

چکیده

در این پژوهش خواص الکترونیکی شامل چگالی حالات و ساختار نواری بلور لانتانیم کبالتایت ($LaCoO_3$) با ساختار پروسکایت در فاز مکعبی و رومبوهدرال با استفاده از محاسبات اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفته است. خواص دینامیکی مورد مطالعه عبارت از: بسامدهای فونونی که شامل مدهای آکوستیکی و اپتیکی هستند، بار مؤثر بورن، ثابت دی‌الکتریک که این محاسبات با تقریب LDA با استفاده از کد کامپیوتری $ABINIT$ انجام گرفته است. نتایج ساختار نواری نشان می‌دهد که این ماده ظاهراً دارای خواص فلزی است اما ما می‌دانیم که این ماده یک عایق مات است و با استفاده از تقریب $LDA+U$ و $GGA+U$ گاف نواری را برای دو حالت متفاوت اسپینی $1/2$ ev برای اسپین بالا و $0/6$ ev برای اسپین پایین به طور جداگانه محاسبه کردیم و چگالی حالت‌ها را نیز برای اتم‌های بلور با استفاده از نرم‌افزار $WIEN2K$ رسم کردیم. بار مؤثر بورن نشان می‌دهد که این بلور در حالت مکعبی تقریباً یک بلور یونی است. تانسور دی‌الکتریک یکرند ($isotropic$) و قطری است و مقدار ثابت دی‌الکتریک در حدود 46 تعیین گردید.

فصل اول

بررسی ساختار الکترونی با استفاده از محاسبات اصول اولیه

۱-۱ مقدمه

در گذشته مطالعه مواد به صورت تجربی بوده است، ولی از آنجا که به طور ذاتی مواد دارای ساختار پیچیده‌ای هستند، امروزه فناوری رایانه عصری تازه برای بررسی و مطالعه مواد گشوده است. محاسبات اصول اولیه^۱ به پیش‌بینی خواص مختلف مواد، تنها با کمک اطلاعات ساختاری اولیه آن‌ها می‌پردازد.

روش‌های اولیه‌ی نظری غالباً بر پایه تقریب الکترون مستقل^۲ بودند و در نتیجه توان بررسی و مطالعه دقیق را نداشتند. روش‌های دیگری مثل تقریب هارتری و هارتری-فوک نیز هر کدام دارای معایبی بودند با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های بین الکترون‌ها روش‌هایی با دقت بیشتر مانند نظریه‌ی تابعی چگالی^۳ به وجود آمدند.

در این فصل به توضیح چارچوب نظری مسأله پرداخته می‌شود. بحث با مقدمه‌ای بر محاسبات اصول اولیه شروع می‌شود و سپس فیزیک ماده چگال با کمک معادله شرودینگر بس‌ذره‌ای بررسی می‌گردد. با وجود تقریبی بودن روش‌های بس‌ذره‌ای، این روش‌ها نتایج بسیار خوبی به دست می‌دهند. پیچیدگی‌های ناشی از آثار برهم‌کنشی الکترون‌ها را می‌توان با استفاده از رهیافت‌های مختلف آثار بس‌ذره‌ای وارد محاسبات نمود. از متداول‌ترین روش‌های این نوع بررسی استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی (*DFT*) است.

¹ *First Principle Calculations*

² *Independent Electron Approximation*

³ *Density Functional Theory*

با کمک تقریب بورن-اپنهاইمر^۱ یا آدیاباتیک^۲ می‌توان حرکت الکترون‌ها و هسته‌ها را مستقل از هم در نظر گرفت، این رهیافت پایه محاسبات اصول اولیه روش دینامیک مولکولی است.

۱-۲ معرفی محاسبات اصول اولیه

در فیزیک به محاسباتی اصول اولیه یا ابتدا به ساکن^۳ می‌گویند که مستقیماً در سطح قوانین فیزیک شروع شود و فرضیاتی مانند مدل تجربی و یا پارامترهای برازش را در نظر نگیرد. برای مثال محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از معادله شرودینگر مطابق با یک سری از فرضیات که شامل برازش مدل با اطلاعات تجربی نمی‌شود یک مطالعه ابتدا به ساکن یا اصول اولیه است [۱].

دنیای اطراف ما از مواد چگال ساخته شده‌است، یعنی موادی که با چگال شدن و تشکیل سیستم‌های پایدار از اتم‌ها و مولکول‌ها که عمدتاً در فازهای جامد و مایع هستند به کمینه انرژی دست پیدا می‌کنند. تنوع زیاد روش‌های تشکیل این گونه سیستم‌ها منجر به ایجاد گستره وسیعی از پدیده‌های فیزیکی می‌شود. می‌توان با انتخاب پدیده‌های ماکروسکوپی معینی که به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند مدلی تجربی یا نیمه تجربی برای محاسبه نتایج مشاهده شده تجربی ارائه کرد که اغلب فهم درستی از سیستم‌های مورد مطالعه را به دست می‌دهد. به کمک این روش می‌توان در مواردی به پیش‌بینی خواص سیستم‌هایی که به صورت تجربی مطالعه نشده‌اند نیز پرداخت. البته با توجه به پیچیدگی‌های سیستم‌های ماده چگال و دشواری ارائه‌ی مدل‌های دقیق، قدرت پیش‌بینی چنین روشی محدود خواهد بود. رهیافت اصول اولیه در سیستم‌های ماده چگال کاملاً متفاوت است. این مدل از بیان دانسته‌های ما راجع به کلیت سیستم‌های چگال آغاز می‌شود، به این صورت که همه آن‌ها از اتم ساخته شده‌اند که شامل هسته‌ی با بار مثبت و الکترون‌های با بار منفی هستند که برهم‌کنش‌های بین اتم‌ها، توسط برهم‌کنش بین همین اجزاء انجام می‌پذیرد. فیزیک سیستم‌های ماده چگال ناشی از همین برهم‌کنش‌های اولیه است. اگر بتوان برهم‌کنش‌های الکترون‌ها و هسته‌ها را مدل‌سازی نمود، آن‌گاه تمام پدیده‌های پیچیده‌ی فیزیکی ناشی از این برهم‌کنش‌ها به طور طبیعی در محاسبات پدیدار خواهد شد. فیزیک این برهم‌کنش‌های بسیار ساده است. تنها دو نوع متفاوت از ذرات وجود دارد که رفتار آن‌ها عموماً توسط اصول کوانتوم مکانیک بیان می‌شود. عاملی که باعث دشواری محاسبات اصول اولیه می‌شود پیچیدگی فیزیکی مسأله نیست، بلکه حجم سنگین محاسبات عددی است که با پیشرفت تکنیک‌های نظری و محاسباتی، رفته‌رفته دقیق‌تر و راحت‌تر می‌شوند [۲].

