



## مطالعه‌ی نظریه‌ی کاربردی کثافت برای محاسبات ساختمان الکترونی

### اتوم‌ها و مالیکول‌ها

پوهنیاړ جاوید قادری<sup>۳</sup>

تقریظ‌دهنده: پوهاند محمدیوسف جویان

مجله‌ی علمی-تحقیقی حوزه‌ی علوم  
طبیعی پوهنتون کابل، ۳ (۴) ۱۴۰۰

#### چکیده

نظریه‌ی کاربردی کثافت (DFT) یکی از پرکاربردترین طریقه‌ها برای محاسبات ابتدائی ساختمان اتوم‌ها، مالیکول‌ها، کرستل‌ها، سطوح و تأثیر متقابل بین آن‌ها می‌باشد. اما در کل، مقدمه‌ی نظریه‌ی کاربردی کثافت به‌طور اغلب طولانی تلقی می‌شود تا در نصاب‌های درسی مختلف گنجانیده شود. در این مقاله، مقدمه‌ی جای‌گزین در مورد نظریه‌ی کاربردی کثافت ارائه شده است و از نظریه‌هایی استفاده می‌کند که در ترمودینامیک به خوبی معرفی گردیده است، خصوصاً نظریه‌ی تغییر بین متغیرهای مستقل مختلف. موضوع اصلی نظریه‌ی کاربردی کثافت عبارت از یک تصور ممکن و مؤثری است که وابستگی پوتانشیل خارجی  $v(r)$  را به وابستگی به توزیع کثافت  $n(r)$  تعویض کرد و به عنوان یک راه‌کار مستقیم از انتقالات لجندری (Legendre) شناخته شده از پوتانشیل کیمیای  $\mu$  به تعداد ذرات  $N$ ، ارائه شده است. در این جا، این طریقه با استفاده از سیالات غیر یک‌نواخت ساده به عنوان مثال‌های ساده، برای معرفی تابع انرژی هوهنبرگ-کوهن و به‌دست آوردن معادلات کوهن-شام، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اصطلاحات کلیدی: نظریه‌ی کاربردی کثافت؛ معادلات کوهن-شام؛ توابع صریح؛ تابع انرژی هوهنبرگ-کوهن؛ تقریب کثافت موضعی

## A Study of Density Functional Theory (DFT) for the Computations of the Structure of Atoms and Molecules

Jr. Teaching Asst. Jawed Qaderi

#### Abstract

One of the most extensively used approaches for ab initio computations of the structure of atoms, molecules, crystals, surfaces, and their interactions is density functional theory (DFT). However, the standard introduction to DFT is sometimes deemed too long to be included in various curricula. Here is an alternative introduction to DFT that draws on principles from thermodynamics, particularly the idea of switching between different independent variables. The central idea of DFT, that it is possible and advantageous to replace the dependence on the external potential  $v(\mathbf{r})$  with a dependence on the density distribution  $n(\mathbf{r})$ , is presented as a simple generalization of the well-known Legendre transform from the chemical potential  $\mu$  to the number of particles  $N$ . Using classical non-uniform fluids as simple examples, this approach is used to explain the Hohenberg–Kohn energy functional and obtain the Kohn–Sham equations.

Keywords: Density Functional Theory; Kohn-Sham Equations; Explicit Functional; Hohenberg-Kohn Energy Functional; Local Density Approximation

#### ارجاع

قادری، جاوید. (۱۴۰۰). مطالعه‌ی نظریه‌ی کاربردی کثافت برای محاسبات ساختمان الکترونی اتوم‌ها و مالیکول‌ها. مجله‌ی علمی-تحقیقی حوزه‌ی علوم طبیعی پوهنتون کابل، شماره ۳ (۴)، صص ۴۳-۵۴.

