



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده‌ی فیزیک

محاسبه‌ی انرژی و طول پیوند دوتایی آهن به دو روش مونت کارلوی کوانتومی و

نظریه‌ی تابعی چگالی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد

زینب امامی

استاد راهنما

مجتبی اعلائی

تابستان ۱۳۹۰

## چکیده

هدف از انجام پروژه حاضر، مطالعه‌ی دوتایی آهن به روش مونت کارلوی کوانتومی است. روش مونت کارلوی کوانتومی یک روش تصادفی است که برای حل معادله‌ی شرودینگر به کار می‌رود. خاصیت تصادفی بودن، ناشی از استفاده از اعداد تصادفی است. در حقیقت، مونت کارلوی کوانتومی از به کارگیری روش‌های مونت کارلو در حل معادله‌ی شرودینگر به دست می‌آید. مزیت عمده‌ی این روش، مستقل بودن دقت از ابعاد انتگرال‌گیری است. همچنین این روش، به دلیل مستقل بودن دقت آن از ابعاد انتگرال، بهترین روش ممکن برای بررسی سیستم‌های پیچیده، مانند سیستم‌های همبسته‌ی قوی و نیز سیستم‌های بزرگی است که روش‌های شیمی محاسباتی مدرن مانند روش برهم کنش ریخت‌بندی از عهده‌ی انجام آن خارج هستند. مونت کارلوی وردشی (VMC) و مونت کارلوی پخشی (DMC) پرکاربردترین روش‌ها در انجام محاسبات ساختار الکترونی هستند که در پروژه‌ی حاضر مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام محاسبات مونت کارلوی کوانتومی، کد CASINO مورد استفاده قرار گرفت. این کد دارای قابلیت‌های متعددی از جمله قابلیت برخورد با سیستم‌های محدود مانند اتم‌ها، مولکول‌ها، بلورها، سیستم‌های با شرایط مرزی دوره‌ای، گازهای الکترونی همگن و غیرهمگن دوبعدی و سه بعدی در فازهای بلوری یا مایع و غیره، است. شروع محاسبات مونت کارلوی وردشی مستلزم وجود یک تابع موج آزمون ورودی است. راه‌های متعددی برای تولید این تابع موج آزمون وجود دارد. یکی از راه‌های ممکن استفاده از تابع موج خروجی نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) است. برای انجام محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی کد GAUSSIAN03 به کار رفت. هر اندازه که تابع موج ورودی برای انجام محاسبات مونت کارلوی وردشی نزدیکی بیش‌تری به تابع موج حالت پایه‌ی سیستم داشته باشد، محاسبات با دقت بیش‌تر انجام می‌شوند. به همین منظور دقت زیادی در انتخاب مجموعه توابع پایه‌ی به کار رفته در محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی صورت گرفت، به طوری که مجموعه توابع پایه‌ی به کار رفته، بهترین انتخاب ممکن برای بررسی سیستم در روش DFT باشد. پیش از انتخاب مجموعه توابع پایه‌ی بهینه، چندگانگی اسپینی سیستم تعیین و برابر ۷ به دست آمد. در نهایت فایل خروجی حاصل از محاسبات DFT با کد GAUSSIAN03 برای تولید تابع موج آزمون محاسبات مونت کارلوی وردشی مورد استفاده قرار گرفت. در شروع انجام محاسبات، واریانس محاسبات VMC بسیار بالا بود. بررسی مراجع معلوم ساخت که افت و خیز شدید الکترون‌های مرکزی باعث افزایش واریانس محاسبات می‌شود. بنابراین یک شبه‌پتانسیل موضعی با ۱۲ الکترون مرکزی در انجام محاسبات به کار گرفته شد و واریانس محاسبات تا حد قابل قبولی کاهش یافت. تابع موج حاصل شده از روش VMC به عنوان تابع موج راهنما و اعمال نمونه‌برداری با اهمیت در روش DMC به کار گرفته شد. محاسبات DMC نیز با استفاده از همان شبه‌پتانسیل به کار رفته در محاسبات VMC انجام شد. برای افزایش دقت محاسبات، امکانات مختلفی از جمله تغییر تعداد گام‌ها و گام‌زن‌ها و بهینه‌سازی ضریب backflow آزموده شد. استفاده از ضریب backflow زمان محاسبات را تا ۶ برابر افزایش داد، اما تاثیر چندانی بر کاهش واریانس محاسبات نداشت؛ بنابراین در نهایت ضریب backflow از محاسبات حذف شد. برای فواصل بین اتمی مختلفی که حول فاصله‌ی تعادلی حاصل از روش DFT انتخاب شده بودند، محاسبات DMC انجام گرفت و نمودار انرژی بر حسب فاصله‌ی دو اتم آهن با چند جمله‌ای درجه ۴ فیت شد. در نهایت، طول پیوند برای دوتایی آهن برابر  $2.054 \text{ \AA}$  و انرژی پیوند برابر  $1.143 \text{ eV}$  به دست آمد. مقادیر حاصل در مقایسه با مقادیر تجربی برگرفته از مراجع، دقت بالایی را نشان می‌دهند. علاوه بر نتیجه‌ی ذکر شده، که هدف اصلی پایان‌نامه‌ی حاضر بود، نتایج دیگری نیز به طور جانبی حاصل شد؛ به عنوان مثال مشاهده شد که برای مقادیر بیش‌تر از تعداد معینی از گام‌زن‌ها دقت محاسبات تغییر چندانی نمی‌کند. همچنین اهمیت استفاده از شبه پتانسیل در انجام محاسبات برای سیستم‌های بزرگ و همبسته‌ی قوی روشن شد.