¹ Born-Oppenheimer Approximation

² Adiabatic Approximation

³ Ab initio

۳-۱ سیستم‌های بس ذره‌ای

بلورها سیستم‌های بس ذره‌ای شامل تعداد بسیار زیادی (از مرتبه عدد آووگادرو) الکترون و یون‌های مختلف هستند و در چارچوب مکانیک کوانتومی غیر نسبی با هامیلتونی زیر توصیف می‌شوند

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I,J} \frac{e^2}{|R_I - R_J|} \quad (1-1)$$

که \hbar ثابت پلانک تقسیم بر 2π ، m و M_I به ترتیب جرم الکترون و یون I ام، r_i و R_I به ترتیب مکان الکترون I ام و یون I ام و e بار الکترون و Z_I عدد اتمی یون I ام است. جملات طرف راست رابطه فوق به ترتیب توصیف‌کننده انرژی جنبشی الکترون‌ها و یون‌ها و برهم‌کنش‌های الکترون-یون، الکترون-الکترون و یون-یون هستند.

این هامیلتونی به طور هم‌زمان دینامیک الکترون‌ها و یون‌ها را توصیف می‌کند اما با توجه به این‌که جرم نوعی یون‌ها خیلی سنگین‌تر از الکترون‌ها است (از مرتبه ۲۰۰۰ برابر) از یک تقریب مهم و مشهور به نام تقریب بورن-اپنهایمر (آدیاباتیک) برای ساده‌سازی آن استفاده می‌شود. این تقریب هر چند به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نمی‌باشد اما تاثیر به سزایی در کاهش حجم محاسبات مورد نیاز برای حل سیستم‌های بس ذره‌ای دارد.

تقریب بورن-اپنهایمر به این صورت است که چون جرم یون‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها است تحرک پذیری آن‌ها بسیار کمتر از الکترون‌ها بوده و در نتیجه در مقیاس زمانی حرکت الکترون‌ها می‌توان یون‌ها را ثابت فرض کرد. به عبارت دقیق‌تر دینامیک یون‌ها تاثیری بر دینامیک الکترون‌ها ندارد و معادلات حرکت الکترون‌ها تنها به وسیله مکان یون‌ها مشخص می‌شود. بنابراین هامیلتونی حاکم بر بخش الکترونی یک سیستم بس ذره‌ای را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2-1)$$

معادله‌ی حالت بخش الکترونی سیستم بس ذره‌ای با حل معادله‌ی شرودینگر $H\Psi^\alpha = E\Psi^\alpha$ که α عدد کوانتومی اسپینی است، استخراج خواهد شد البته با توجه به جرم زیاد یون‌ها دینامیک آن را به روش کلاسیکی نیز می‌توان مطالعه کرد.

هر چند اعمال تقریب آدیاباتیکی هامیلتونی بس ذره‌ای را به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می‌دهد اما حل بخش الکترونی سیستم‌های بس ذره‌ای نیز بسیار مشکل است. به طور مثال در روش‌های محاسباتی برهم‌کنش آرایشی و مونت‌کارلو^۱ی کوانتومی که مستقیماً و بدون اعمال هیچ‌گونه تقریبی هامیلتونی بخش الکترونی را حل می‌کنند با استفاده از رایانه‌های پیشرفته امروزی فقط حل سیستم‌های چند ده الکترونی امکان‌پذیر است. با کمی دقت می‌توان دید که منشأ پیچیدگی این هامیلتونی جمله‌ی سوم آن است که مربوط به برهم‌کنش دوبه‌دوی الکترون‌ها با هم است. در صورت حذف آن H را می‌توان به صورت جمع هامیلتونی‌های تک‌الکترونی نوشت ($H = \sum_i h_i$) و حل سیستم N الکترونی به حل N سیستم تک‌الکترونی کاهش می‌یابد. اما حضور برهم‌کنش الکترون-الکترون مانع از جداسازی سیستم به بخش‌های تک‌الکترونی می‌شود. به عبارت دیگر این جمله منشأ پدیده‌ی مهمی به نام همبستگی بین الکترون‌ها می‌شود که موجب نوعی حرکت و دینامیک جمعی در الکترون‌ها شده و توصیف سیستم را با استفاده از معادلات تک‌الکترونی ناممکن می‌سازد. همبستگی الکترونی هرچند به لحاظ نظری موجب دردهای فراوانی برای حل سیستم‌های بس ذره‌ای می‌شود، اما به لحاظ عملی به وجود آورنده‌ی پدیده‌های فیزیکی مهمی نظیر گذار فلز-نیم‌رسانا، اثر کاندو، سیستم‌های فرمیونی سنگین، ابررسانایی دمای بالا، اثر کوانتومی هال، و بسیاری پدیده‌های دیگر است [۳].

۱-۴ نظریه‌ی تابعی چگالی

نظریه‌ی تابعی چگالی DFT یکی از موفق‌ترین نظریه‌های جدید برای محاسبه خواص مواد است که رهیافت فوق‌العاده‌ای را در توصیف خواص حالت پایه جامدات اعم از فلزات، نیم‌رساناها و مواد عایق ارائه می‌دهد. این روش در سال ۱۹۶۵ میلادی برای محاسبه ساختار الکترونی جامدات به کار گرفته شده که موفق‌تر از روش هارتری-فوک^۲ است.

مزیت این روش نسبت به تقریب‌های هارتری^۳ و هارتری-فوک در این است که در این نظریه به جای استفاده از تابع موج با $3N$ متغیر مستقل از چگالی الکترونی با تنها سه متغیر مکان (x, y, z) استفاده شده است. این نظریه ابتدا توسط هوهنبرگ^۴ و کوهن^۵ پایه‌ریزی شد [۴] و سپس توسط کوهن و شم^۶ گسترش یافت [۶ و ۵].