<sup>۳</sup> استاد پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل

## مقدمه

نظریه‌ی کاربردی کثافت (DFT) در حال حاضر از جمله‌ی مؤثرترین طریقه‌ها برای محاسبه‌ی ساختمان اتوم‌ها، مالیکول‌ها، کرستل‌ها، سطوح و تأثیر متقابل بین آن‌ها می‌باشد. ساحه‌ی کاربرد آن از محدوده‌ی اتوم‌ها، مالیکول‌ها و جامدات تا هسته‌ها و سیال‌های کوانتومی و کلاسیک است. در فورمولیته‌ی منحصر-به فرد خود، نظریه‌ی کاربردی کثافت مشخصات حالت پایداری یک سیستم را ارائه می‌دهد و یک جا با آن، کثافت الکترونی نیز نقش کلیدی دارد. انواع مختلف کاربردهای نظریه‌ی کاربردی کثافت در سال‌های گذشته توسعه یافته است. این تنوع به دلیل مطالعه‌ی انرژی الکترونیکی حالت پایداری به عنوان تابعی از موقعیت هسته‌های اتومی که ساختمان مالیکولی و کرستلی را تعیین نموده، تغییر می‌کند و به قوه‌های که بالای هسته اتومی در هنگامیکه آن‌ها در موقعیت تعادل قرار ندارند، می‌پردازد (۱). در حال حاضر، نظریه‌ی کاربردی کثافت به طور مرتب برای حل و فصل چالش‌های فزیک اتومی و مالیکولی از قبیل محاسبه‌ی پوتانشیل‌های آیونیزیشن و طیف‌های ارتعاشی، مطالعه‌ی تعاملات کیمیاوی، ساختمان بایومالیکول‌ها و نوعیت موقعیت‌های فعال در کتلست‌ها و نیز در حل مسائل مربوط به فزیک مواد جامد مانند ساختمان‌های شبکه، انتقال فاز در جامدات و فلزات مایع، مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه براین، این طریقه‌ها باعث بهبود سیستم‌های دقیق دینامیکی مالیکولی شده است که در آن‌ها قوه‌ها به صورت میخانیکی کوانتومی ارزیابی می‌شوند (۲).

موضوع اصلی نظریه‌ی کاربردی کثافت عبارت از یک تصور ممکن و مؤثری است که وابستگی پوتانشیل خارجی  $v(r)$  را با وابستگی به توزیع کثافت  $n(r)$  تعویض کرد که به عنوان یک راه‌کار مستقیم از انتقالات لجندری (Legendre) شناخته شده از پوتانشیل کیمیاوی  $\mu$  به تعداد ذرات  $N$ ، ارائه شده است. با استفاده از این طریقه می‌توان به شناخت دقیق‌تر تابع هوهنبرگ-کوهن پرداخت و قضایای مرتبط به آن را بدست آورد. به طور کل، نظریه‌ی کاربردی کثافت شامل تابع انرژی برای سیستم‌های الکترونیکی، معادلات کوهن-شام و انرژی تبادل-همبستگی است. محاسبات نظریه‌ی کاربردی کثافت با بدست آوردن معادلات ترمودینامیکی از میخانیک احصائیوی آغاز می‌شود. فرض کنید یک سیستم معمولی دارای  $M$  ذرات با تأثیر متقابل بین هم‌دیگر در ظرفی با حجم  $V$  باشد. هامیلتون‌های چند جسمی عبارت از  $H_{MB} = T + U$  می‌باشد (۳)، که در آن  $T$  انرژی حرکتی و  $U$  انرژی پوتانشیلی با تأثیر متقابل است که بالترتیب توسط روابط ذیل ارائه می‌شوند.

$$T = \sum_{i=1}^M p_i^2 / 2m$$

$$U = \sum_{i < j} \mu(|r_i - r_j|)$$

در روابط فوق،  $\mu(\mathbf{r})$  و  $\mathbf{p}_i$  و  $\mathbf{r}_i$  بالترتیب عبارت از جوهر پوتانشیل ساده، مومنتم و موقعیت ذرات با کتله  $m$  هستند. در جایی که سیستم با یک مخزن حرارتی با درجه حرارت  $T$  و یک مخزن ذرات با پوتانشیل کیمیای  $\mu$  در تماس باشد، گروه بزرگ متعارف در نظر گرفته می‌شود. از نگاه فزیک احصائیوی معلوم است که پوتانشیل بزرگ که در این حالت انرژی آزاد توسط معادله‌ی ذیل ارائه می‌شود:

$$\Omega(\mu, V, T) = -T \log \Xi$$

در معادله‌ی فوق  $\Xi$  تابع پارتیشن بزرگ است که توسط رابطه‌ی ذیل ارائه می‌شود.