کلمات کلیدی: مونت کارلوی کوانتومی، نظریه‌ی تابع چگالی، VMC، DMC، کد GAUSSIAN، کد CASINO

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول: مقدمه</b>	۱
۱-۱ سیستم های بس ذره ای	۱
۲-۱ نظریه ی کوانتومی و ریشه های نظریه ی ساختار الکترونی	۲
۳-۱ نظریه ی نواری برای الکترون های مستقل	۴
۴-۱ ظهور روش های محاسبات کمی	۴
۵-۱ بزرگ ترین چالش: برهم کنش الکترونی	۵
۶-۱ پیشرفت های اخیر	۶
<b>فصل دوم: روش های رایج در حل معادله ی شرودینگر بس ذره ای</b>	۸
۱-۲ رویکردهای برخورد با معادله ی شرودینگر بس ذره ای	۸
۱-۱-۲ تقریب بورن اپنهایمر	۹
۲-۱-۲ معادله ی شرودینگر الکترونی	۱۰
۳-۱-۲ تقریب هارتری	۱۱
۴-۱-۲ تقریب هارتری-فوک	۱۳
۵-۱-۲ نظریه ی تابع چگالی	۱۴
۶-۱-۲ نارسایی ها	۱۶
<b>فصل سوم: مونت کارلوی کوانتومی</b>	۱۹
۱-۳ مقدمه	۱۹
۲-۳ روش های مونت کارلو	۲۰
۱-۲-۳ روش های مونت کارلوی کوانتومی	۲۰
۲-۲-۳ انتگرال گیری مونت کارلو	۲۱
۳-۲-۳ الگوریتم متروپولیس	۲۳
۴-۲-۳ تابع موج آزمون	۲۴
۵-۲-۳ شرط cusp و ضرایب جسترو	۲۷
۳-۳ محاسبات مونت کارلوی وردشی (VMC)	۲۹
۱-۳-۳ اصل وردش	۳۳
۲-۳-۳ انرژی موضعی	۳۵
۳-۳-۳ الگوریتم VMC	۳۵

۳۷	..... ۴-۳ محاسبات مونت کارلوی پخشی (DMC)
۳۷	..... ۴-۳ ۱- طرح کلی روش
۳۹	..... ۴-۳ ۲- نمونه برداری با اهمیت در DMC
۴۰	..... ۴-۳ ۳- تبدیل به شکل انتگرالی
۴۱	..... ۴-۳ ۴- تقریب نقطه‌ی ثابت
۴۲	..... ۴-۳ ۵- الگوریتم DMC
۴۵	..... <b>فصل چهارم: اهمیت مسئله</b>
۴۵	..... ۴-۱ اتم آهن
۴۷	..... ۴-۲ دوتایی آهن
۴۹	..... ۴-۳ برخی کاربردهای نانوذرات آهن در فناوری
۵۰	..... <b>فصل پنجم: محاسبات مونت کارلوی کوانتومی</b>
۵۰	..... ۵-۱ مقدمه
۵۰	..... ۵-۲ محاسبات دوتایی آهن با استفاده از کد GAUSSIAN03
۵۲	..... ۵-۲-۱ یافتن چندگانگی صحیح حالت پایه
۵۴	..... ۵-۲-۲ انتخاب مجموعه توابع پایه‌ی مناسب
۵۶	..... ۵-۳ محاسبات مونت کارلوی کوانتومی
۵۶	..... ۵-۳-۱ کد CASINO
۶۴	..... ۵-۳-۲ نتایج QMC برای دوتایی آهن
۶۷	..... <b>فصل ششم: نتیجه‌گیری</b>
۷۰	..... <b>پیوست (الف)</b>
۷۷	..... <b>پیوست (ب)</b>
۸۱	..... <b>پیوست (ج)</b>

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ سیستم های بس ذره‌ای

مسئله‌ی بس ذره‌ای، عنوانی کلی است که برای رده‌ی بزرگی از مسائل فیزیک مربوط به ویژگی‌های سیستم‌های میکروسکوپی مرکب از تعداد زیادی ذرات برهمکنش‌کننده، به کار می‌رود. "میکروسکوپیکیک" در این جا حاکی از مکانیک کوانتومی است که برای توصیف دقیق سیستم به کار می‌رود. تعداد زیاد می‌تواند از سه تا بی نهایت (در مورد سیستمی که عملایی نهایت، همگن و تناوبی است، مانند یک بلور) تغییر کند؛ اگرچه سیستم‌های سه-ذره‌ای و چهار-ذره‌ای را می‌توان با روش‌های ویژه‌ای (به ترتیب با معادلات فادیو و فادیو-یاکوبوسکی) بررسی نمود، به همین دلیل گاهی این سیستم‌ها را به طور جداگانه تحت عنوان سیستم‌های معدود-ذره‌ای طبقه‌بندی می‌کنند. در یک چنین سیستم کوانتومی، برهم کنش‌های تکرارشونده میان ذرات، همبستگی کوانتومی، یا در هم-تیدگی، ایجاد می‌کند. در نتیجه، تابع موج سیستم ابزار پیچیده‌ای است که حجم عظیمی از اطلاعات را در مورد سیستم دربردارد، به طوری که پیچیدگی آن معمولاً محاسبات دقیق و/یا تحلیلی را غیرعملی می‌سازد. بنابراین، فیزیک نظری بس ذره‌ای غالباً بر مجموعه‌ای از تقریب‌های مشخص، بسته به نوع مسئله‌ی مورد بررسی، تکیه داشته، و در میان شاخه‌های محاسباتی مهم علوم رتبه‌بندی می‌شود [۱].

## ۱-۲ نظریه ی کوانتومی و ریشه های نظریه ی ساختار الکترونی

الکترون ها ذرات بنیادی اساسی هستند که ماهیت و خواص ماده ی جهان هر روزی ما را تعیین می کنند: اتم ها، ماده ی چگال، و ساختارهای ساخته ی دست انسان. الکترون ها به عنوان "چسب کوانتومی" نه تنها سبب کنار هم ماندن هسته ها در جامدات، مایعات، و حالت های مولکولی می شوند، بلکه همچنین برانگیختگی های الکترونی، آرایه-ی عظیمی از ویژگی های الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی مواد را سبب می شوند.

اگرچه قرن ها است که پدیده های الکتریکی شناخته شده اند، داستان ساختار الکترونی در سال های دهه ی ۱۸۹۰ با کشف الکترون به عنوان یک ذره - یک جزء بنیادی ماده - آغاز شد. هنریک آ. لورنتز نظریه ی الکترومغناطیس ماکسول را به نوعی اصلاح نمود که ویژگی های الکتریکی و مغناطیسی مواد بر حسب حرکت ذرات باردار قابل تفسیر باشد. در ۱۸۹۶، پیتر زیمان، یکی از شاگردان لورنتز در لیدن، شکافتگی خطوط طیفی را در یک میدان مغناطیسی کشف نمود. لورنتز پدیده ی اخیر را با نظریه ی الکترونی خود توضیح داد، و نتیجه گرفت که تابش اتم ها به سبب ذرات دارای بار منفی با جرم بسیار کوچک بود. کشف الکترون در آزمایش ها بر روی گازهای یونیزه توسط جی. جی. تامسون در آزمایشگاه کاوندیش در کمبریج در ۱۸۹۷، همچنین منجر به این نتیجه گیری شد که الکترون بار منفی دارد، و نسبت بار به جرم آن مشابه مقداری است که توسط لورنتز و زیمان کشف شد.