¹ Monte-Carlo

² Hartree-Fock

³ Hartree

⁴ Hohenberg

⁵ Kohn

⁶ Sham

نظریه هوهنبرگ و کوهن برای حالت پایه یک سیستم از فرمیون‌های بدون اسپین (ذراتی که از تابع توزیع فرمی-دیراک^۱ پیروی می‌کنند) در یک پتانسیل خارجی به کار می‌رود. بنابراین کاربرد اصلی این نظریه برای سیستم‌هایی از الکترون‌هاست که برای آن‌ها برهم‌کنش اسپینی صرف‌نظر می‌شود. این نظریه در محاسبه ساختار الکترونی و انرژی کل در علوم مختلف از جمله فیزیک ماده چگال، فیزیک سطح، شیمی کوانتومی، زیست‌شناسی کوانتومی کاربرد دارد [۸ و ۷].

۵-۱ تقریب الکترون مستقل

یکی از راهکارهای مهم برای غلبه بر مشکلات ناشی از حضور همبستگی در هامیلتونی بس الکترونی، جایگزینی آن با جمله‌هایی از نوع برهم‌کنش الکترون با یک پتانسیل خارجی است. در این راهکار فرض می‌شود که هر الکترون با پتانسیل مؤثر ناشی از بقیه‌ی الکترون‌ها برهم‌کنش می‌کند. اولین مدل در روش چارچوب پتانسیل مؤثر را هارتری در سال ۱۹۲۸ ارائه داد که در آن برهم‌کنش الکترون-الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک که پتانسیل هارتری (V_H) نامیده می‌شود، جایگزین شده بود:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \sum_i V_H(r_i) \quad V_H(r) = \int dr' \frac{en(r')}{|r-r'|} \quad (۳-۱)$$

که $n(r)$ چگالی الکترونی است. هامیلتونی به دست آمده جداپذیر بوده و به بخش‌های تک‌الکترونی تقسیم می‌شود. به همین دلیل به این تقریب (و همه تقریب‌های مبتنی بر روش پتانسیل مؤثر) تقریب الکترون مستقل (یا غیر برهم‌کنشی) گفته می‌شود که به خاطر حذف برهم‌کنش الکترون-الکترون در سیستم بس الکترونی^۲ است. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهم‌کنش الکترون-الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی سیستم نیست اما با قبول این فرض که پتانسیل هارتری قسمت اعظم پتانسیل برهم‌کنش الکترون-الکترون را شامل می‌شود می‌توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی به دست آمده در تقریب هارتری فاصله‌ی کمی با مقادیر واقعی داشته باشد. هامیلتونی کامل‌تری که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارائه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی می‌باشد هامیلتونی کوهن-شم است. این هامیلتونی بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و برای توصیف حالت پایه‌ی سیستم‌های بس الکترونی توسعه پیدا کرده است. هر چند شکل‌هایی از آن که برای توصیف حالت‌های برانگیخته مناسب هستند نیز ارائه شده است [۳].

^۱ Fermi-Dirac

^۲ Poly-electron

۶-۱ تقریب بورن-پنهایمر

با توجه به این که یونها حدوداً دو هزار بار سنگین تر از الکترون‌ها هستند، بنابراین حرکتشان خیلی کندتر از آنها خواهد بود. لذا تنها حرکت الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود و از حرکت یونها چشم‌پوشی می‌شود که این تقریب به تقریب بورن-پنهایمر یا آدیاباتیک معروف است [۹].

با استفاده از این تقریب درجات آزادی الکترونی و یونی از هم جدا شده و موقعیت‌های یونی به صورت پارامترهایی ثابت در نظر گرفته می‌شود و سرانجام با حل مسأله بس الکترونی، در حضور یون‌های ثابت توابع موج الکترونی حالت پایه به دست می‌آیند.

به این ترتیب از جمله دوم در هامیلتونی (۱-۱) صرف‌نظر می‌شود و هامیلتونی شامل دو بخش یونی و الکترونی می‌شود. بخش یونی، پتانسیل برهم‌کنشی یونها و بخش الکترونی، انرژی جنبشی الکترون‌ها و پتانسیل برهم‌کنشی آنها با یکدیگر و با یونها را دربر می‌گیرد. به همین ترتیب انرژی نهایی سیستم هم شامل همین دو بخش خواهد بود که برای یک مجموعه از اتم‌ها با موقعیت‌های ثابت، بخش یونی مقدار ثابتی خواهد داشت. بنابراین باید به دنبال سهم الکترونی باشیم، که پاسخ معادله شرودینگر زیر است:

$$\hat{H}_e(r)\varphi(r) = E_e\varphi(r) \quad (۴-۱)$$

یکی از روش‌های مناسب برای یافتن این انرژی استفاده از روش وردشی است. بر طبق این روش، انرژی الکترونی حالت پایه را می‌توان از کمیته‌سازی عبارتی که متناسب با تابع موج بس‌ذره‌ای است به دست آورد:

$$E_e = \min_{\varphi} E_e[\varphi] = \min_{\varphi} \langle \varphi | H_e | \varphi \rangle \quad (۵-۱)$$

تابع موج الکترونی حالت پایه، تابع موجی است که $E_e[\varphi]$ را کمیته می‌سازد. کمیته‌سازی رابطه فوق، که نیاز به اطلاع از تابع موج بس‌ذره‌ای الکترونی دارد، کاری دشوار و عملاً غیر ممکن است [۱۰ و ۱۱ و ۱۲].

۷-۱ تقریب هارتری

در سیستم‌های بس‌ذره‌ای الکترون‌ها به همدیگر جفت شده‌اند یعنی هر الکترون وابسته به سایر الکترون‌هاست. بنابراین برای حل معادله شرودینگر مربوط به الکترون‌ها باید سیستمی شامل 10^{23} معادله مختلف هم‌زمان حل شوند که مسلماً چنین محاسباتی پیچیده‌اند. در نتیجه نیاز به برخی تقریب‌ها و ساده‌سازی‌ها است. هارتری مسأله را با فرضی در مورد شکل تابع موج بس‌ذره‌ای، که به صورت مجموعه‌ای از حاصل ضرب توابع موج تک‌ذره‌ای بود ساده‌سازی کرد:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n) \quad (6-1)$$

که هر کدام به تنهایی در معادله (۱-۱) صدق می‌کنند:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{|r_i - R|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (7-1)$$

با استفاده از روش وردشی هارتری، معادلات هامیلتونی برای سیستم بس‌ذره‌ای الکترونی به دست می‌آید. در واقع برای سیستم N الکترونی N معادله وجود دارد و N الکترون با همدیگر تابع موج بس‌ذره‌ای سیستم را خواهند ساخت.