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} \frac{1}{M!} \text{Tr} \exp\left(-\frac{H_{MB} - \mu M}{T}\right) \dots \dots \dots (1)$$

در رابطه‌ی فوق،  $H_{MB}$  هامیلتون‌های چند جسمی،  $\mu$  پوتانشیل کیمیای،  $M$  کتله‌ی مالیکولی و  $T$  عبارت از درجه حرارت به واحدهای انرژی می‌باشد و اثر معمولی،  $\text{Tr}$ ، نشان‌دهنده انتیگرال فاز-فضاء شش بعدی است. از این توضیحات استنباط می‌گردد که مقدار احتمالی تعداد ذرات در سیستم با مشتق از پوتانشیل بزرگ توسط معادله‌ی زیر ارائه شده می‌تواند.

$$N = \langle M \rangle = -(\partial \Omega / \partial \mu)$$

$N$  به عنوان یک تابع صعودی یک‌نواخت  $\mu$  توسط محدب بودن پوتانشیل ترمودینامیکی دلالت دارد (4). مقادیر کمیت‌های فزیکی ضروری مانند انتروپی  $S = -(\partial \Omega / \partial T)$  و فشار  $P = -(\partial \Omega / \partial V)$  توسط سایر مشتقات قسمی  $\Omega$ ، داده شده است که خلاصه‌ی آن به شکل ذیل است (۱).

$$d\Omega = -N d\mu - S dT - P dV$$

ترمودینامیک این را آشکار می‌سازد که در زمینه‌های مختلف استفاده از مجموعه‌های مختلف مفید است. به عنوان مثال، در یادگیری سیستم‌های که تعداد ذرات به جای پوتانشیل کیمیای ثابت است، بهتر است از انرژی آزاد هلم هولتز استفاده شود که از پوتانشیل بزرگ  $\Omega$  با انتقالات لجنردی (Legendre) به دست می‌آید:

$$F(N, T, V) = \Omega(\mu(N), T, V) + \mu(N)$$

که در اینجا  $\mu(N)$  یک متغیر وابسته بوده و با معکوس کردن رابطه‌ی  $N = N(\mu, V, T) = -(\partial \Omega / \partial \mu)$  بدست می‌آید. مشتقات مربوط به سایر متغیرها بدون تغییر است اما به جای  $\mu$  ثابت در  $N$  ثابت گرفته می‌شود. بنابراین، به شکل  $dF = \mu dN - S dT - P dV$  نوشته شده است. برای مقایسه با

نظریه‌ی کاربردی کثافت، بهتر است تا تفاوت در انتقالات معکوس لجنردی (Legendre) که در آن  $\Omega$  بر حسب  $F$  تعریف می‌گردد، را دریافت کرد و تابع پوتانشیل بزرگ را که به وضوح وابسته به هر دو  $N$  و  $\mu$  است، را به شکل  $\Omega_{\mu}(N, T, V) = F(N, T, V) - \mu N$  بیان کرد (۱).

### سیستم‌های غیر یکنواخت و قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن

استدلال فوق در یک روال نسبتاً مستقیم برای قرار گرفتن ذرات در یک پوتانشیل خارجی  $v(\mathbf{r})$  نظریه‌پردازی شده است. در حال حاضر، هامیلتونی جسمی (۳) عبارت از  $H_{MB} = T + V + U$  است که در آن انرژی پوتانشیل  $V = \sum_{i=1}^M v(\mathbf{r}_i)$  اضافه شده است. پوتانشیل بزرگ و تابع پارتیشن مثل گذشته مشابه هستند، اما اکنون وابسته به تابع پوتانشیل  $v(\mathbf{r})$  به جای حجم سکالری  $V$  هستند. به این معنی که در حال حاضر  $\Omega = \Omega(\mu, T, [v(\mathbf{r})])$  یک تابع از  $v(\mathbf{r})$  (۵) و نیز یک تابع از  $\mu$  و  $T$  است. پوتانشیل  $v(\mathbf{r})$  یک انرژی است که از یک منبع تصادفی محاسبه می‌شود، به عبارتی دیگر، تغییر دادن پوتانشیل توسط یک ثابت هیچ تأثیری بالای شکل ظاهری یک سیستم ندارد. در این جا مناسب است که این منبع را در پوتانشیل کیمیاوی تعیین کرد یعنی باید  $\mu = 0$  گردد. به طور مداوم، ممکن است متغیر تابع جدید را به عنوان  $\mu - v(\mathbf{r})$  تعریف کرد، زیرا  $\Omega$  تنها به این تفاوت بستگی دارد و به طور جداگانه به  $v$  و  $\mu$  (۶) وابسته نمی‌باشد. مشتق تابعی  $\Omega$  در مورد متغیر جدید منجر به توزیع کثافت ذرات می‌شود که توسط رابطه‌ی ذیل بیان می‌شود:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \delta\Omega / \delta v(\mathbf{r})$$