بار مثبت جبران کننده، همان طور که با آزمایش های آزمایشگاه رادرفورد در منچستر در ۱۹۱۱ به اثبات رسید، از هسته های سنگین کوچکی تشکیل می شود. این کشف مشکل عمده ای را برای فیزیک کلاسیک پیش کشید: چگونه ممکن است ماده پایدار باشد؟ چه چیزی مانع از در هم فرو نشستن هسته و الکترون در اثر جاذبه می شود؟ سرانجام بوهر با پیشنهاد خود مبنی بر اینکه کوانتوم مکانیک می تواند پایداری و طیف مشاهده شده در اتم ها را بر حسب مجموعه ی گسسته ای از ترازهای مجاز برای الکترون ها توضیح دهد، مسئله را حل نمود. گرچه مدل بوهر در اساس اشتباه بود، اما زمینه را برای کشف قوانین مکانیک کوانتومی، که در سال های ۱۹۲۵-۱۹۲۳ ظهور کرد، هموار نمود.

الکترون ها همچنین زمینه ای آزمایشی برای مکانیک کوانتومی جدید بودند. آزمایش مشهور اشترن-گرلاخ روی خمش اتم ها در میدان مغناطیسی به عنوان آزمونی برای قابلیت به کارگیری نظریه ی کوانتومی بر ذرات در یک میدان مغناطیسی فرمول بندی شد. به طور هم زمان، کامپتون بر اساس مشاهدات همگرایی پرتوهای تابش، پیشنهاد کرد که الکترون یک ممان ذاتی یا "دوتایی مغناطیسی" دارد و به این ترتیب جفت شدن ممان زاویه ای اربیتال و یک اسپین ذاتی الکترون به میزان  $1/2$  فرمول بندی شد.

یکی از پیروزی‌های مکانیک کوانتومی در ۱۹۲۵، توضیح جدول تناوبی عناصر بر حسب تبعیت الکترون‌ها از اصل طرد پاولی بود مبنی بر این که هیچ دو الکترونی نمی‌توانند در یک حالت کوانتومی یکسان قرار بگیرند. در کاری که در اوائل دهه ی ۱۹۲۶ به چاپ رسید، فرمی نتایج اصل طرد پاولی را به فرمول کلی به کاررفته برای آمار ذرات غیربرهمکنشی بسط داد و متوجه تناظر موجود با فرمول مشابه برای آمار بوز-آیشتاین شد. این اصل عمده که تابع موج برای تعداد زیاد ذرات مشابه باید تحت جابجایی دو ذره متقارن یا پادمقارن باشد، به وضوح در ابتدا توسط هایزنبرگ و سپس در ۱۹۲۶ به طور مستقل، مجدداً توسط دیراک کشف شد. فرمول-بندی مکانیک کوانتومی نسبیاتی توسط دیراک، قوانین مکانیک آماری، و پیشرفت‌های بزرگ دهه ی ۱۹۲۰ مبنای تمامی نظریه های ساختار الکترونی مواد را، از اتم‌ها و مولکول‌ها گرفته تا ماده‌ی چگال، تشکیل می‌دهد.

پیشرفت‌های بیش‌تر منجر به درک عمیق‌تری از الکترون‌ها در مولکول‌ها و جامدات شد. نظریه‌ی شیمیایی بنیادی پیوند شیمیایی در مولکول‌ها، بر شالوده‌ی نظریه‌ی مکانیک کوانتومی با مبنای نظری مستحکم سوار شد، که بر اساس آن توابع موج اتم‌ها هم‌زمان با شکل‌گیری مولکول تغییر می‌یابد. قوانین مربوط به تعداد پیوندها، از کوانتوم مکانیک نتیجه می‌شود، که به الکترون‌ها امکان می‌دهد روی بیش از یک اتم غیرجایگزیده شوند.

نظریه‌ی الکترونی در فیزیک حالت جامد یک مسئله‌ی بس‌الکترونی است، که در آن باید از مفاهیم آماری برای توصیف ویژگی‌های ذاتی مواد در سیستم بزرگ با حالت حدی ترمودینامیکی استفاده نمود. پیشرفت به سمت نظریه‌های کمی نیازمند تقریب است، که پرکاربردترین آن‌ها - حتی امروزه - تقریب الکترون مستقل است. در حیطه‌ی این تقریب، هر الکترون مستقل از دیگر الکترون‌ها حرکت می‌کند، به استثنای این که الکترون‌ها از اصل طرد تبعیت می‌کنند، و هر یک از آن‌ها در یک پتانسیل میانگین که توسط دیگر الکترون‌ها تعیین می‌شود، حرکت می‌کنند.

از نخستین دستاوردهای نظریه‌ی کوانتومی جدید، موفقیت ولفانگ پاولی و آرنولد سامرفیلد در حل مشکلات جدی نظریه‌ی کلاسیکی درود-لورنتز، بود. ابتدا پاولی نشان داد که پارامغناطیس ضعیف با قطبیدگی اسپینی الکترون-ها، که از آمار فرمی - دیراک تبعیت می‌کند، قابل توضیح است. در دما و میدان مغناطیسی صفر، الکترون‌ها اسپین-جفت بوده و پایین‌ترین سطوح انرژی را تا سطح فرمی پر می‌کنند، و ترازهای بالای این سطح را خالی می‌گذارند. برای دما یا میدان مغناطیسی غیر صفر، اما پایین در مقایسه با انرژی‌های الکترونی مشخصه، تنها الکترون‌های نزدیک انرژی فرمی قادر به شرکت در رسانش الکتریکی، ظرفیت گرمایی، پارامغناطیس، و دیگر پدیده‌ها، هستند. پاولی و سامرفیلد نظریه‌ی فلزات موفق خود را بر مبنای مدل یک گاز همگن الکترون آزاد بنا نمودند، که معماهایی را که نظریه ی لورنتز-درود ایجاد نموده بود به خوبی حل نمود.

### ۳-۱ نظریه‌ی نواری برای الکترون‌های مستقل

گام بحرانی بعدی به سمت فهم الکترون‌های بلور، درک ماهیت الکترون‌های غیربرهمکنشی مستقل درون بلور در یک پتانسیل تناوبی بود. این مطلب به بهترین نحو در تز فلیکس بلاخ روشن شد. بلاخ مفهوم نوارهای الکترونی را در بلور بر مبنای "قضیه‌ی بلاخ" فرمول‌بندی کرد. بر اساس قضیه‌ی بلاخ، تابع موج در یک بلور کامل، حالت ویژه-ای از "تکانه‌ی بلور" است. این قضیه یکی از مشکلات کلیدی نظریه‌ی رسانش پاولی-سامرفیلد را حل کرد: الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در بلور حرکت کنند، و تنها توسط ناکاملی‌ها و جابجایی‌های اتم‌ها در اثر ارتعاشات گرمایی پراکنده می‌شوند.