تقریب هارتری امکان محاسبه تابع موج تک‌ذره‌ای تقریبی برای الکترون‌های بلور و در نتیجه ویژگی‌های بلور مورد نظر را فراهم می‌کند. از ایرادات این تقریب در نظر نگرفتن اسپین برای الکترون‌ها، که فرمیون هستند و چشم‌پوشی از برهم‌کنش الکترون-الکترون است. پتانسیل مؤثری برای الکترون‌ها به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$U_{eff}(r) = e^2 \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|} \quad (8-1)$$

مهم‌ترین دلیل شکست این تقریب در فرض اولیه تابع موج کل قرار دارد. طبق اصل طرد پائولی^۱ بیش از دو الکترون نمی‌توانند در حالت اوربیتالی یکسان باشند. چنین زوجی باید در جهت‌های مخالف باشند. ثانیاً الکترون‌ها از نظر فیزیکی غیر قابل تمیز از هم هستند و در نتیجه تابع موج $\psi(r_1, r_2, \dots)$ نسبت به تغییر هر دو مجموعه r_i

¹ Pauli exclusion principle

و r_j باید نامتقارن باشد، در حالی که تابع موج مطرح شده توسط هارتری متقارن بوده است. به عبارت دیگر اصل طرد پائولی در نظریه هارتری صدق نمی کند که این نقایص بعداً توسط فوک و اسلیتر^۱ اصلاح شد [۱۳].

۸-۱ تقریب هارتری-فوک-اسلیتر

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

$$\Psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_ns_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1s_1) & \psi_1(r_2s_2) & \dots & \psi_1(r_ns_n) \\ \psi_2(r_1s_1) & \psi_2(r_2s_2) & \dots & \psi_2(r_ns_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(r_1s_1) & \psi_n(r_2s_2) & \dots & \psi_n(r_ns_n) \end{vmatrix} \quad (9-1)$$

معادله هارتری-فوک کاملاً شبیه معادله هارتری است، با این تفاوت که به آن یک جمله تبادلی اضافه شده است که ناشی از برهم کنش اسپین الکترون‌هاست

$$H = H_{hartree} - \sum_j \int dr' \frac{1}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \delta_{s_i s_j} \psi_i(r) \quad (10-1)$$

$$H\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

این پتانسیل تبادلی^۲ نتیجه مستقیم کاربرد اصل طرد پائولی و تابع موج متقارن است. حل این معادله نیز دشواری‌های خاص خود را دارد. علی‌رغم پیچیدگی این محاسبات، روش هارتری فوک به برخی نتایج غیرفیزیکی منجر می شود که باید با استفاده از نظریه استتار این نارسائی‌ها را برطرف کرد. کوشش برای دست‌یابی به یک معادله تک‌ذره‌ای که آثار بس‌ذره‌ای را به بهترین وجه شامل باشد ادامه پیدا کرد. از جمله روش‌های بسیار موفق و فراگیر نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) است.

¹ Slater

² Exchange Potential

۹-۱ نظریه ی هوهنبرگ-کوهن

اساس نظریه تابعی چگالی، در سال ۱۹۶۴ توسط هوهنبرگ و کوهن پی ریزی شد [۴]. بر طبق قضیه هوهنبرگ-کوهن هیچ دو پتانسیل متفاوتی که روی الکترون‌های یک سیستم معین اثر کنند نمی‌توانند چگالی بار الکترونی یکسانی را نتیجه دهند. یعنی چگالی حالت پایه سیستم بس الکترونی، صرف نظر از یک ثابت به طور یکتا پتانسیل خارجی $V_{ext}(r)$ را تعیین می‌کند. چون پتانسیل خارجی نیز مشخص‌کننده هامیلتونی سیستم است. تمامی کمیت‌هایی که از هامیلتونی نتیجه می‌شوند (نظیر تابع موج، انرژی جنبشی، انرژی برهم‌کنش الکترون-الکترون و غیره) را می‌توان به صورت تابعی از چگالی نوشت. به عبارت دیگر تمامی خواص فیزیکی سیستم متشکل از الکترون-های برهم‌کنشی به طور یکتا توسط توزیع چگالی بار حالت پایه آن تعیین می‌شوند.

با استفاده از نتیجه فوق و اصل وردشی، انرژی کل الکترونی حالت پایه را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

$$E_n[n] = \min_n \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = \min_n \left\{ \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n] \right\} \quad (11-1)$$

که در آن $F[n]$ تابع هوهنبرگ-کوهن نامیده شده و به این صورت تعریف می‌شود:

$$F[n] = \min_n \{ \langle \Phi | T_e + V_{e-e} | \Phi \rangle \} \quad (12-1)$$

بنابراین در نظریه تابعی چگالی توصیف حالت پایه اساساً به کمینه‌سازی تابع زیر برمی‌گردد:

$$E_e[n] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n] \quad (13-1)$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود تابع هوهنبرگ-کوهن یک تابع عمومی است، به این معنی که در تعریف این تابع معادله (۱۲-۱) پتانسیل خارجی وارد نشده است و فقط تابعی از خواص الکترونی سیستم است که در همه جامدات، فارغ از اثر یون‌ها، عبارتی یکسان است.