که  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  بوده و عبارت از کثافت غیر متوسط می‌باشد. با استفاده از انتقالات لجنردی (Legendre) قرار فوق، می‌توان انرژی آزاد جدیدی را تعریف کرد که وابسته به  $n(\mathbf{r})$  بوده تا این‌که به  $v(\mathbf{r})$  بستگی داشته باشد و به نام انرژی آزاد هوهنبرگ - کوهن  $F_{HK}[n(\mathbf{r})] = \Omega[v(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$  نامیده می‌شود که در آن متغیر آشکار درجه‌ی حرارت از بین رفته است و  $v(\mathbf{r})$  در سمت راست برای این‌که شبیه  $n(\mathbf{r})$  داده شده تلقی گردد، انتخاب گردیده است (۴). قوانین رایج مربوطه‌ی انتقالات لجنردی (Legendre) مشتقات قسمی و تابعی  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$  را مطابق به رابطه‌ی ذیل تغییر می‌دهیم (۱).

$$dF_{HK} = -S dT - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r})$$

از وضاحت مستقیم تابع انرژی آزاد

$$\Omega_{\mu}(N, T, V) = F(N, T, V) - \mu N$$

تابع انرژی آزاد

$$\Omega[n(\mathbf{r})] \equiv F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$$

با  $n(\mathbf{r})$  و  $v(\mathbf{r})$  که به حیث متغیرهای تابع مستقل در نظر گرفته می‌شوند، بدست می‌آید. اگر این تابع انرژی آزاد نظر به  $n(\mathbf{r})$  در  $v(\mathbf{r})$  ثابت و  $T$  داده شده، کاهش یابد، رابطه‌ی ذیل بدست می‌آید:

$$\frac{\partial F_{\text{HK}}}{\partial n(\mathbf{r})} = -v(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (2)$$

تابع انرژی آزاد توسط آزمایش برای  $n(\mathbf{r})$  و  $v(\mathbf{r})$  به دنبال این رابطه‌ی فیزیکی، برابر به پوتانشیل بزرگ می‌گردد. موجودیت یک تابعی از  $n(\mathbf{r})$  با این چنین خصوصیت یکی از شاخصه‌های ساده‌ی نظریه‌ی کاربردی کثافت است و عبارت از قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن می‌باشد. به هر حال، بحث در مورد قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن،  $\Omega[n(\mathbf{r})] \equiv F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$ ، در معرفی نظریه‌ی کاربردی کثافت بر اساس انتقالات لجندری (Legendre)، به خاطر پیروسی به حداقل رساندن انرژی آزاد که در محراق آن تجسم یافته است که هم سبب ایجاد یک تصویر فیزیکی بهتر از نظریه‌ی کاربردی کثافت و باعث توسعه‌ی طرح‌های عددی مؤثر برای حل معادلات نظریه‌ی کاربردی کثافت در عمل می‌گردد، حایز اهمیت می‌باشد (۱، ۷).

### توابع صریح

در اواخر دهه ۱۹۲۰، توماس و فرمی ساده‌ترین مدل‌های ساختمان الکترونیکی را توسعه دادند (۷، ۸). آن‌ها برای محاسبه‌ی بخش غیر قابل تعامل فی واحد اتمی از تقریب کثافت موضعی که در رابطه‌ی ذیل با  $C = 3/10 (3\pi^2)^{2/3} \cong 2.87$  داده شده است، استفاده نمودند.

$$F_{ni}[n(\mathbf{r})] \cong C \int n^{5/3}(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$$

که در رابطه‌ی فوق،  $Cn^{5/3}(\mathbf{r})$  عبارت از کثافت انرژی حرکتی یک گاز الکترونی یک‌نواخت با کثافت  $n(\mathbf{r})$  می‌باشد. علاوه براین، آن‌ها انرژی عمل متقابل کولمب الکترون‌ها را تنها با معادله‌ی الکتروستاتیک تخمین کردند که در صورت  $E_{xc}[n] = 0$  در زمان فعلی مطابقت دارد. با استفاده از این ساده‌سازی‌ها و تناظر کروی یک اتم می‌توان یک پیشرفت تحلیلی چشم‌گیری داشت (۷، ۸).

