{انرژی تبادل همبستگی}} \quad (10-3)$$

جمله‌ی اضافی،  $E_{xc}$ ، در واقع شامل هر چیزی است که از قلم افتاده است. این جمله را انرژی تبدالی-همبستگی می‌نامیم. معادله‌ی ۳-۱۰ خیلی ساده، تابعی نامعلوم  $F$  را به یک بخش معلوم، بر گرفته از تقریب الکترون‌های مستقل و یک بخش نامعلوم به نام انرژی تبدالی-همبستگی تقسیم کرده است. در حقیقت استراتژی ما این است که همه‌ی آنچه که برای مان نامعلوم است در یک بخش قرار بدهیم و امیدوار باشیم

که آن بخش نامعلوم خیلی بزرگ نباشد. بدین ترتیب اگر ما تابعی انرژی تبادل-همبستگی،  $E_{xc}[n]$ ، را بشناسیم، آن‌گاه می‌توانیم انرژی کل سیستم را در حالت پایه،  $E = F[n]$ ، بر حسب چگالی بنویسیم. پرسشی که باقی می‌ماند این است که چگونه چگالی الکترون را به طور دقیق حساب کنیم.

چگالی حالت پایه،  $n_0$ ، دقیقاً تابعی است که انرژی کل  $E = F[n]$  را کمینه می‌کند. این ویژگی «اصل وردشی هوهنبرگ-کوهن» نامیده می‌شود (Hohenberg and Kohn, 1964) که آن را به شکل زیر بیان می‌کنیم:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \quad (11-3)$$

این اصل مشابه اصل وردشی‌ای است که ما را در فصل ۲، به نوشتن معادله‌ی هارتری-فوک، هدایت کرد. در مورد معادله‌ی هارتری فوک، صفر بودن مشتق تابعی، منجر به معادله‌ای برای توابع موج،  $\phi_i(\mathbf{r})$  می‌شود و با استفاده از آن، چگالی، طبق معادله‌ی ۲-۴۴، به دست می‌آید. در واقع اگر باید این توابع موج متعامد یک‌ه باشند (یعنی در معادله‌ی ۲-۴۴ صدق کنند)، در این صورت اصل وردشی هوهنبرگ-کوهن به معادله‌ی زیر منجر می‌شود:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (12-3)$$

که در آن پتانسیل خارجی هسته،  $V_n$ ، پتانسیل هارتری،  $V_H$  و انرژی جنبشی،  $-\nabla^2/2$ ، مشابه همین کمیت‌ها در معادله‌ی ۲-۴۸ هستند. جمله‌ی اضافی، که پتانسیل تبادل-همبستگی نامیده می‌شود،  $V_{xc}$ ، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} \quad (13-3)$$

در پیوست B مراحل به دست آوردن معادله‌ی ۱۲-۳ از معادله‌ی ۱۱-۳ شرح داده شده است. مجموعه معادلات ۱۲-۳ که به معادلات کوهن-شم معروف‌اند، مبنای نظریه‌ی کوهن-شم را تشکیل می‌دهند (Kohn and Sham, 1965). همان‌طور که در ادامه‌ی مطالب این کتاب خواهیم دید، این مجموعه معادلات ابزاری بسیار قوی برای محاسبه‌ی خواص مواد با شروع از اصول اولیه‌ی مکانیک کوانتومی در اختیار ما قرار می‌دهد.

در این‌جا بد نیست بخشی از سخنان کوهن را در هنگام اخذ جایزه‌ی نوبل (Kohn, 1999) بیان کنیم: «نظریه‌ی کوهن-شم را می‌توان بهسازی از نظریه‌ی هارتری است. همه‌ی اثرات بس‌ذره‌ای با  $V_{xc}$  و  $E_{xc}$  دقیق، اساساً به حساب می‌آیند. واضح است که این موضوع، تابعی  $E_{xc}$  را در معرض توجه قرار می‌دهد. در عمل مفید بودن نظریه‌ی تابعی چگالی حالت پایه، کاملاً به این بستگی دارد که آیا می‌توانیم تقریب‌هایی برای تابعی  $E_{xc}$  بیابیم که هم ساده و هم به اندازه‌ی کافی دقیق باشد.»

به بیان دیگر، می‌دانیم که یک تابعی  $E_{xc}[n]$  باید باشد که به طور دقیق انرژی حالت پایه و چگالی به کار رفته در معادلات ۳-۱۲ و ۳-۱۳ را تعیین می‌کند؛ ولی ما نمی‌دانیم که این تابع چیست. بنابر این مسئله این است که چه تقریب‌های مفیدی برای محاسبه‌ی  $E_{xc}$  طراحی کنیم.