۱۰-۱ معادلات کوهن-شم

معادلات کوهن-شم که در سال ۱۹۶۵ منتشر شدند نظریه‌ی تابعی چگالی را به یک ابزار مناسب برای به دست آوردن چگالی حالت پایه تبدیل کردند [۵]. آن‌ها با توجه به قضیه‌ی اول هوهنبرگ-کوهن که چگالی حالت پایه را توصیف‌کننده‌ی همه‌ی خواص سیستم معرفی می‌کند. یک سیستم کمکی برای حل مسأله بس الکترونی در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه‌ی مسأله‌ی اصلی یکی است اما تابع موج آن متشکل از ذرات مستقل (غیر برهم‌کنشی) بوده و به مراتب از تابع موج سیستم اصلی که متشکل از الکترون‌های همبسته است ساده‌تر است. با توجه به یکسان بودن چگالی‌های حالت پایه، با حل سیستم کمکی چگالی حالت پایه‌ی سیستم اصلی استخراج شده و به دنبال آن طبق نظریه‌ی تابعی چگالی، کلیه‌ی خواص سیستم قابل دست‌یابی است. مزیت سیستم کمکی این است که ذرات تشکیل‌دهنده آن هم‌جرم الکترون هستند اما از طریق یک پتانسیل مؤثر با هم

برهم‌کنش می‌کنند و برهم‌کنش جفتی در این سیستم وجود ندارد. بنابراین هامیلتونی کوهن-شم به بخش‌های تک الکترونی جداپذیر بوده و ویژه‌حالت‌های الکترون‌های مستقل $(\varphi_i^\alpha(r))$ توصیف‌کننده‌ی سیستم خواهند بود. اگر سهم انرژی برهم‌کنش الکترون‌ها از طریق پتانسیل مؤثر انرژی مؤثر E_{eff} نامیده می‌شود انرژی کل سیستم کمکی کوهن-شم به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{eff} \quad (14-1)$$

که T_{ks} سهم انرژی جنبشی ذرات غیربرهم‌کنشی سیستم کمکی و E_{ext} سهم انرژی برهم‌کنش این ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$T_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} \langle \varphi_i^\alpha | \nabla^2 | \varphi_i^\alpha \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} |\nabla \varphi_i^\alpha|^2 \quad (15-1)$$

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \quad n(r) = \sum_{i,\alpha} |\varphi_i^\alpha|^2$$

در نظریه‌ی هارتری مشاهده شد که پتانسیل مؤثر برهم‌کنش بین الکترون‌ها با پتانسیل هارتری تقریب زده می‌شود و بنابراین انتظار می‌رود که سهم عمده‌ی E_{eff} در سیستم کوهن-شم از انرژی پتانسیل هارتری تشکیل شود. به همین دلیل مرسوم است که انرژی مؤثر را به صورت جمع انرژی پتانسیل هارتری (E_H) و یک جمله‌ی تصحیحی کوچک بنویسند: $E_{eff} = E_H + E_{xc}$ جمله‌ی تصحیحی انرژی تبادلی-همبستگی¹ نام دارد و توصیف‌کننده‌ی وجوه کوانتومی برهم‌کنش الکترون-الکترون است که در پتانسیل کلاسیک هارتری لحاظ نشده است. بنابراین انرژی کل سیستم کوهن-شم (رابطه‌ی ۱-۱۴) به صورت زیر خواهد شد:

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} |\nabla \varphi_i^\alpha|^2 + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + \frac{1}{2} e^2 \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{ext}[n(r)] \quad (16-1)$$

با مقایسه انرژی کل سیستم کمکی و تابع انرژی سیستم اصلی $(E[n] = T[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{int}[n])$ انرژی تبادلی-همبستگی محاسبه می‌شود:

$$T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc} = T + E_{ext} + E_{int} \Rightarrow E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{int} - E_H) \quad (17-1)$$

مشاهده می‌شود الکترون با انرژی هارتری تشکیل شده است. انرژی تبادلی-همبستگی سهم کوچکی از انرژی کل است که شکل دقیق آن نامشخص است و روش‌های متنوعی برای تقریب زدن آن توسعه پیدا کرده‌است. برای دست‌آوردن هامیلتونی کوهن-شم، با توجه به اصل وردشی ریلی-ریتر در مکانیک کوانتوم، با در نظر گرفتن تعامل ویژه توابع و با قید ثابت بودن تعداد ذرات از تابع انرژی کوهن-شم وردش گرفته می‌شود:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} (E_{ks} - \epsilon \int n(r) d^3r) = 0 \quad (18-1)$$

¹ Exchange-Correlation Energy

با استفاده از رابطه‌ی (۱۶-۱) وردش جملات مختلف انرژی کوهن-شم را می‌توان به شکل زیر انجام داد. برای انرژی جنبشی داریم:

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} = \frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{k,\sigma} \langle \varphi_k^\sigma | \nabla^2 | \varphi_k^\sigma \rangle \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i^\alpha \quad (19-1)$$

اما چون بقیه‌ی جملات تابع چگالی الکترونی هستند برای وردش‌گیری آن‌ها از قانون مشتق‌گیری زنجیره‌ای استفاده می‌شود:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} = \frac{\delta n}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \left(\sum_{k,\alpha} \varphi_k^{\alpha*} \varphi_k^\alpha \right) \frac{\delta}{\delta n} = \varphi_i^\alpha \frac{\delta}{\delta n} \quad (20-1)$$

بنابراین برای انرژی هارتزی و پتانسیل خارجی داریم:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} (E_{ext} + E_H) &= \varphi_i^\alpha \frac{\delta}{\delta n} (E_{ext} + E_H) = \\ \varphi_i^\alpha (r) \left(V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r') dr'}{|r-r'|} \right) &= \varphi_i^\alpha (r) (V_{ext}(r) + V_H(r)) \end{aligned} \quad (21-1)$$

و برای انرژی تبادل همبستگی:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} (E_{xc}[n(r)]) = \varphi_i^\alpha (r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \varphi_i^\alpha (r) V_{xc}(r) \quad (22-1)$$

می‌بینیم که پتانسیل تبادل-همبستگی از وردش تابع انرژی مربوطه $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta n$ نسبت به چگالی الکترونی به دست می‌آید. با جایگزینی نتایج به دست آمده در روابط ۱۹-۱، ۲۱-۱ و ۲۲-۱ در رابطه‌ی ۱۸-۱ دسته معادلات تک‌ذره‌ی کوهن-شم به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \varphi_i^\alpha (r) = \epsilon \varphi_i^\alpha (r) \quad (23-1)$$