تخمینی که برای قسمت غیر تعامل کننده زده شده است، زمانیکه کثافت الکترون‌ها در فضاء نسبت به طول موج فرمی به تدریج تغییر می‌کند و یا به شکل معادل آن اگر کثافت به اندازه کافی بالا باشد یعنی  $n(\mathbf{r})^{1/3}$  نسبت به سرعت فضایی تغییر کثافت بزرگتر باشد، دقیق می‌باشد. عملیه‌ی تخمین اثرات متقابل که تأثیرات پروسه‌های تبادله و همبستگی را نادیده می‌گیرد عبارت از ترتیب برجسته‌ی انبساط با کثافت بالا در توان‌های  $r_s/a_0$  است که در آن

$$r_s = (3/4\pi n)^{-1/3}$$

عبارت از شعاع ویگنر-سیتز و

$$a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.53 \text{ \AA}$$

عبارت از شعاع بور می‌باشد. مدل توماس-فرمی بطور دقیق برای مواد بسیار متراکم کاربرد دارد و برای توضیح ستاره گان مخصوص مناسب است (۹، ۱۰).

رویکرد توماس-فرمی در طول سال‌های اخیر در دو جهت اصلی ادامه داشت. در مرحله اول، شامل معادلات تخمینی برای انرژی عملیه‌ی تبادله-همبستگی بود، اما منتج به پیشرفت قابل توجه نشد. با در نظر گرفتن یک عنصر غیر موضعی بودن در حدود معادله کنتیکی غیر قابل تعامل،  $F_{ni}[n]$ ، چنین پیشرفت‌هایی حاصل شد. با درج حدود گرادیان (به‌طور مثال، حدود متناسب با  $|\nabla n|^2$  در معادله انتیگرال‌گیری شده:

$$F_{ni}[n(\mathbf{r})] \cong C \int n^{5/3}(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$$

با پیش‌سازهای وابسته به  $n$ ، بدست آمد و دقیقاً به احتمالات مدل‌سازی روابط کیمیای هدایت داده شد. با وجود این، توضیح ساختمان الکترونیکی توسط مدل توماس-فرمی و افزودی‌های آن تا به امروز موضوع کیفی است (۱، ۷).

### معادلات کوهن-شام

کوهن و شام در سال ۱۹۶۵ با ارائه‌ی یک طریقه‌ی دورانی که به وسیله‌ی آن  $F_{ni}[n]$  را می‌توان به طور دقیق محاسبه کرد، گامی بزرگی را در جهت مدل‌سازی مقداری ساختمان الکترونیکی برداشتند. این نشان می‌دهد که برای محاسبه‌ی انرژی حرکتی  $N$  ذرات غیر قابل تعامل که تنها توزیع کثافت،  $n(\mathbf{r})$ ، آن‌ها داده شده است، توانستند پوتانشیل مؤثر به نام  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  را بدست آوردند و از معادله‌ی شرودینگر استفاده کردند طوری که  $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$  می‌باشد.

$$\left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (3)$$

در معادله‌ی فوق،  $\hbar$  عبارت از ثابت کاهش یافته‌ی پلانک،  $m$  کتله‌ی الکترون،  $\nabla$  عامل لاپلاسی،  $\psi$  تابع موج،  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  پوتانشیل مؤثر،  $\varepsilon_i$  مقدار انرژی و  $\mathbf{r}$  نشان می‌دهد که کمیت‌ها تابع مختصات قطبی کروی هستند. حالت‌های  $\psi_i$  در این جا به خوبی ترتیب شده اند به طوری که انرژی  $\varepsilon_i$  کاهش نمی‌یابد و اندیکس سپین در آن در  $i$  گنجانیده شده است. هرگاه  $\varepsilon_i$  از نگاه انرژی با  $\varepsilon_{N+1}$  برابر باشد، باید از مشاغل کسری  $f_i$  استفاده شود یعنی  $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$  اما فقط با در نظر داشت برابری انرژی سپین، نتیجه‌ی برای کثافت تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. سپس انرژی حرکتی توسط معادله‌ی

$$F_{\text{ni}}[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{t}_i | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