### ۳-۳ تقریب چگالی موضعی

از آغاز مطرح شدن نظریه‌ی کوهن-شم، تلاش‌های زیادی برای معرفی تابعی‌های دقیق  $E_{xc}[n]$  به منظور حل معادلات کوهن-شم، صورت گرفته است. در نتیجه‌ی این تلاش‌ها، امروز ما چندین تابعی تقریبی را در اختیار داریم. در این‌جا ما ساده‌ترین این تقریب‌ها را که به تقریب چگالی موضعی (Seperley and Alder, 1980; Perdew and Zunger, 1981) معروف است، معرفی می‌کنیم. برای معرفی چنین تابعی‌ای، مناسب‌تر است که انرژی تبادل-همبستگی را برای یک سیستم بسیار ساده، «گاز الکترونی همگن»، را بررسی کنیم. این سیستم مشابه «گاز الکترونی آزاد» است که در دوره‌ی درسی فیزیک حالت جامد بررسی می‌شود (Kittel, 1976). در مورد گاز الکترونی آزاد، الکترون‌ها را محبوس درون جعبه‌ای در نظر می‌گیریم و هسته‌ها را ثابت می‌گیریم. البته بخش پیچیده‌تر این مدل نسبت به گاز الکترون آزاد این است که در این‌جا دافعه‌ی کولنی بین الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود. برای گاز الکترونی همگن، می‌توانیم انرژی تبادل را دقیق حساب کنیم و انرژی همبستگی را نیز می‌توانیم با استفاده از روش‌های عددی تعیین کنیم. در بخش بعدی به این دو مطلب می‌پردازیم.

#### ۱-۳-۳ انرژی‌های تبادل و همبستگی گاز الکترونی

گاز الکترون آزاد ساده‌ترین مدل برای مسئله‌ی الکترون‌ها در جامد است. در این مدل فرض می‌کنیم که الکترون‌ها با هم برهم‌کنش ندارند، پتانسیل هسته‌ها ثابت است (که می‌توانیم آن را صفر اختیار کنیم) و این که  $N$  الکترون درون جعبه‌ای بزرگ به حجم  $V$  محبوس‌اند. با این فرض‌ها ویژه‌حالت‌ها و ویژه‌مقادیر، بر حسب یکاهای اتمی هارتری، برابرند با (Kittel, 1976)

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{k}|^2}{2} \quad (۱۴-۳)$$

این پاسخ‌ها نشان دهنده‌ی امواجی با بردار موج  $\mathbf{k}$  هستند (بخش ۹-۲ را ببینید). ویژه‌مقدار بالاترین تراز اشغال شده، انرژی فرمی،  $\epsilon_F$ ، است که متناظر با حالتی با بردار موج فرمی،  $k_F$ ، است. بنابر این  $\epsilon_F = k_F^2/2$ . زیبایی مدل گاز الکترونی آزاد این است که همه‌ی ویژگی‌های فیزیکی آن به یک پارامتر بستگی دارند که همانا چگالی الکترون،  $n = N/V$ ، است. برای مثال، بردار موج فرمی با چگالی طبق معادله‌ی زیر رابطه

دارد:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (۱۵-۳)$$

و همان طور که در تمرین (۳-۳) نشان داده شده، انرژی تبادل‌ی گاز الکترونی،  $E_x$ ، را می‌توان طبق معادله‌ی زیر، از چگالی الکترون به دست آورد. (رابطه بر حسب یکاهای اتمی هارتری نوشته شده):

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V \quad (۱۶-۳)$$

این نتیجه‌ی ساده، بسیار مهم است چرا که پایه‌های تقریب چگالی موضعی را برای نظریه‌ی تابعی چگالی تشکیل می‌دهد (Dirac, 1930; Slater, 1951).

### تمرین ۳-۳

می‌خواهیم انرژی تبادل‌ی را برای یک گاز الکترونی همگن تعیین کنیم. در مورد گاز الکترونی که گشتاور مغناطیسی خالص آن صفر است، انرژی تبادل‌ی را می‌توان به شکل زیر حساب کرد (Fetter and Walecka):

$$E_x = -\frac{1}{2} 2 \sum_{i,j} \int_V dr \int_V dr' \frac{\phi_i^*(dr) \pi_i(dr') \phi_j^*(dr') \phi_j(dr)}{|r - r'|} \quad (۱۷-۳)$$

که در آن شاخص‌های  $i$  و  $j$  همه‌ی حالت‌های الکترونی اشغال شده را در بر می‌گیرند و انتگرال‌ها روی حجم جعبه،  $V$ ، صورت می‌گیرد. ضرب  $1/2$  برای این ظاهر شده است که از جمع دوباره‌ی زوج‌های  $(i, j)$  و  $(j, i)$ ، پرهیز شود. ضرب  $2$  نیز به این دلیل ظاهر شده که وقتی گشتاور مغناطیسی خالص صفر است، یعنی هر حالت با دو الکترون اشغال شده است، یکی با اسپین بالا و دیگری با اسپین پایین (فصل ۱۱ و معادله‌ی ۱۷-۳، متناظر با تعمیم به سیستم بس الکترونی آخرین جمله در معادله‌ی A.5 در پیوست A را ببینید). از آنجا که در معادله‌ی ۱۴-۳ یک طیف پیوسته از ویژه مقادیر داریم، می‌توانیم جمع روی حالت‌های اشغال شده را با انتگرال روی ویژه بردارها جای‌گزین کنیم:

$$\sum \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|k| \leq K_F} dk$$

با استفاده از این جای‌گزینی و نیز ویژه توابع معادله‌ی ۱۴-۳ برای  $\phi_i(r)$  در معادله‌ی ۱۷-۳،