و در نتیجه هامیلتونی کوهن-شم بدین صورت استخراج می‌شود:

$$H_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (24-1)$$

تنها جمله‌ی ناشناخته‌ی هامیلتونی کوهن-شم پتانسیل تبادل-همبستگی است که رابطه‌ی دقیقی برای آن وجود ندارد و به همین خاطر روش‌های مختلفی برای تقریب آن توسعه یافته است. به عنوان مثال در تقریب چگالی موضعی (LDA)^۱ که تقریبی نسبتاً ساده اما کارا و مورد استفاده است بخش تبادل از انرژی تبادل-همبستگی با حل دقیق یک گاز الکترونی همگن در چارچوب نظریه‌ی هارتزی-فوک فرمول‌بندی می‌شود. بخش همبستگی آن

^۱ Local Density Approximation

با روش محاسباتی مونت کارلوی کوانتومی که روشی دقیق برای حل سیستم‌های بس‌ذره‌ای است استخراج می‌شود. تقریب پراستفاده دیگری که نسخه تعمیم‌یافته و بهبودیافته‌ی LDA محسوب می‌شود تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA)^۱ نام دارد و فرمول‌بندی‌های مختلفی از آن توسعه پیدا کرده است. در این تقریب انرژی تبادلی-همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی به گرادیان‌های آن نیز بستگی پیدا می‌کند و بنابراین انتظار بر این است که برای سیستم‌هایی که تغییرات چگالی الکترونی در آن‌ها زیاد است مناسب‌تر باشد.

امروزه هامیلتونی کوهن-شم برای مطالعه‌ی خواص گوناگون طیف وسیعی از مواد و ترکیبات به کار می‌رود. اما با توجه به حضور هیچ اثر اسپینی یا مغناطیسی، به نظر می‌رسد که نمی‌توان از آن برای مطالعه سیستم‌های مغناطیسه استفاده کرد. با وجود این بررسی‌های نظری نشان می‌دهد که علی‌الاصول، نظریه‌ی تابعی چگالی در شکل اولیه‌ی آن (فرمول‌بندی ارائه شده در بالا) قادر به توصیف سیستم‌های مغناطیسی نیز می‌باشد، زیرا مغناطش سیستم‌های بس‌ذره‌ای نیز مانند همه خواص آن‌ها یک تابع از چگالی کل حالت پایه است ($m[n(r)]$). اما با استفاده از DFT برای مطالعه سیستم‌های مغناطیسی با در نظر گرفتن چگالی کل حالت پایه به عنوان تنها توصیف‌کننده‌ی سیستم نیاز به تابع‌های بسیار غیرجایگزیده برای انرژی تبادلی-همبستگی دارد [۳].

در عمل به جای استفاده از تابع‌های پیچیده تبادلی-همبستگی از یک فرمول‌بندی تغییر یافته‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی، که معادل تعمیم آن به سیستم‌های شامل میدان مغناطیسی خارجی است، استفاده می‌شود. در این حالت به جای چگالی کل حالت پایه، مؤلفه‌های اسپینی آن توصیف‌کننده‌ی خواص سیستم هستند. البته با توجه به شکل صریح انرژی هارتزی و انرژی پتانسیل خارجی، این دو همچنان تابع چگالی کل خواهد ماند و تنها در تابع انرژی تبادلی-همبستگی این انعطاف‌پذیری وجود دارد که آرگومان‌های آن به مؤلفه‌های اسپینی چگالی الکترونی تعمیم یابد.

۱-۱۱ تقریب چگالی موضعی (LDA)

تقریب چگالی موضعی، روشی برای تعیین انرژی همبستگی-تبادلی است که تا مدت‌ها تقریبی مناسب برای توصیف ساختارهای اتمی به شمار می‌رفت. در این تقریب برای محاسبه انرژی همبستگی-تبادلی از فرمول‌های گاز همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود. با توجه به این‌که پتانسیل تبادلی-همبستگی گاز الکترون همگن تابعی از چگالی است، در این تقریب سیستم غیر همگن با چگالی موضعی $\rho(r)$ معادل با سیستم گاز الکترونی همگن با همان چگالی $\rho(r)$ در نظر گرفته می‌شود

$$E_{xc}^{inhom}[\rho(r)] \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) dr \quad (25-1)$$

¹ Generalized Gradient Approximation

$\mathcal{E}_{xc}(r)$ چگالی انرژی همبستگی-تبادلی گاز الکترون همگن با چگالی $\rho(r)$ است. بنابراین در تقریب چگالی موضعی، برای انرژی همبستگی-تبادلی رابطه‌ی زیر در نظر گرفته می‌شود [۱۴ و ۱۵].

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho(r)) dr \quad (26-1)$$

مرسوم است که انرژی همبستگی-تبادلی، به دو قسمت همبستگی و تبادلی تقسیم می‌شود:

$$\mathcal{E}_{xc}[n] = \mathcal{E}_x[n] + \mathcal{E}_c[n] \quad (27-1)$$

که در آن قسمت تبادلی برابر با انرژی تبادلی به ازای هر الکترون یک گاز الکترونی همگن است و براساس دیدگاه هارتزی-فوک به این صورت بیان می‌شود:

$$\mathcal{E}_x[n] = \frac{-3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} \quad (28-1)$$

برای انرژی همبستگی غالباً از مقادیری که توسط سپرلی-آلدر^۱ از شبیه‌سازی مونت کارلوی گاز الکترونی همگن به دست آمده، استفاده می‌شود [۱۵]. از تقریب چگالی موضعی می‌توان برای محاسبه خواص ساختاری مواد از قبیل مدول حجمی (B)، ثابت شبکه و عامل ساختار کمک گرفت [۱۶].

این تقریب در سیستم‌هایی که چگالی آن‌ها ثابت است و یا به کندی تغییر می‌کند کاربرد دارد. و عمدتاً برای به دست آوردن خواص حالت پایه مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه تقریب LDA پرکاربردترین تقریب در DFT است اما برای حالت برانگیخته کارایی ندارد. قدم منطقی بعدی در بهبود بخشیدن LDA در نظر گرفتن سهم همبستگی-تبادلی هر حجم بی‌اندازه کوچک می‌باشد که به چگالی موضعی در آن حجم وابسته نیست اما به چگالی در حجم‌های همسایه وابسته است. به عبارت دیگر گرادیان چگالی نقش بازی می‌کند این تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA نامیده می‌شود.