داده می‌شود که  $\hat{t}_i$  عبارت از عامل انرژی حرکتی برای الکترون  $i$ -ام ( $\hat{T} = \sum_i \hat{t}_i$ ) می‌باشد (۱۰، ۱۱). در عمل پوتانشیل خارجی یک سیستمی معین است که معلوم است نه توزیع کثافت یا پوتانشیل مؤثر. برای دریافت پوتانشیل مؤثر می‌توان از مشتق تابعی  $F_{\text{HK}}[n]$  که دارای سه حد بوده

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = F_{\text{ni}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{es}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$$

و نیز بعد از تنظیم مجدد حدود داریم که:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

که معادله‌ی (۲)،  $\delta F[n] / \delta n = -v$ ، مورد استعمال قرار گرفته است، برای هر دو سیستم قابل تعامل و غیر قابل تعامل، استفاده کرد. پوتانشیل الکترواستاتیک در این جا عبارت از

$$\phi(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \dots \dots \dots (4)$$

بوده و پوتانشیل تبادله - همبستگی (Exchange-Correlation Potential) به صورت  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$   $\delta E_{\text{xc}} / \delta n(\mathbf{r})$  تعریف شده است.  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  از یک تقریب تجربی داده شده برای  $E_{\text{xc}}[n]$  بدست آمده است و در نتیجه،  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  را می‌توان از  $n(\mathbf{r})$  برای  $v(\mathbf{r})$  داده شده، حاصل کرد.

مجموعه‌ی معادلات فوق به عنوان معادلات کوهن-شام نظریه‌ی کاربردی کثافت یاد می‌شود و باید به طور مداوم حل شود:  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  یعنی تعریف‌کننده  $n(\mathbf{r})$  در معادله (۳) است که توسط آن در معادله‌ی

$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  تأیید می‌گردد. آن‌ها یک مسیری میخانیکیت را برای کاهش تابع  $E_v[n]$  صرف نظر از این حقیقت که  $F_{\text{ni}}[n]$  تنها به صورت غیر مستقیم تشخیص داده می‌شود، ترتیب کردند. در طریقه‌ی ارائه شده آن‌ها، پوتانشیل خارجی  $v(\mathbf{r})$  و تعداد مجموعی الکترون‌های  $N$  داده شده است و از پوتانشیل کیمیاوی  $\mu$  استفاده نمی‌شود. این یک طرح منظم را برای بدست آوردن  $n(\mathbf{r})$  و انرژی حالت با ثبات برای یک سیستم دارای  $N$  ذرات که بین هم عمل متقابل دارند، با تقریب صریح برای حدود تبادل - همبستگی، ارایه می‌دهد. قابل ذکر است که تنها انرژی و مشتقات آن برای سیستم‌های که بین هم عمل متقابل دارند، موجود است. بنابراین، توابع موجی پیچیده چند جسمی در این طرح شامل نمی‌باشد (۱۱). به طور معمول، ویژگی‌های اضافی سیستم‌های بدون عمل متقابل کوهن - شام، مانند ساختمان نوار برای کرستل‌ها، نیز به طور قابل توجهی در مقایسه با پیش‌بینی‌های دقیق تجربه‌ها ارائه شده است. هماهنگی سطح محاسبه شده کوهن - شام - فرمی با سطح مورد ارزیابی برای برخی از سیستم‌ها بسیار مهم بود که عملیه‌ی تجزیه و تحلیل مدل‌های مزاحم (جانبی) را تشویق کرد تا تفاوت بین سطوح قابل تعامل و غیر قابل تعامل فرمی را بتوان به صراحت محاسبه کرد. بدیهی است که با بدست آوردن تقریب‌های عملی خوب برای  $E_{\text{xc}}[n]$ ، دقت پیش‌بینی‌های نظریه‌ی کاربردی کثافت برای انرژی‌های حالت پایدار و توزیع کثافت بهبودی پیدا کرده می‌تواند. از طرف دیگر، افزایش دقت در چنین محاسبات ساختمان نوار نیاز به برنامه‌ریزی دیگری دارد تا طرح‌های مناسب محاسبه را پیشکش کرد (۱، ۱۲).