اگرچه بعدتر بود که نتایج کامل نظریه‌ی نواری شناخته شدند. بر اساس نظریه‌ی نواری و اصل طرد پاولی، حالت‌های مجاز برای هر اسپین می‌توانند هر یک تنها یک الکترون را به ازاء یک یاخته‌ی واحد بلور نگه دارند. گروه هایزنبرگ به اهمیت نوارهای پر و حفره‌ها در توضیح اثر هال و دیگر ویژگی‌های فلزات پی بردند. طبقه‌بندی مواد بر اساس پر شدن نوارهای پیوندی است، که به تعداد الکترون‌ها بستگی دارد:

عایق‌ها نوارهای پر و یک گاف انرژی بزرگ از انرژی‌های غیرمجاز دارند که حالت پایه را از حالت‌های برانگیخته‌ی الکترونی جدا می‌کند.

نیمه‌رساناها تنها یک گاف کوچک دارند، به طوری که انرژی‌های گرمایی برای برانگیخته کردن الکترون‌ها تا حدی که پدیده‌های رسانش مهم ممکن شوند، کافی باشند.

در فلزات نوارها به طور ناقص پر شده‌اند و گاف پیوند وجود ندارد، به طوری که الکترون‌ها می‌توانند الکتریسته را در دمای صفر هدایت کنند.

### ۴-۱ ظهور روش‌های محاسبات کمی

نخستین محاسبات کمی صورت گرفته روی سیستم‌های بس‌الکترونی برای اتم‌ها، عمدتاً توسط دی. آر. هارتری و هیلراس صورت گرفت. کار هارتری پیشگام در روش میدان خود-سازگار شد، که در این روش معادلات برای هر الکترون که در پتانسیل مرکزی هسته و دیگر الکترون‌ها حرکت می‌کند، به طور عددی حل می‌شود، و مبنای بسیاری روش‌های عددی را که امروزه نیز همچنان کاربرد دارند، تشکیل می‌دهند. اگرچه این رویکرد تا حدودی ابتکاری بود، و در ۱۹۳۰ بود که فاک نخستین محاسبات را با استفاده از توابع موج دترمینانی پادمقارن، نخستین مثال از آن چه امروزه تحت عنوان روش هارتری-فاک شناخته می‌شود، منتشر ساخت. بسیاری از رویکردهایی که



امروزه در نظریه‌ی اختلال به کار می‌روند، از کار هیلاس نشات گرفته‌اند، که راه حل‌های دقیقی برای حالت پایه‌ی سیستم دو-الکترونی در ابتدای دهه‌ی ۱۹۳۰ ارائه داد.

سال‌های دهه‌ی ۱۹۳۰ شاهد فرمول‌بندی اولیه‌ی بیش‌تر روش‌های نظری عمده برای ساختارهای الکترونی جامداتی که امروز نیز کاربرد دارند؛ بود. در میان نخستین محاسبات عددی حالت‌های الکترونی، کار روی فلز سدیم بود که ویگنر و سایتز در ۱۹۳۳ و ۱۹۳۴ چاپ کردند.

مشکل موجود در یک جامد کلی، برخورد با الکترون‌های نزدیک هسته و نیز الکترون‌های هموارتر مناطق پیوند است. امواج تخت تقویت شده، که نخستین بار توسط اسلیتر در ۱۹۳۷ به کار گرفته شد و سپس در دهه‌ی ۱۹۵۰ توسعه‌ی بیش‌تری یافت، این مشکل را با احتساب دو سری مجموعه توابع متفاوت که در مرزها بر هم منطبق می‌شوند، حل می‌کند. امواج تخت متعامد در ۱۹۴۰ ابتدا به دست هرینگ برای به حساب آوردن اثرات هسته بر الکترون‌های ظرفیت مورد استفاده قرار گرفتند. پتانسیل‌های موثر، در ۱۹۳۴ توسط فرمی، برای توصیف پراش الکترون‌ها از اتم‌ها و نوترون‌ها از هسته‌ها، وارد بسیاری زمینه‌های فیزیک شدند. شاید نخستین کاربرد روی فلزات توسط اچ. هلمن در ۱۹۳۶-۱۹۳۵ صورت گرفت، کسی که نظریه‌ای را برای الکترون‌های ظرفیت در فلزات توسعه داد که تا حد زیادی شبیه محاسبات شبه پتانسیلی جدید بود.

## ۵-۱ بزرگ‌ترین چالش: برهم‌کنش الکترونی

اگرچه نظریه‌ی نواری در توصیف الکترون‌ها در جامدات بسیار موفق بود، به طوری که الکترون‌ها با یکدیگر تنها از طریق اصل طرد پاولی و برهم‌کنشی که تنها از طریق اثرات یک پتانسیل میانگین ایجاد می‌شود؛ همبستگی دارند، پرسش مهم این بود: پیامدهای برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون چیست؟ یکی از مهم‌ترین اثرات این برهم‌کنش در ابتدای تاریخ ساختار الکترونی تثبیت شد: عامل بنیادی مغناطیس برحسب "انرژی تبادل" الکترون‌های برهم‌کنشی شناخته شد، که به حالت اسپینی و این واقعیت که تابع موج باید تحت جابجایی دو الکترون تغییر علامت دهد، بستگی دارد. در فیزیک اتمی و شیمی، به زودی به این واقعیت پی برده شد که به واسطه‌ی برهم‌کنش‌های قوی در سیستم‌های جایگزیده و و پیوندهای مشخصه در مولکول‌ها، برای توصیفات دقیق باید از تقریب‌های الکترون-مستقل موثر فراتر برویم.

امروزه، نقش برهم‌کنش میان الکترون‌ها، با تبیین پرسش‌ها و چالش‌های عظیم در مورد میدان ساختار الکترونی، برجسته می‌شود. کشفیات تجربی، مانند ابررساناهای دمای بالا و مواد با مغناطومقاومت در میدان‌های مغناطیسی بسیار

بزرگ<sup>۱</sup>، باعث ترغیب روش‌های تجربی جدیدتر شده‌اند و نظریه‌ی برهم‌کنش‌های قوی را پیش کشیده‌اند. شاید این مطلب به شکل بهتری در مقاله‌ی "more is different" آقای اندرسون بهتر بیان شده باشد، آن‌جا که تأکید می‌کند بر این که برهم‌کنش‌های میان ذرات ممکن است به گذارهای فاز به حالت‌های با تقارن‌های شکسته، نظم بلند-برد، و دیگر رفتارهای جمعی منجر شود که از سیستم‌های بس‌ذره‌ای سر می‌زند.