۱۲-۱ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

این تقریب گسترده‌ترین کاربرد را در نظریه تابعی چگالی (DFT) دارد و پیچیده‌تر از LDA است. در این تقریب انرژی همبستگی-تبادلی به صورت انتگرال تابعی از چگالی الکترونی و شیب آن ارائه می‌شود:

$$E_{xc}[n] = \int \rho_{xc}(r) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(r) dr \quad (29-1)$$

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}(r) = \mathcal{E}_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (30-1)$$

تقریب شیب تعمیم‌یافته در سال ۱۹۹۲ توسط پردو^۲ [۱۷] و در سال ۱۹۹۶ توسط برک و ارزمرهاف^۱ به پارامترهای مختلف فرمول‌بندی شد [۱۸].

¹ Ceperly_Alder

² Perdew

۱-۱۳-۱ رهیافت شبه پتانسیل موج تخت^۲

برای استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی در محاسبات مربوط به سیستم‌های واقعی، لازم است معادلات کوهن-شم حل شود. برای این کار باید توابع موج الکترونی را بر حسب یک مجموعه از توابع پایه بسط داد. در فیزیک حالت جامد که غالباً با سیستم‌های بلورین سروکار داریم عموماً از یک دسته موج تخت^۳ برای نمایش اوربیتال‌های الکترونی و از شبه پتانسیل‌ها^۴ برای نمایش هسته و الکترون‌های مغزی استفاده می‌شود.

۱-۱۳-۱ مجموعه توابع موج تخت

در جامدات بلورین که توابع موج الکترونی شکل تابع بلاخ را دارند می‌توان آن‌ها را به صورت حاصل ضرب یک تابع موج تخت در یک تابع تناوبی نوشت:

$$\psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = (N\Omega_0)^{1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{m\vec{k}}(\vec{r}) \quad (31-1)$$

که در آن N تعداد یاخته‌های واحد در جعبه تناوبی بورن-فن-کارمن^۵ و Ω_0 حجم یاخته یکه است. m و \vec{k} به ترتیب شماره نوارها و بردار موج هستند. توابع $u_{m\vec{k}}$ در شرط بهنجارش زیر صدق می‌کنند:

$$\langle u_{m\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle = \delta_{mn} \quad (32-1)$$

که در آن ضرب اسکالر توابع تناوبی به صورت زیر تعریف شده است:

$$\langle f | g \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int f^*(\vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} \quad (33-1)$$

¹ Burke and Ernzerhof

² The Plane Wave Pseudopotential Approach

³ Plane Wave Basic Set

⁴ Pseudopotentials

⁵ Born-Von-Karman

چگالی الکترونی سیستم با انتگرال گیری روی کل منطقه بریلوئن و جمع روی همه نوارهای اشغال شده به دست می آید یعنی:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_m^{occ} S u_{m\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{m\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{k} \quad (34-1)$$

که در آن S عدد اشغال حالتها در نوار ظرفیت است. به دلیل تناوبی بودن فضای حقیقی، فضای \vec{k} نیز تناوبی است به طوری که برای محاسبه چگالی الکترونی فقط نقاط \vec{k} هایی که در منطقه بریلوئن قرار دارند در نظر گرفته می شوند. چون تابع موج الکترونی در نقاط \vec{k} هایی که به هم نزدیکند تقریباً یکسان است، می توان تابع موج الکترونی را در یک ناحیه از فضای \vec{k} را با تابع موج در یک نقطه \vec{k} متعلق به آن ناحیه نشان داد و در نتیجه انتگرال روی کل منطقه بریلوئن را با یک جمع روی تعداد محدودی از نقاط \vec{k} جایگزین کرد. بدین طریق می توان با اطلاع داشتن از حالت های الکترونی روی یک مجموعه محدود نقاط \vec{k} خاص، چگالی و دیگر کمیت ها را به دست آورد [۱۹ و ۲۰ و ۲۱ و ۲۲].

تابع تناوبی $u_{m\vec{k}}(\vec{r})$ را می توان بر حسب امواج تخت بسط داد:

$$u_{m\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{m\vec{k}}(\vec{G}) \quad (35-1)$$

که در آن ضرایب $u_{m\vec{k}}(\vec{G})$ تبدیل فوریه $u_{m\vec{k}}(\vec{r})$ و \vec{G} بردار شبکه وارون است. پس:

$$u_{m\vec{k}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{m\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (36-1)$$

به همین ترتیب توابع موج الکترونی را می توان به صورت یک مجموعه از امواج تخت نوشت:

$$\psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = (N\Omega_0)^{1/2} \sum_{\vec{G}} u_{m\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (37-1)$$

جمع بالا که در اصل یک جمع نامحدود است، در عمل با در نظر گرفتن تنها امواج تختی که انرژی جنبشی آنها کمتر از یک انرژی قطع معین است به تعداد محدودی بردار \vec{G} محدود می شود که جمع را از نظر محاسباتی امکان پذیر می کند.

همان‌طور که مشاهده شد با استفاده از این روش مسأله شامل تعداد نامحدودی الکترون به صورت بسط تابع موج بر حسب تعداد نامحدودی بردار فضای وارون در منطقه اول بریلوئن نوشته شد که مسأله جدید با نمونه‌برداری از فضای \bar{k} در منطقه بریلوئن قابل حل است.

روش‌های مختلفی برای این نمونه‌برداری از فضای \bar{k} وجود دارد که می‌توان به دو روش متداول‌تر چادی و کوهن^۱ [۲۳] و همچنین مونخورست پک^۲ [۲۴] اشاره کرد. استفاده از مجموعه توابع موج تخت به خصوص برای انجام محاسبات مربوط به پاسخ سیستم برای اختلال خارجی مناسب است.

مجموعه توابع موج تخت تنها مجموعه‌ای نیست که می‌توان مورد استفاده قرار داد، علاوه بر آن می‌توان از مجموعه توابع موج اتمی نیز استفاده کرد. از مزیت‌های مجموعه توابع پایه‌ی موج تخت بر سایر مجموعه توابع، سادگی محاسبات و کامل بودن آن‌هاست به این معنی که تمام فضا را پوشش می‌دهند که این خصوصیت در تقابل با هر مجموعه پایه‌ی جایگزیده‌ای است علاوه بر این، امواج تخت تمام فضا را به طور یکسان پوشش می‌دهند به طوری که هیچ قسمتی بر سایر قسمت‌ها ارجحیتی ندارد.