### تقریب کثافت موضعی

کوهن و شام معادله‌ی  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \cong \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$  را به عنوان یک تقریب عملی برای  $E_{\text{xc}}[n]$  پیشنهاد کردند که در مفاهیم نظریه‌ی کاربردی کثافت به عنوان تقریب کثافت موضعی (Local Density Approximation, LDA) بیان می‌شود (۱۱) که  $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$  عبارت از انرژی تبادل - همبستگی (Exchange-Correlation Energy) فی الکترون در گاز الکترونی یک‌نواخت با کثافت  $n$  می‌باشد. این قیمت به طور دقیق در حد کثافت بالا تشخیص داده می‌شود و دقیقاً در کثافت‌های مورد علاقه با استفاده از روش‌های مونت کارلو (Monte Carlo) محاسبه می‌گردد. تنها تفاوت مهم میان طرح محاسباتی متعاقب و یک طریقه‌ی ساده‌ی ساحه - متوسط (Mean-Field)، افزودن پوتانشیل

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{d(n\varepsilon_{\text{xc}}(n))}{dn} \dots\dots\dots (5)$$

در پوتانشیل الکتروستاتیک در مرحله‌ی دقیقی از حلقه‌ی قائمیت بالذات می‌باشد (4). معادله‌ی حاصله برای انرژی حالت پایدار قرار ذیل است:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i - E_{es}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})(\mathcal{E}_{xc}(n(\mathbf{r})) - v_{xc}(n(\mathbf{r}))) \dots\dots\dots (6)$$

که در رابطه‌ی (۶) انرژی غیر قابل تعامل عبارت از حد اولی، حد دومی عبارت از تفریق نصف از دو چند محاسبه انرژی الکتروستاتیک در طرح هارتری و آخرین حد عبارت یک تفریق مشابه برای انرژی تبادله - همبستگی، می‌باشند.

این مسأله به اثبات رسیده است که تقریب کثافت موضعی نتایج بسیار مناسبی را برای بسیاری از سیستم‌های الکترونی که بین هم عمل متقابل انجام می‌دهند از قبیل سیستم‌های اتمی، مالیکولی و کرسستی بدست می‌دهد. هرچند، در این سیستم‌ها کثافت الکترون‌ها به تدریج تغییر نمی‌کند. به‌طور مثال، یک اتم محلول آرگون را در نظر می‌گیریم. این آشکار است که ساختمان قشر که در مدل توماس-فرمی وجود ندارد، تقریب کثافت موضعی می‌تواند آن را با جزئیات تعریف کند. در مقایسه با ۶۵۲,۷-هارتری در مدل توماس-فرمی، انرژی محاسبه شده‌ی حالت پایدار ۵۲۵,۹-هارتری می‌باشد (یک هارتری  $= me^4 / \hbar^2 = 27.2 \text{ eV}$ ). در حالی که قیمت تجربی بدست آمده ۵۲۷,۶-هارتری است، بنابراین، نتیجه‌ی تقریب کثافت موضعی در حدود کم‌تر از نیم در صد در مقایسه با ۲۰٪ نادرستی مدل توماس-فرمی صحیح است. توضیح ساختمان قشر و بهبودی در تقریب انرژی، به دلیل معرفی روش‌های دقیق ارائه شده برای محاسبه‌ی توابع انرژی حرکتی غیر موضعی فوق العاده توسط کوهن و شام است (۱).