## ۱-۶ پیشرفت‌های اخیر

در دهه‌های آخر قرن ۱۹۰۰، پیشرفت‌های بسیاری زمینه را برای درک بهتر و فرصت‌های بیش‌تر در فیزیک حالت جامد آماده کرده‌اند. قطعا مهم‌ترین آن‌ها پیشرفت‌های تجربی هستند: کشف مواد جدید مانند فلورسان‌ها و ابررساناهای دمای بالا؛ کشف پدیده‌های جدید مانند ابررسانایی و اثر کوانتومی هال؛ و روش‌های جدید برای اندازه‌گیری که درهایی را گشوده‌اند که پیش‌تر ناگشودنی می‌نمودند، مانند میکروسکوپ تونل زنی نگاره (STM)، فوتون-تابشی با تفکیک بالا، و بسیاری روش‌های دیگر.

از سوی دیگر، مجموعه‌ای از پیشرفت‌های نظری که به طور هم‌زمان صورت گرفته‌اند، مسیر جدیدی از تحقیقات را گشوده‌اند که بر تمامی فیزیک و شاخه‌های دیگر علوم تأثیر می‌گذارند. این‌ها شامل پیشرفت‌های اخیر در مفاهیم و الگوریتم‌های محاسباتی است که امکان برخورد با سیستم‌های واقعی را، به شکلی که در طبیعت یافت می‌شوند، به خوبی مسائل مدل‌سازی شده‌ی ایده‌آل، فراهم ساخته است. چهار پیشرفت مهم در سال‌های اخیر صورت گرفته‌اند و در حال حاضر مبنای بیش‌تر تحقیقات در نظریه و روش‌های محاسباتی ساختار الکترونی مواد به شمار می‌آیند:

- نظریه‌ی تابع چگالی برای ساختارهای الکترونی حالت پایه و بسط آن به حالات برانگیخته.
- روش‌های مونت کارلوی کوانتومی، که می‌تواند به طور مستقیم با سیستم‌های بس‌ذره‌ای برهم‌کنشی الکترون‌ها و هسته برخورد کند.
- روش‌های بس-ذره‌ای اختلالی برای طیف برانگیختگی‌های سیستم‌های الکترونی.
- پیشرفت‌های محاسباتی که محاسبات واقعی را امکان‌پذیرتر نموده‌اند و به پیشرفت این زمینه کمک نموده‌اند.

<sup>۱</sup> Colossal-magneto-resistance

ما در پایان نامه‌ی حاضر با دو روش اول، نظریه‌ی تابع چگالی و روش‌های مونت کارلوی کوانتومی سروکار خواهیم داشت. هدف ما محاسبه‌ی انرژی و طول پیوند برای دوتایی آهن با استفاده از دو روش مزبور و مقایسه‌ی نتایج حاصل است.

در فصل دوم و سوم، در حد امکان، به شرح اصول نظری و روش‌های رایج در دو نظریه خواهیم پرداخت. فصل چهارم به اهمیت مسئله و کاربرد آن در فن‌آوری می‌پردازد. فصل پنجم به مشروح محاسبات و معرفی مختصر کد casino اختصاص یافته است. نتایج حاصل از دو نظریه در فصل ششم با هم مقایسه خواهند شد.<sup>i</sup>

اگر طبیعت زیبا نبود ارزش کنکاش نداشت، و اگر کنکاش در طبیعت نبود، زندگی ارزش زیستن نداشت.

هنری پوانکاره

---

<sup>ii</sup> بخش اعظم مطالب این بخش از کتاب ساختار الکترونی: نظریه‌ی اساسی و روش‌ها از ریچارد م. مارتین برگرفته شده است.

## فصل دوم

### روش‌های رایج در حل معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای

#### ۱-۲ رویکردهای برخورد با معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای

##### معادله‌ی شرودینگر

معادله‌ی شرودینگر در ۱۹۲۶ توسط فیزیکدان اتریشی، اروین شرودینگر، فرمول‌بندی شد. این معادله توضیح می‌دهد که حالت کوانتومی یک سیستم فیزیکی چگونه با زمان تغییر می‌کند. پاسخ‌های معادله‌ی شرودینگر نه تنها سیستم‌های مولکولی، اتمی و زیراتمی، بلکه همچنین سیستم‌های ماکروسکوپی، و احتمالاً کل جهان هستی را توصیف می‌کنند.

تمامی رویکردهای برخورد با معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای تحت عنوان روش ابتدا به ساکن شناخته می‌شوند، و تفاوت آن‌ها در تقریب‌هایی است که برای حل معادله به کار می‌گیریم.

روش‌های ابتدا به ساکن سعی دارند معادلات مکانیک کوانتومی حاکم بر رفتار سیستم را حل نمایند. در عمل، حل دقیق این معادلات مسئله‌ای رام‌نشدنی است، لذا تقریب‌هایی می‌بایست اعمال شوند. برخلاف رویکردهای نیمه-تجربی، تقریب‌هایی که در روش‌های ابتدا به ساکن به کار گرفته می‌شوند، بر ماهیت ویژه‌ای از سیستم تحت مطالعه تکیه ندارند، بلکه در عوض بر مبنای اصول فیزیکی کلی استوار هستند.

نخستین ساده‌سازی که برای رسیدن به این هدف انجام می‌دهیم، تقریب بورن اوپنهایمر است، که در آن درجات آزادی الکترونی و هسته‌ای از هم تفکیک می‌شوند. این فرض به این صورت توجیه می‌شود که الکترون‌ها

جرم بسیار کمتری نسبت به هسته‌ها دارند، اما نیروهای مشابهی با هسته‌ها احساس می‌کنند، و بنابراین تقریباً به صورت آنی به حرکت هسته پاسخ می‌دهند. بنابراین، معادله‌ای که باید در انتها حل شود، به صورت زیر است:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-2)$$

که در معادله‌ی فوق،  $\psi$  یک تابع موج بس‌ذره‌ای برای حالت‌های ویژه‌ی  $N$  الکترونی، یک تابع پادمقارن از مختصات الکترونی  $\{r_i: i = 1 \dots N\}$  و  $E$  انرژی الکترونی کل سیستم است. هامیلتونی  $\hat{H}$  با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{ext}}(\{R_I\}) + V_{ee}(\{r_i\}) \quad (2-2)$$

که در آن  $V_{\text{ext}}$  پتانسیل خارجی است که توسط آرایش هسته‌ها  $\{R_I\}$ ، وارد می‌شود، و  $V_{ee}$  برهمکنش الکترون-الکترون است که با جمله‌ی هارتزی  $\sum_{j>i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$  داده می‌شود.