نشان دهید:

$$E_x = -\frac{1}{(2\pi)^6} \int_{|k| \leq K_F} dk \int_{|k'| \leq K_F} dk' \int_V dr \int_V dr' \frac{e^{-i(k-k') \cdot (r-r')}}{|r - r'|} \quad (۱۸-۳)$$



□ این انتگرال به نظر پیچیده می‌آید. اما با یک تغییر متغیر مناسب، می‌بینیم که پیچیده نیست. نخست توجه می‌کنیم که در معادله‌ی ۳-۱۸ فقط مکان نسبی دو الکترون ظاهر شده است. دوم این که با مقیاس‌بندی ویژه بردارها نسبت به  $k_F$  و مکان‌ها نسبت به  $k_F^{-1}$ ، متغیرها را بدون بُعد کنیم. بدین ترتیب:

$$\mathbf{u} = k_F(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \mathbf{q} = \frac{\mathbf{k}}{k_F}, \quad \mathbf{q}' = \frac{\mathbf{k}'}{k_F}$$

و تغییر در عناصر حجم انتگرال‌ها به شکل زیر خواهد بود:

$$d\mathbf{r}' = \frac{d\mathbf{u}}{k_F^3}, \quad d\mathbf{k} = k_F^3 d\mathbf{q}, \quad d\mathbf{k}' = k_F^3 d\mathbf{q}'$$

📌 استفاده از این متغیرهای جدید و این که  $\int_V d\mathbf{r} = V$ ، نشان دهید که عبارت فوق برای انرژی تبادل در معادله‌ی ۳-۱۸ به شکل زیر در می‌آید:

$$E_x = -\frac{C}{(2\pi)^6} k_F^4 V \quad (3-19)$$

که در آن  $C$  یک ثابت بدون بُعد است و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\int_{|\mathbf{q}'| \leq 1} d\mathbf{q}' \int_{|\mathbf{q}| \leq 1} d\mathbf{q} \frac{e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}' \cdot \mathbf{u})}}{|\mathbf{u}|}$$

□ در محاسبه‌ی این ثابت، آخرین انتگرال در سمت راست، برای حالتی که حجم به سمت بی‌نهایت میل می‌کند،  $V \rightarrow \infty$ ، حساب شده است. ثابت  $C$  را می‌توان به طور صریح ارزیابی ارزیابی کرد. مقدار آن برابر است با  $16\pi^3$  (Fetter and Walecka, 2003).

📌 با ترکیب معادلات ۳-۱۹ و ۳-۱۵، نشان دهید که انرژی تبادل گاز الکترونی، طبق معادله‌ی ۳-۱۶ به دست می‌آید.

□ توجه کنید که نیازی به محاسبه‌ی صریح انتگرال نداشتیم و توانستیم با استفاده مقیاس‌بندی بدون بُعد کمیت‌ها، به نتیجه‌ی کلیدی ۳-۱۹ برسیم.

بر خلاف انرژی تبادل، برای انرژی همبستگی گاز الکترونی، عبارت تحلیلی ساده‌ای مانند معادله‌ی ۳-۱۶ نداریم. اما محاسبه‌ی انرژی همبستگی برای این مدل ساده، با حل مستقیم معادله‌ی بس ذره‌ای شرودینگر به استفاده از روش‌های عددی کاتوره‌ای<sup>۲</sup>، امکان‌پذیر است (Ceperley and Alder, 1980). انرژی همبستگی گاز الکترونی، را می‌توان با کم کردن سهم‌های انرژی جنبشی، انرژی هارتری و انرژی تبادل از انرژی کل به دست آمده از روش سپرلی و آلدِر، تعیین کرد. پردو و زانگر (Perdew and Zunger 1981) داده‌های

<sup>2</sup>stochastic numerical methods

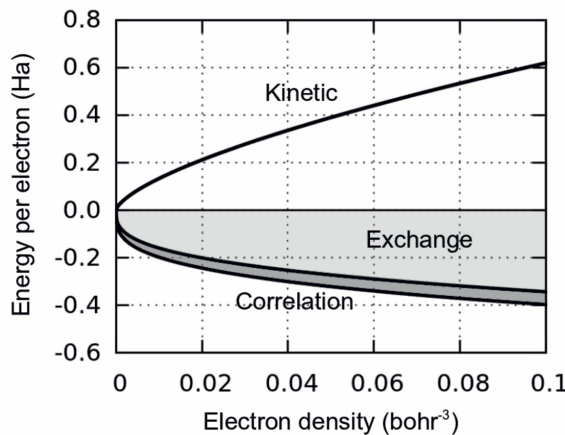
محاسبه شده توسط سپرلی و آلدِر را پارامتری کردند. نتایج را برای انرژی همبستگی، به شکل زیر می‌توان نوشت (در حالتی که گشتاور مغناطیسی کل صفر است):

$$E_c = nV \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002r_s \ln r_s - 0.116r_s & r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (۲۰-۳)$$