۱-۱۳-۲ شبه پتانسیل

همان‌طور که در بخش ۱-۱۳ بیان شد، توابع موج الکترونی را می‌توان با استفاده از یک مجموعه موج تخت بسط داد. از طرفی توابع موج ظرفیت در ناحیه مغزی، به دلیل حضور پتانسیل یونی قوی در این ناحیه، نوسانات شدیدی دارد. این نوسانات باعث برقراری شرط تعامد بین توابع موج مغزی و توابع موج ظرفیت می‌شود که به دلیل اصل طرد پائولی لازم است. به دلیل نوسانات سریع موج، تعداد موج تخت لازم برای بسط زیاد است و این سبب طولانی شدن زمان لازم برای انجام محاسبات می‌شود. با استفاده از تقریب شبه‌پتانسیل می‌توان توابع موج الکترونی را توسط تعداد بسیار کمتری از امواج تخت بسط داد. چون بستگی اکثر خواص فیزیکی جامدات به الکترون‌های ظرفیت بیشتر از بستگی آن‌ها به الکترون‌های مغزی است، در تقریب شبه‌پتانسیل الکترون‌های مغزی و پتانسیل قوی یونی با شبه‌پتانسیل ضعیف‌تر که به جای توابع موج ظرفیت واقعی روی یک مجموعه از شبه‌توابع موج اثر می‌کند جایگزین می‌شود.

برای تولید شبه‌پتانسیل عموماً با استفاده از یک تابع چگالی معین برای انرژی تبادل-همبستگی، محاسبات تمام-الکترونی برای یک اتم منزوی در حالت پایه و برخی حالت‌های برانگیخته انجام می‌شود که بدین وسیله از این طریق مقادیر ویژه و توابع موج الکترون‌های ظرفیت به دست می‌آید. یک شکل پارامتری برای شبه پتانسیل انتخاب

¹ Chadi and Kohen

² Monkhorst and Pack

می‌شود و آنگاه پارامترها طوری تنظیم می‌شوند که یک محاسبه شبه اتمی با استفاده از همان شکل از انرژی تبدلی-همبستگی، که در محاسبات تمام-الکترونی مورد استفاده قرار گرفت، همان شبه توابع موجی را به دست می‌دهد که خارج از یک شعاع قطع r_c با توابع موج ظرفیت هم‌خوان باشند و هم شبه ویژه مقادیری را به دست می‌دهد که با ویژه مقادیر ظرفیت یکسان باشند. شبه پتانسیل‌هایی با r_c یک تا دو برابر شعاع مغزی ساخته شده‌اند. عموماً هر چه مقدار r_c کوچک‌تر باشد انتقال‌پذیری شبه پتانسیل بیشتر خواهد بود. هنگام تولید شبه پتانسیل قیدهایی اعمال می‌شود تا انتقال‌پذیری آن‌ها از یک محیط شیمیایی به محیط دیگر تضمین شود [۲۵ و ۲۶ و ۲۷].

شبه پتانسیل‌های نرم پایسته به اندازه حرکت زاویه‌ای وابستگی دارند و عملگرهایی غیر موضعی هستند. از نقطه نظر محاسباتی مناسب است که قسمت وابسته به اندازه حرکت زاویه‌ای شبه پتانسیل به صورت مجموعی از تعداد کمی از تصویرگرها در آید. این شبه پتانسیل‌ها را جداشدنی می‌نامند.

در روش شبه پتانسیل، پتانسیل خارجی V_{ext} با یک شبه پتانسیل جایگزین می‌شود که دارای مشارکت‌های موضعی و غیر موضعی از همه اتم‌های داخل هر یاخته با بردار شبکه \vec{R}_a است.

$$V_{ext}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{a,k} V_k(\vec{r} - \vec{t}_k - \vec{R}_a, \vec{r}' - \vec{t}_k - \vec{R}_a) \quad (38-1)$$

که در آن \vec{t}_k بردار مکان اتم‌های داخل یاخته واحد است. مشارکت هر اتم عبارت است از:

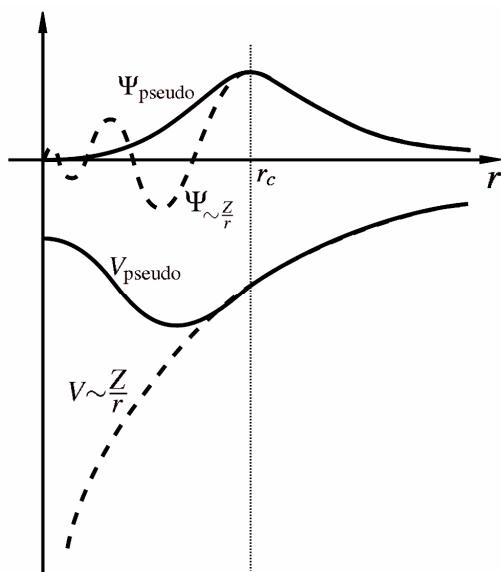
$$V_{ext}(\vec{r}, \vec{r}') = V_k^{loc}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + V_k^{sep}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (39-1)$$

قسمت غیر موضعی عموماً از نوع جداشدنی [۲۸ و ۲۹] است.

$$V_k^{sep}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\mu} e_{\mu k} \zeta_{\mu k}(\vec{r}) \zeta_{\mu k}^*(\vec{r}') \quad (40-1)$$

که در آن فقط تعداد کمی جمله جداشدنی که با μ برچسب زده شده است، حضور دارد. توابع $\zeta_{\mu k}$ توابعی کوتاه‌برد هستند و برای اتم‌های مجاور همپوشانی نمی‌کنند. قسمت موضعی بلندبرد است و دارای رفتار مجانبی

$$\frac{-Z_k}{r} \text{ است، که در آن } Z_k \text{ بار (شبه) یون است.}$$



شکل ۱-۱: تابع موج و پتانسیل کولنی هسته (خط چین) و شبه پتانسیل (خط پر) [۳۰]