اصولاً، این معادله را می‌توان با قطری کردن هامیلتونی، تا هر دقت دلخواه حل نمود. اگرچه، هزینه‌ی این محاسبه به طور نمایی با تعداد الکترون‌های سیستم مقیاس بندی می‌شود، و برای تمام سیستم‌ها مگر سیستم‌های بسیار کوچک، رام‌نشدنی است. دیگر رویکردها برای حل این معادله، از طریق کمینه ساختن انرژی امکان‌پذیر هستند:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3-2)$$

اصل وردش بیان می‌دارد که حالت پایه‌ی سیستم حالتی است که با کمینه ساختن  $E$  روی تمام حالت‌های ممکن  $\psi(\{r_i\})$  داده می‌شود. می‌توان از روش‌های کوانتوم مونت کارلو برای برآورد  $E[\psi]$  برای یک تابع موج داده شده استفاده نمود و فرآیند کمینه ساختن را روی ریخت‌بندی‌های ممکن تابع موج انجام داد. اگرچه، هزینه‌ی چنین محاسباتی همچنان برای سیستم‌های پیچیده سنگین است [۳،۴].

## ۲-۱-۱ تقریب بورن اپنهایمر

همان‌طور که در بخش پیش به آن اشاره شد، تقریب بورن اپنهایمر نخستین تقریبی است که به معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای اعمال می‌شود. تقریب بورن- اپنهایمر محاسبه‌ی تابع موج را در دو مرحله‌ی پی‌درپی با پیچیدگی محاسباتی کم‌تر ممکن می‌سازد. این تقریب در ۱۹۲۷، توسط بورن و اپنهایمر پیشنهاد شد و همچنان استفاده از آن در شیمی کوانتومی غیرقابل‌گریز است.

به بیان دقیق، این تقرب به تابع موج سیستم اجازه می دهد که به دو بخش الکترونی و هسته‌ای (وردشی و چرخشی) شکسته شود:

$$\Psi_{total} = \psi_{electronic} \times \psi_{nuclear} \quad (9-2)$$

در نخستین گام از تقرب بورن اپنهایمر، معادله‌ی شرودینگر الکترونی حل می‌شود، که شامل تابع موج  $\psi_{electronic}$  بوده و تنها به الکترون‌ها بستگی دارد. طی این مرحله از حل، هسته‌ها در آرایش مشخصی، غالباً در آرایش تعادل، ثابت هستند.

موفقیت تقرب بورن اپنهایمر به واسطه‌ی نسبت بزرگ جرمی بین هسته و الکترون است. این تقرب ابزاری مهم در شیمی کوانتومی به حساب می‌آید. بدون این تقرب تنها سبک‌ترین اتم‌ها مانند  $H_2$  قابل بررسی هستند، و در تمامی محاسبات مربوط به توابع موج مولکول‌های بزرگ‌تر از این تقرب استفاده می‌کنند.

همان‌طور که گفته شد تقرب بورن اپنهایمر شامل دو مرحله است. در نخستین مرحله، از انرژی جنبشی هسته صرف نظر می‌شود، به عبارت دیگر، اپراتور متناظر  $T_n$  از هامیلتونی کل سیستم کسر می‌شود. در هامیلتونی الکترونی باقی‌مانده،  $H_e$ ، مکان هسته‌ها به صورت پارامتر وارد می‌شوند. برهمکنش‌های الکترون-هسته حذف نمی‌شوند، و الکترون‌ها هنوز پتانسیل کولومبی هسته‌ها را که در مکان‌های مشخصی در فضا ثابت شده‌اند، "احساس" می‌کنند.

## ۲-۱-۲ معادله‌ی شرودینگر الکترونی

این معادله به ناچار با استفاده از تقرب حل می‌شود. کمیت  $T$  برای مختصات الکترونی و  $R$  برای مختصات هسته‌ای به کار می‌رود. مقدار ویژه‌ی انرژی  $E_e$  به مکان‌های انتخابی هسته‌ها  $R$  بستگی دارد. با تغییر  $R$  در گام‌های کوچک و حل مکرر معادله‌ی شرودینگر، می‌توان  $E_e$  را به صورت تابعی از  $R$  به دست آورد. رویه‌ی حاصل از این تغییرات پی‌درپی، سطح انرژی پتانسیل (PES) <sup>iii</sup> است:  $E_e(R)$ . از آن‌جا که محاسبه‌ی مجدد توابع موج الکترونی به صورت تابعی از هندسه‌ی هسته‌ای سیستم انجام می‌شود، و هندسه‌ی هسته‌ای با نرخ بسیار بسیار آهسته و ریز تغییر می‌یابد، این فرآیند تداعی‌کننده‌ی قضیه‌ی آدیاباتیک است، لذا این شیوه‌ی به دست آوردن PES را غالباً تقرب آدیاباتیک و خود PES را سطح آدیاباتیک می‌نامند.

در گام دوم از تقرب بورن اپنهایمر، انرژی جنبشی هسته مجدداً به هامیلتونی اضافه می‌شود و معادله‌ی شرودینگر این‌بار برای حرکت هسته حل می‌شود. گام دوم از تقرب بورن اپنهایمر، شامل جداسازی حرکت‌های ارتعاشی، انتقالی و چرخشی است. مقدار ویژه‌ی انرژی در معادله‌ی شرودینگر حاصل در این مرحله، انرژی کل مولکول است (بر خلاف مقدار ویژه‌ی معادله‌ی شرودینگر الکترونی که انرژی الکترونی کل سیستم را به دست می‌دهد) [۵].

<sup>iii</sup>Potential Energy Surface

## ۲-۱-۳ تقریب هارتری

یکی از رایج ترین راه های برخورد با مسئله ی بس ذره ای این است که فرض کنیم هر الکترون را می توان به طور مجزا در نظر گرفت. با هر الکترون به گونه ای رفتار می شود، گویی که در میدان میانگین سایر الکترون ها،  $U(r)$ ، حرکت می کند. این پتانسیل اثرات تمام ذرات دیگر موجود در سیستم و نیز هر پتانسیل خارجی موثر بر سیستم را مدل سازی می کند. معادلات تک الکترونی به صورت زیر می باشند:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(r) + U(r)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (10-2)$$

که در رابطه ی فوق،  $\psi_i(r)$  یک تابع تک الکترونی است و  $\epsilon_i$  ها ضرایب لاگرانژ هستند که از بهنجارش توابع موج تک-الکترون ها ناشی می شوند.