در رابطه‌ی فوق برای سادگی در نمادگذاری، شعاع ویگنر-سایتس،  $r - S$  را وارد کرده‌ایم. این کمیت، به عنوان شعاع کره‌ای است که به طور متوسط هر الکترون اشغال می‌کند:

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}$$

بیان جزئیات این که چرا شکل تابعی ارائه شده در معادله‌ی ۳-۲۰، برای پارامتری کردن داده‌های سپرلی و آلدِر (۱۹۸۰) مناسب هستند، از سطح این کتاب خارج است. در این جا ما فقط به این نکته می‌پردازیم که این شکل‌های تابعی، از حل دقیق بسط مجانبی تابع انرژی برای حدهای  $r_s \rightarrow 0$  و  $r_s \rightarrow \infty$  به دست آمده‌اند. شکل ۳-۱ انرژی‌های تبدلی و همبستگی را برای گاز الکترونی همگن با چگالی از مرتبه‌ی چگالی نیم‌رساناها، نشان می‌دهد. توجه می‌کنیم که انرژی همبستگی، در محدوده‌ی چگالی نشان داده شده در شکل ۳-۱، به اندازه‌ی یک مرتبه‌ی بزرگی، از انرژی تبدلی، کوچک‌تر است. اگر  $E_x + E_c$  را با انرژی جنبشی کل گاز الکترونی مقایسه کنیم، می‌بینیم که از مرتبه‌ی انرژی جنبشی هستند و نمی‌توانیم از آن‌ها چشم‌پوشی.

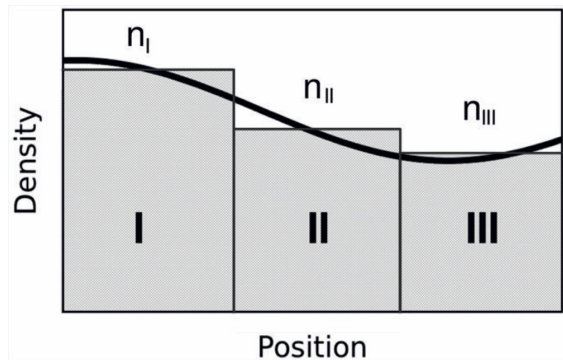


شکل (۳-۱) انرژی‌های تبدلی و همبستگی به ازای هر الکترون،  $E_c/N$  و  $E_x/N$ . در گاز الکترونی همگن بر حسب چگالی الکترونی. قسمت بالای خط افقی، تقریباً متناظر با چگالی در میانه‌ی پیوند  $Si - Si$ ، در بلور سیلیکون در ساختار شبکه‌ی الماسی است (Cohen, 2000). انرژی تبدلی (خاکستری روشن) متناظر با معادله‌ی ۳-۱۶، و انرژی همبستگی (خاکستری تیره) بر اساس معادله‌ی ۳-۲۰ است. برای مقایسه، انرژی جنبشی گاز الکترون آزاد در غیاب دافع‌ی کولنی، نشان داده شده است.

### ۳-۳-۲ گاز الکترونی به عنوان تقریب موضعی برای یک ماده‌ی حقیقی

در بخش ۲-۳ دیدیم که بخش کلیدی برای استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی، تابعی انرژی تبادلی و همبستگی،  $E_{xc}[n]$ ، (معادله‌ی ۱۳-۳) است و دیدیم که این تابعی هنوز نامعلوم است. در بخش ۱-۳-۳ انرژی تبادلی را برای ساده‌ترین مدل الکترون‌های برهم‌کنشی، یعنی گاز الکترونی همگن، حساب کردیم و در مورد پارامتری کردن عددی انرژی همبستگی بحث کردیم (معادلات ۱۶-۳ و ۲۰-۳). در این بخش می‌خواهیم از نتایج به دست آمده برای گاز الکترونی استفاده کنیم و یک تقریب کاربردی برای بررسی الکترون‌ها در مواد واقعی به دست آوریم.

هرچند چگالی الکترون‌ها در مواد شبیه گاز الکترونی همگن نیست، اما می‌توانیم از این مدل ساده برای توصیف انرژی تبادلی و همبستگی، در ناحیه‌ای که تغییرات چگالی به آرامی صورت می‌گیرد، استفاده کنیم. این مفهوم در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) نمایش شماتیکی از چگالی الکترون،  $n(r)$ ، در یک جامد یا مولکول در یک راستای داده شده (خط ضخیم). در این حالت، می‌توانیم سیستم را به سه ناحیه‌ی I، II و III تقسیم کنیم. برای هر یک از این نواحی، با استفاده از معادلات ۱۶-۳ و ۲۰-۳، با در نظر گرفتن چگالی‌های  $n_I$ ،  $n_{II}$  و  $n_{III}$  برای این سه ناحیه (نواحی پله‌ای)، تقریبی برای  $E_{xc}$ ، می‌نویسیم. در غیاب تقریب‌های بهتر، انرژی‌های تبادلی و همبستگی کل سیستم را می‌توان با جمع سهم‌های هر یک از نواحی فوق، به دست آورد. این ایده نکته‌ی اصلی در تقریب چگالی موضعی در نظریه‌ی تابعی چگالی است.

با کاهش پهنای نواحی مستطیلی، در شکل ۲-۳، به عناصر حجمی بسیار کوچک، این نواحی به عنصر حجم  $dr$ ، با گاز الکترونی همگن که دارای چگالی موضعی  $n(r)$  در نقطه‌ی  $r$  است، تبدیل می‌شوند. در شباهت با شماتیک نشان داده شده در شکل ۲-۳ هر عنصر حجم  $dr$ ، شامل انرژی تبادلی و همبستگی به شکل زیر است:

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{HEG}[n(r)]}{V} dr \quad (۲۱-۳)$$

که در آن  $HEG$ ، مخفف گاز الکترون همگن<sup>۳</sup>، و  $E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]$  با جمع انرژی تبادل و همبستگی معادلات ۱۶-۳ و ۲۰-۳ برای چگالی  $n(\mathbf{r})$  در نقطه‌ی  $\mathbf{r}$  محاسبه شده است. انرژی تبادل و همبستگی کل سیستم را می‌توان با جمع سهم‌های هر یک از این عناصر حجم به دست آورد:

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}$$

برای مثال با استفاده از معادله‌ی ۱۶-۳ می‌توان انرژی تبادل کل سیستم را به شکل زیر نوشت:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_V n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۲۲-۳)$$

توصیف متناظر برای انرژی همبستگی بر اساس معادله‌ی ۲۰-۳ اندکی پیچیده‌تر است اما ایده‌ی اصلی همان است. تقریبی را که در معادله‌ی ۲۱-۳ تعریف شده است، به تقریب چگالی موضعی (با علامت اختصاری  $LDA$ ) معروف است. ایده‌ی استفاده از چگالی الکترونی موضعی، به منظور نگاهت یک سیستم واقعی به مدل گاز الکترونی همگن، سابقه‌ی طولانی دارد و در واقع بسیار قدیمی‌تر از خود نظریه‌ی تابعی چگالی است (Thomas, 1927; Fermi, 1928; Dirac, 1930; Slater, 1951).

### ۳-۳-۳ پتانسیل تبادل و همبستگی

حال که با تقریب  $LDA$ ، در معادله‌ی ۲۱-۳، تخمینی برای انرژی تبادل و همبستگی در دست داریم، می‌توانیم جزئیات نهایی لازم برای حل معادله‌ی کوهن-شم، یعنی پتانسیل تبادل و همبستگی را به دست آوریم. در واقع با داشتن انرژی تبادل و همبستگی  $E_{xc}[n]$  با تقریب  $LDA$ ، در معادله‌ی ۲۱-۳، می‌توانیم  $V_{xc}$  را با مشتق‌گیری از این تابعی، طبق معادله‌ی ۱۳-۳، محاسبه کنیم. همان طور که در تمرین (۳-۴) می‌بینیم، نتیجه‌ی این مشتق‌گیری از تابعی، برای برهم‌کنش تبادل رابطه‌ی بسیار ساده‌ی زیر است.

$$V_x(\mathbf{r}) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\mathbf{r}). \quad (۲۳-۳)$$

این عبارت، بسیار جالب توجه است، زیرا طبق این عبارت، برای به دست آوردن پتانسیل تبادل در نقطه‌ی  $\mathbf{r}$ ، تنها کافی است چگالی را در آن نقطه،  $n(\mathbf{r})$ ، بدانیم. در مورد پتانسیل همبستگی، عبارت متناظر اندکی پیچیده‌تر است اما در این مورد نیز فقط چگالی موضعی مورد نیاز است. یعنی پتانسیل همبستگی در هر نقطه با چگالی در آن نقطه تعیین می‌شود.

<sup>3</sup>(Homogeneous Electron Gas)

تمرین ۳-۴ برای دست آوردن معادلات کوهن-شم، تعریف مشتق تابعی<sup>۴</sup> (Parr and Yang, 1989) مفید است. برای یک تابعی داده شده  $F$ ، از تابع  $g(r)$ ، یک تابع اختیاری  $h(r)$  و یک عدد حقیقی  $\epsilon$ ، مشتق تابعی  $F$  نسبت به  $g$ ، (با نماد  $\delta F/\delta g$ )، تابعی است که در رابطه‌ی زیر صدق می‌کند:

$$\int dr h(r) \frac{\delta F}{\delta g}(r) = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[g(r) + \epsilon h(r)] \right|_{\epsilon=0} \quad (۲۴-۳)$$

برای مثال، تابعی زیر را در نظر بگیرید:

$$I[g] = \int dr g^2(r)$$

با به کارگیری تعریف ۲۴-۳ رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\int dr h(r) \frac{\delta I}{\delta g}(r) = \left. \frac{d}{d\epsilon} \int dr [g(r) + \epsilon h(r)]^2 \right|_{\epsilon=0} = \int dr 2h(r)g(r)$$

در نتیجه:

$$\frac{\delta I}{\delta g} = 2g(r)$$

با توجه به انرژی تبادل در تقریب (LDA)، در معادله‌ی ۲۲-۳:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int_V n^{4/3}(r) dr$$

پتانسیل تبادل،  $V_x$ ، را (معادله‌ی ۲۳-۳) با کمک مشتق تابعی (معادله‌ی ۱۳-۳)، تعیین کنید.