سهم یون ها در انرژی پتانسیل را با  $U_{ion}(r)$  نشان می دهیم:

$$U_{ion}(r) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r-d_{\alpha}|} \quad (11-2)$$

پتانسیل مربوط به الکترون ها با برهم کنش الکترواستاتیکی با تمام الکترون های دیگر، که می توان اثر تمام دیگر الکترون ها را به صورت چگالی با  $\rho(r)$ ، نشان داد؛ مشخص می شود:

$$U_H(r) = \int d\hat{r} [\rho(\hat{r}) - \rho_i(\hat{r})] \frac{1}{|r-\hat{r}|} \quad (12-2)$$

که در آن پتانسیل خود-برهمکنش الکترون  $i$  حذف شده است.

برای محاسبه ی پتانسیل هارتری، لازم است توزیع بار الکترونی سیستم را داشته باشیم. اگر الکترون ها را مستقل از هم فرض کنیم، ساختن  $\rho(r)$  با حالت های ویژه ی الکترون های مجزا، سراسر است:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (13-2)$$

که در آن جمع روی  $i$  شامل تمام حالت های اشغال شده ی الکترون ها است. با استفاده از این چگالی بار، پتانسیل کل تک-الکترون به صورت زیر است:

$$U_i(r) = U_{ion}(r) + \sum_{j \neq i} \int d\hat{r} |\psi_j(\hat{r})|^2 \frac{1}{|r-\hat{r}|} \quad (14-2)$$

پتانسیل  $U_i(r)$  برای هر اربیتال متفاوت است، و لذا اربیتال ها راست به هنجار نیستند. شکل تابع  $U(r)$  در معادله ی (۱۴-۲) را می توان با استفاده از اصل وردش تعیین نمود. از آن جایی که الکترون ها غیربرهمکنشی فرض می شوند، تابع موج را می توان به صورت حاصل ضرب توابع موج تک الکترون نوشت:

$$\Psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (15-2)$$

این  $\Psi$  را می توان برای محاسبه ی مقدار چشمداشتی هامیلتونی به کار برد:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \int dr \psi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right) \psi_i(r) \quad (16-2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \int dr d\hat{r} \frac{|\psi_i(r)|^2 |\psi_j(\hat{r})|^2}{|r - \hat{r}|}$$

با وارد کردن ضرایب لاگرانژ  $\epsilon_i$ ، برای این قید که توابع الکترون ها راست به هنجار باشند، و کمینه نمودن معادله ی فوق نسبت به تابع موج خواهیم داشت:

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left[ \langle \hat{H} \rangle - \sum_j \epsilon_j \int |\psi_j|^2 dr \right] = 0 \quad (17-2)$$

که به معادلات تک الکترون منجر می شود:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right) \psi_i(r) + \sum_{j(\neq i)} \int d\hat{r} \frac{|\psi_j(\hat{r})|^2}{|r - \hat{r}|} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (18-2)$$

معادلات تک الکترونی فوق، معادلات هارتری نامیده می شوند [۵،۶].



## ۲-۱-۴ تقریب هارتری-فاک

تقریب هارتری-فاک صورت بسط یافته‌ی تقریب هارتری است به طوری که پادمتقارن بودن تابع موج منجر به برهمکنش تبدالی می‌شود. تبادل به واسطه‌ی اصل طرد پائولی روی می‌دهد، که بیان می‌دارد که تابع موج سیستم باید تحت تبادل ذرات پادمتقارن باشد. این بدین معنی است که زمانی که دو آرگومان تابع موج با هم جابجا شوند، تابع موج تغییر علامت می‌دهد:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (19-2)$$

که در آن،  $x_i$  شامل مختصات و نیز اسپین ذرات می‌شود. بنابراین هیچ دو الکترونی نمی‌توانند مجموعه اعداد کوانتومی یکسانی داشته باشند، و الکترون‌های با اسپین یکسان نمی‌توانند در آن واحد حالت کوانتومی یکسانی را اشغال کنند.

به جای استفاده از ضرب ساده‌ی توابع موج، در تقریب هارتری فاک از یک دترمینان اسلیتر که شرط فوق را ایجاب کند، استفاده می‌شود:

$$D = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (20-2)$$

که در آن  $\psi_i(x_j)$  توابع موج تک‌الکترونی هستند.

در پیش گرفتن همان روشی که برای کمینه ساختن مقدار چشمداشتی هامیلتونی نسبت به توابع موج تک-الکترونی در استخراج معادلات هارتری به کار گرفته شد، به معادلات تک‌الکترونی هارتری-فاک منتهی خواهد شد:

$$\epsilon_i \psi_i(r) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right) \psi_i(r) + \sum_{j(\neq i)} \int d\hat{r} \frac{|\psi_j(\hat{r})|^2}{|r-\hat{r}|} \psi_i(r) \quad (21-2)$$

$$- \sum_j \delta_{s_i s_j} \int d\hat{r} \frac{\psi_j^*(\hat{r}) \psi_i(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} \psi_j(r)$$

که در آن،  $S_i$  اسپین الکترون  $i$ ام را نشان می‌دهد. توجه داشته باشید که خودبرهمکنشی از جملات سوم و چهارم حذف می‌شود. جمله‌ی اضافی در این معادله، در مقایسه با معادله‌ی متناظر در روش هارتری، تحت عنوان جمله‌ی تبدالی شناخته می‌شود و تنها زمانی غیر صفر است که الکترون‌های با اسپین یکسان را در نظر بگیریم. تاثیر این جمله بر سیستم بس‌ذراه‌ای به این صورت است که الکترون‌های با اسپین یکسان از یکدیگر حذر می‌کنند. در

نتیجه هر الکترون حفره‌ای مربوط به خود دارد که حفره‌ی تبدیلی (ویا حفره‌ی فرمی) نامیده می‌شود. این حفره فضایی است در اطراف هر الکترون که الکترون‌های با اسپین مشابه را به درون خود راه نمی‌دهد. محتوای بار این حفره مثبت بوده و دقیقاً معادل با غیاب یک تک‌الکترون است.

برخلاف دیگر جملات عمل‌کننده بر  $\psi_i(r)$ ، جمله‌ی تبدیلی یک اپراتور انتگرالی غیرموضعی است که حل معادلات هارتری‌فاک را مشکل می‌سازد [۵،۶].