تمرین ۳-۵ از تقریب چگالی الکترونی برای حالت پایه‌ی اتم هلیوم (که در تمرین ۶-۲ به دست آمد) نشان دهید که پتانسیل تبادل در تقریب چگالی موضعی (LDA)، برای هلیوم، بر حسب یکاهای اتمی هارتری برابر است با

$$V_x(r) = -1.36 \exp(-1.07r). \quad (۲۵-۳)$$

با استفاده از یک چگالی مشابه، و با یادآوری این نکته که برای هلیوم  $V_X = -V_H/2$  (تمرین ۶-۲ را ببینید)، نشان دهید پتانسیل تبادل هلیوم در تقریب هارتری-فوک برابر است با

$$V_X(r) = -\frac{1}{r} [1 - (1 + 1.6r) \exp(-3.2r)]. \quad (۲۶-۳)$$

<sup>4</sup>functional derivative

پتانسیل تبادلگی را برای تقریب  $LDA$  و تقریب هارتری-فوک رسم کنید. تفاوت کیفی نمودارها را مشخص و در باره‌ی آن بحث کنید.

□ به طور کلی می‌توان گفت که برای سیستم‌های محدود مانند مولکول‌ها یا خوشه‌ها، پتانسیل تبادلگی که با تقریب  $LDA$ ، به دست می‌آید، بسیار کوتاه‌برد است. این یک نقطه ضعف تقریب  $LDA$  است. این تقریب در پیش‌بینی پایداری اتم‌ها یا مولکول‌های که بار منفی دارند موفق نیست. این به ویژه در مطالعه‌ی اتمی فرآیندهای بیولوژیکی بسیار حائز اهمیت است (Burke, 2012).

در بیشتر محاسبات اصول اولیه‌ی جدید در مطالعه‌ی مواد، از تقریب  $LDA$  یا برخی تابعی‌های تبادلگی و همبستگی اندکی پیچیده‌تر، که شیب چگالی الکترون را نیز به حساب می‌آورند، استفاده می‌کنند (Langreth and Mehl, 1983; Becke, 1988; Perdew et al., 1992; Perdew et al., 1996).

توسعه‌ی تابعی‌های تبادلگی و همبستگی مفید، خود یک حوزه‌ی پژوهشی مجزاست که از حوصله‌ی این بحث مقدماتی خارج است. خواننده‌ی علاقه‌مند می‌تواند برای مرور این بحث، به مرجع (Burke, 2012) مراجعه کند.

### ۳-۴ محاسبات خودسازگار

در بخش‌های ۱-۳ و ۲-۳ و ۳-۳، مفاهیم پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و معادلات کوهن-شم را بیان کردیم و گفتیم که این نظریه می‌تواند برای محاسبه‌ی انرژی،  $E$ ، و چگالی الکترونی مواد،  $n(r)$ ، در حالت پایه، به کار رود. پرسشی که باقی می‌ماند این است که: چگونه معادلات کوهن-شم را حل کنیم و وقتی که پاسخ معادلات کوهن-شم را به دست آوردیم، چگونه انرژی کل را حساب کنیم؟ برای پاسخ به پرسش نخست، بد نیست معادلات کوهن-شم (معادلات ۳-۱۲) و هر یک از جملات آن را بازنویسی کنیم

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r})\right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (۲۷-۳)$$

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (۲۸-۳)$$

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \quad (۲۹-۳)$$

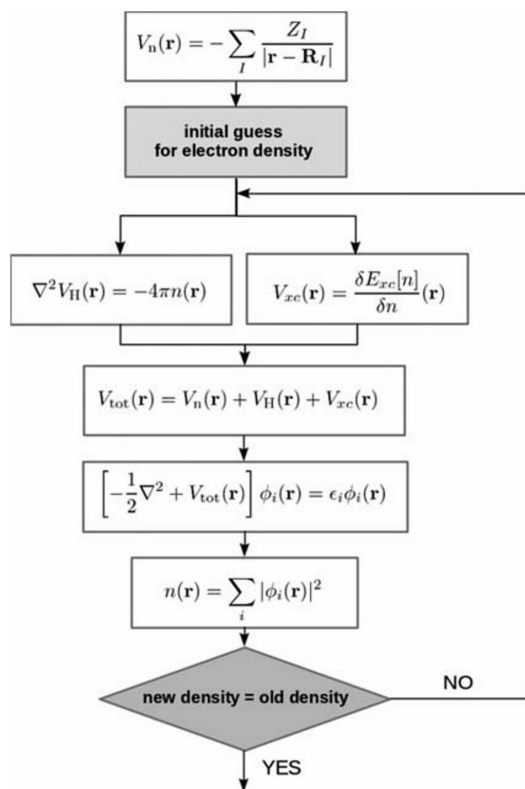
$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (۳۰-۳)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}(\mathbf{r}) \quad (۳۱-۳)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi(\mathbf{r})|^2 \quad (۳۲-۳)$$

پتانسیل‌های هسته و هارتری،  $V_H$  و  $V_n$ ، در معادله‌ی ۲۸-۳، به ترتیب، از معادلات ۲۷-۲ و ۴۶-۲ به دست می‌آیند. پتانسیل تبادلی و همبستگی معادله‌ی ۳۱-۳ نیز در بخش ۲-۳ به روشنی بحث شد. در این‌جا می‌بینیم که با معادله‌ی استاندارد تک‌ذره‌ای شرودینگر سر و کار داریم که می‌توانیم آن را به عنوان یک مسئله‌ی استاندارد ویژه‌مقداری حل کنیم. البته، برای تعیین ویژه‌توابع  $\phi_i(\mathbf{r})$  و ویژه‌مقادیر  $\epsilon_i$ ، ابتدا باید پتانسیل کل  $V_{tot} = V_n + V_H + V_{xc}$  را بدانیم. پیچیدگی مسئله در این‌جا این است که  $V_{xc}$  و  $V_H$  به چگالی  $n$  بستگی دارند و چگالی نیز به ویژه‌توابع نامعلوم  $\phi_i$  معادله‌ی ۳۲-۳ وابسته است. به بیان دیگر، هر پاسخ  $\phi_i$  به همه‌ی پاسخ‌های دیگر توصیف‌کننده‌ی حالت‌های الکترونی اشغال شده،  $\phi_j$ ، صریحاً وابسته است. این حقیقت که همه‌ی پاسخ‌ها  $\phi_i$ ، در معادلات ۲۷-۳ تا ۳۲-۳، با هم پیوند خورده‌اند، بر این امر دلالت می‌کند که این معادلات باید «خودسازگار» حل شوند. همان‌طور که در بخش ۷-۲ گفتیم، «خودسازگاری» بدین معنی است که اگر ما یک پاسخ  $\phi_i$  را برای محاسبه‌ی چگالی در معادله‌ی ۳۲-۳ قرار بدهیم، پتانسیل متناظر آن  $V_{tot}$  را با استفاده از معادله‌ی ۲۸-۳ تعیین می‌کنیم. حال با حل معادله‌ی شرودینگر (۲۷-۳)، پاسخی شبیه به تابع  $\phi_i$ ، (همان تابعی که شروع کردیم)، به دست خواهیم آورد. فرآیند حل معادلت کوهن-شم (معادلات ۲۷-۳ تا ۳۲-۳) بدین شکل است: از مختصات هسته شروع می‌کنیم، به گونه‌ی که طبق معادله‌ی ۲۹-۳ پتانسیل هسته،  $V_n$  را محاسبه می‌کنیم. چنین داده‌هایی از مبحث بلور شناسی قابل دسترسی است (در فصل ۴ بحث خواهیم کرد که اگر مختصات اتمی در دسترس نباشند، چگونه آن‌ها را به دست می‌آوریم). در واقع ما  $V_n$  را به عنوان تقریبی برای  $V_{tot}$  در نظر می‌گیریم و تلاش می‌کنیم که معادله‌ی ۲۷-۳ را حل کنیم. البته این تقریب بسیار بدی است. بهتر است ابتدا به منظور تعیین یک تقریب اولیه‌ی برای پتانسیل‌های هارتری و تبادلی و همبستگی، یک تابع چگالی  $n(\mathbf{r})$  ممکن «حدس» بزنیم. یک تقریب ساده ولی بسیار مفید این است که حدس اولیه برای چگالی را مجموع چگالی‌های مربوط به اتم‌های مجزای ماده‌ی مورد مطالعه در نظر بگیریم. با استفاده از این چگالی، می‌توانیم اولین تخمین را

برای پتانسیل‌های هارتری و تبدلی و همبستگی،  $V_H + V_{xc}$ ، ارزیابی کنیم و پتانسیل کل،  $V_{tot}$ ، را برای معادله‌ی ۳-۲۷ تعیین کنیم. در این مرحله، به حل عددی معادلات کوهن-شم می‌پردازیم. این کار را به عنوان مثال می‌توانیم با گسسته‌سازی فضا به مجموعه‌ی نقاط و نوشتن عملگر لاپلاس با استفاده از فرمول‌های تفاضل محدود، انجام بدهیم. در پیوست C، روش مرسوم برای حل معادله‌ی ۳-۲۷ را شرح داده‌ایم. با حل معادلات کوهن-شم، توابع موج جدیدی،  $\phi_i$ ، به دست می‌آوریم که می‌توانند برای تقریب بهتر تابع چگالی،  $n$ ، و در نتیجه تقریب بهتر پتانسیل کل،  $V_{tot}$ ، به کار روند. این فرآیند تا وقتی که تابع چگالی جدید با آخرین تابع چگالی مرحله‌ی قبل از آن (با دقت مورد نظر) منطبق شود، ادامه می‌یابد. در این لحظه، می‌گوییم «به حالت خودسازگار رسیده‌ایم.» این رهیافت در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل (۳-۳) فلوجارت حل خودسازگار معادلات کوهن-شم (۳-۲۷ تا ۳-۳۲). علامت مساوی در لوزی شرط، بدین معنی است که تفاوت چگالی الکترون در این مرحله تکرار، و چگالی مربوط به مرحله قبل، کمتر از دقت مورد نظر ماست. اگر چه مقایسه‌ی چگالی‌ها، برای بررسی خودسازگار بودن، کاملاً منطقی است، اما در عمل معمولاً مناسب‌تر است که انرژی کل را با استفاده از معادله‌ی ۳-۱۰ محاسبه و در دو مرحله متوالی مقایسه کنیم.