## ۲-۱-۵ نظریه‌ی تابع چگالی

نظریه‌ی تابع چگالی (DFT) بر مضمون چگالی الکترونی ذره‌ی واحد به عنوان متغیر اساسی قرار دارد. این یکی از نتایج قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن است، که بیان می‌دارد که چگالی الکترونی حالت پایه  $n_0(r)$ ، تابعی انرژی را کمینه می‌سازد:

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int n(r)V_{\text{ext}}(r)d^3r \quad (۴-۲)$$

که در عبارت فوق  $F[n(r)]$  یک تابعی جهانی است. افزون بر آن، مقدار کمینه‌ی  $E$ ، انرژی الکترونی حالت پایه، است. این یک نتیجه‌ی دقیق است و در اصل، به این معنی است که انرژی حالت پایه و چگالی الکترونی را می‌توان با یک کمینه‌سازی وردشی نسبت به چگالی الکترونی  $n(r)$ ، فرآیندی که با اندازه‌ی سیستم رابطه‌ی خطی دارد، به دست آورد.

شکل تابعی  $F[n(r)]$  در معادله‌ی (۴-۲) مجهول است. کوهن و شم فرض کردند که می‌توان این تابعی را به شکل

زیر نوشت:

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[n(r)] \quad (۵-۲)$$

در این جا جمله‌ی اول،  $T_s[n(r)]$ ، انرژی جنبشی یک سیستم از الکترون‌های غیربرهمکنشی با چگالی  $n(r)$ ، و جمله‌ی دوم برهم‌کنش الکترون-الکترون هارتری است. جمله‌ی آخر،  $E_{\text{xc}}[n(r)]$ ، انرژی همبستگی تبدیلی است. با نوشتن چگالی الکترونی بر حسب مجموعه‌ای از توابع موج ذرات مجزای  $\{\psi_i\}$ ، به گونه‌ای که

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (۶-۲)$$

می‌توان جمله‌ی انرژی جنبشی را به صورت زیر نوشت:

$$T_s[n(r)] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (۷-۲)$$

کمینه ساختن  $E[n(r)]$  نسبت به  $n(r)$ ، با اعمال این قید که تعداد الکترون‌ها ثابت باشد، ما را به مجموعه معادلات

زیر رهنمون می‌کند:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{برای هر } i \quad (۸-۲)$$

### معادلات کوهن - شم

معادلات کوهن - شم، معادله‌ی شرودینگر یک سیستم مجازی (سیستم کوهن - شم) با ذرات غیربرهمکنشی (نوعاً الکترون‌ها) است که چگالی الکترونی یکسانی با سیستم برهمکنشی متناظر خود تولید می‌کند. معادله‌ی کوهن - شم با یک پتانسیل موثر خارجی (مجازی) تعریف می‌شود، که در آن ذرات غیربرهمکنشی حرکت می‌کنند. این پتانسیل موثر را غالباً با  $v_s(\mathbf{r})$  یا  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  نمایش می‌دهند، که پتانسیل کوهن - شم نامیده می‌شود. از آنجا که ذرات در سیستم کوهن شم فرمیون‌های غیربرهمکنشی هستند، تابع موج کوهن - شم یک دترمینان اسلیتر واحد است که از مجموعه‌ای از اربیتال‌هایی که پاسخ‌های با کم‌ترین انرژی برای دسته معادلات زیر هستند، ساخته می‌شود

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (۲۲-۲)$$

این معادله‌ی ویژه‌مقداری، نمایش رایج معادلات کوهن - شم است. در این جا،  $\epsilon_i$  انرژی اربیتال اربیتال کوهن - شم متناظر،  $\phi_i(\mathbf{r})$ ، است، و چگالی یک سیستم  $N$  ذره‌ای به صورت زیر است:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۲۳-۲)$$

### پتانسیل کوهن - شم

در نظریه‌ی تابع چگالی، انرژی کل یک سیستم به صورت تابعی از چگالی بار بیان می‌شود:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + V_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (۲۴-۲)$$

که در آن،  $T_s[\rho]$  انرژی جنبشی کوهن - شم است، که بر حسب اربیتال‌های کوهن - شم به صورت زیر بیان می‌شود:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (۲۵-۲)$$

$v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  پتانسیل خارجی است که بر روی سیستم برهمکنشی عمل نموده است (در یک سیستم مولکولی، برهمکنش الکترون - هسته).  $V_H$  انرژی هارتری (یا کولومبی) است،

$$V_H = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (26-2)$$

و  $E_{xc}$  انرژی تبادل-همبستگی است. معادلات کوهن-شم با وردش گرفتن از انرژی کل نسبت به مجموعه‌ای از اربیتال‌ها به دست می‌آید، به گونه‌ای که انرژی کل دربرگیرنده‌ی پتانسیل کوهن-شم باشد

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (27-2)$$

که جمله‌ی آخر

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (28-2)$$

پتانسیل تبادل-همبستگی است. این جمله، و عبارت انرژی متناظر با آن، تنها مجهولات در رویکرد کوهن-شم به نظریه‌ی تابع چگالی هستند. تقریبی که در آن اربیتال‌ها وردش نمی‌یابند، نظریه‌ی تابعی هریس نام دارد.

انرژی‌های اربیتالی کوهن-شم،  $\Phi_i$ ، مفهوم فیزیکی اندکی دارند. مجموع انرژی اربیتال‌ها با انرژی کل به صورت زیر رابطه دارد:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (29-2)$$

از آن‌جا که انرژی‌های اربیتالی در حالت کلی‌تر پوسته‌باز محدود شده، غیریکتا هستند، این معادله تنها برای انتخاب‌های مشخصی از انرژی‌های اربیتالی برقرار است.

## ۲-۱-۶ نارسایی‌ها

نمود هیچ‌نوع تبادل و برهمکنشی میان الکترون‌ها در روش هارتری، این روش را برای انجام محاسبات ساختار الکترونی جدید بسیار غیردقیق می‌سازد.

محاسبات هارتری-فاک، که برهم‌کنش تبادل میان الکترون‌ها را در نظر می‌گیرند، مفیدترین روش برای انجام محاسبات روی سیستم‌های نسبتاً کوچک هستند، همچنان که محاسبات این روش به واسطه‌ی جمله‌ی تبادل غیرموضعی، نسبت به روش‌های هارتری و محاسبات DFT-LDA از لحاظ محاسباتی، بسیار پرهزینه‌تر هستند. اگرچه، حتی برای اتم‌ها نظریه‌ی هارتری-فاک ایده‌آل نیست. برای مثال، روش هارتری-فاک، برخلاف واقعیت پیش‌بینی می‌کند که  $H^-$  ناپایدار است.