همین که چگالی الکترون‌ها در حالت پایه،  $n(r)$ ، به دست آید، می‌توانیم انرژی کل سیستم را تعیین کنیم. در فصل بعد نشان خواهیم داد که چگونه با استفاده از انرژی حالت پایه، خواص مختلف ماده را محاسبه می‌کنیم.

### ۵-۳ محدودیت‌های نظریه‌ی تابعی چگالی

الگوریتم‌های عددی مختلفی برای حل معادلات کوهن-شم، در بسته‌های نرم‌افزاری متعددی به کار گرفته شده‌اند. بسیاری از این بسته‌های نرم‌افزاری به رایگان در دسترس‌اند. این نرم‌افزارها، امکان محاسبات مربوط به مولکول‌ها و بلورهای با یاخته‌ی کوچک را، برای همگان حتی بر روی کامپیوترهای شخصی فراهم کرده‌اند. اگر چه بسیاری از این بسته‌های نرم‌افزاری برای استفاده بر روی کامپیوترهای موازی بزرگ، از کلاسترهای تحقیقاتی کوچک گرفته (از مرتبه ۱۰۰ پردازنده)، تا سامانه‌های کامپیوتری با کارایی بالا (از مرتبه‌ی ۱۰۰۰۰۰۰ پردازنده)، طراحی و بهینه شده‌اند. امروزه، ترکیب نظریه‌ی تابعی چگالی و محاسبات قوی و کارآمد، ابزار توانمندی را برای درک و پیش‌بینی خواص مواد، با استفاده از محاسبات اصول اولیه‌ی مکانیک کوانتومی، در اختیار ما گذاشته است.

اما علی‌رغم موفقیت‌های نظریه‌ی تابعی چگالی و کاربردهای گسترده‌ی آن، لازم است به یاد بیاوریم که این نظریه به حالت پایه‌ی الکترونی مواد می‌پردازد. نظریه‌ی تابعی چگالی برای حالت‌های برانگیخته و پدیده‌های **غیر تعادلی**، طراحی نشده است. برای مثال، فرمول‌بندی کوهن-شم، برای نظریه‌ی تابعی چگالی، می‌تواند ساختار تعادلی نیم‌رساناها را به خوبی پیش‌بینی کند، اما نمی‌توان از آن برای پیش‌بینی دقیق خواص نوری نیم‌رساناها استفاده کرد.

برخی از خواص مواد را که با نظریه‌ی تابعی می‌توان با دقت خوب محاسبه کرد، عبارت‌اند از

- ساختار تعادلی
  - خواص و طیف ارتعاشی
  - انرژی پیوندی مولکول‌ها و انرژی هم‌دوسی جامدات
  - پتانسیل یونش، و الکترون‌خواهی مولکول‌ها
  - ساختار نواری فلزات و نیم‌رساناها
- از سوی دیگر، خواصی از مواد که با نظریه‌ی تابعی نمی‌توان با دقت مناسب، محاسبه کرد، عبارت‌اند از
- گاف نواری نیم‌رساناها و عایق‌ها

• خواص مغناطیس عایق‌های مات-هابارد (یعنی بیش‌تر سیستم‌هایی با حالت‌های الکترونی جای‌گزیده‌ی  $d$  و  $f$ )

• پیوند و ساختار موادی مانند پروتئین‌ها که نیروهای واندروالس در آن‌ها اهمیت دارند.

بدین‌ترتیب درمی‌یابیم که نظریه‌ی تابعی چگالی، محدودیت‌هایی دارد و یک ابزار کامل برای محاسبه‌ی همه‌ی خواص مواد نیست. ولی به هر حال، حتی در مواردی که نظریه‌ی تابعی چگالی کارآمد نیست، می‌تواند به عنوان نقطه‌ی شروع برای رهیافت‌های دقیق‌تر (و زمان‌بر تر) به کار رود. برای مثال، برای پیش‌بینی گاف نواری، معمولاً از معادلات کوهن-شم شروع می‌کنیم. سپس اصلاحات «شبه‌ذره» را به کار می‌بریم (Aryasetiawan and Gunnarsson, 1998). در بخش ۵ از فصل ۹ به آن خواهیم پرداخت. یا در توصیف خواص مغناطیس عایق‌های مات-هابارد، مناسب است که از ویژه توابع و ویژه مقادیر معادلات کوهن-شم به عنوان نقطه‌ی شروع برای محاسبات پیشرفته‌تر مبتنی بر «نظریه‌ی دینامیکی میدان میانگین» استفاده کنیم (Georges et al., 1996).