**انرژی تبادله - همبستگی (Exchange- Correlation Energy,  $E_{xc}$ )**

روش‌های وضاحت داده شده در فوق دارای مزایای عددی آشکار هستند. معادلات تک ذروی شرودینگر با پوتانشیل مؤثر موضعی را می‌توان به طریقه‌های زبردست موجوده حل کرد و هیچ محدودیتی برای طرح‌های خورد و ریزه وجود ندارد. از طرف دیگر، انرژی تبادله- همبستگی ( $E_{xc}$ ) به عنوان تفاوت بین انرژی دقیق و جوانب دیگر که از نگاه ریاضی به‌طور دقیق محاسبه گردد، توصیف می‌شود. لازم است تا برای این حدود تقریب‌ها را به‌طور عملی در نظر بگیریم. هماهنگی بین سیستم‌های با تأثیر متقابل که انرژی و کثافت آن قابل ملاحظه باشد و سیستم ساخته شده‌ی بدون تأثیر متقابل بین هم، از جمله مهم‌ترین تعمیم‌های طرح نظریه‌ی کاربردی کثافت می‌باشد. با در نظر داشت تأثیر متقابل  $\Lambda/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  و متغیر  $\Lambda$ ، از ۰ (سیستم بدون تأثیر متقابل بین هم)

تا ۱ (سیستم فیزیکی با تأثیر متقابل بین هم)، این مورد قابل مطالعه است (۳). این کار در موجودیت یک پوتانشیل خارجی  $V_\Lambda$  انجام می‌شود، به گونه‌یی که حالت با ثبات هامیلتونی

$$H_\Lambda = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_\Lambda + \Lambda V_{ee} \dots\dots\dots(7)$$

دارای کثافت  $n(\mathbf{r})$  برای تمامی  $\Lambda$  می‌باشد. در معادله‌ی فوق،  $\nabla$  عامل لاپلاسی،  $V_{\text{ext}}$  پوتانشیل خارجی،  $\Lambda$  ثابت جوهره شدن،  $V_e$  انرژی پوتانشیل بین الکترون و الکترون می‌باشند و  $\mathbf{r}$  نشان می‌دهد که کمیت‌ها تابع مختصات قطبی کروی هستند. انرژی تبادل-همبستگی سیستم با تأثیر متقابل سپس می‌تواند دقیقاً بر حسب انتیگرال بالای ثابت جوهره شدن،  $\Lambda$ ، بیان گردد (۱۳).

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \dots\dots\dots(8)$$

با

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) \int_0^1 d\Lambda [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Lambda) - 1]$$

که  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Lambda)$  عبارت از تابع همبستگی جوهره شدن سیستمی با کثافت  $n(\mathbf{r})$  و تأثیر متقابل کولمب  $\Lambda V_{ee}$  می‌باشد. حضری تبادل-همبستگی،  $n_{xc}$ ، تأثیر قوه‌های دفع بین الکترونی را نشان می‌دهد. این درست است که یک الکترون موجود در موقعیت  $\mathbf{r}$ ، احتمال بدست آوردن یکی دیگر آن را در موقعیت  $\mathbf{r}'$  کاهش می‌دهد. انرژی تبادل-همبستگی ممکن است به عنوان انرژی حاصله از تأثیر متقابل بین یک الکترون و حضری تبادل-همبستگی توضیح داده شود (۱، ۷).

سه دلیل عمده برای توضیح این موضوع وجود دارد. نخست، از آن‌جا که  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  تمایل به اتحاد دارد قسمی که  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ ، در واقع، تفکیک فوق به انرژی الکتروستاتیک و تبادل-همبستگی ممکن است به عنوان یک تفکیک تقریبی از پیامدهای تأثیرات به ترتیب طولانی مدت و کوتاه مدت تأثیر متقابل کولمب مشاهده گردد. فرض بر این است که انرژی مجموعی تأثیر متقابل ممکن است به تغییرات در کثافت کم‌تر حساس باشد، قسمی که بخش با حدود طویل را می‌توان به طور دقیق محاسبه کرد. دوم، ماهیت ایزوتروپیک تأثیر متقابل کولمب  $V_{ee}$  باید مشاهده شود و دارای نتایج قابل توجهی می‌باشد (۳). یک تعویض متغیر  $\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  در معادله (۸) منتج به معادله‌ی ذیل می‌شود:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int_0^\infty dR R^2 \frac{1}{R} \int d\Omega n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots\dots\dots(9)$$

معادله‌ی فوق وابستگی انرژی تبادل - همبستگی را تنها به اوسط کروی  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  نشان می‌دهد، بنابراین، تقریب‌ها برای  $E_{xc}$  قیمت‌های دقیق را بدست می‌دهد با وجودی که به تصویر کشیدن قسمت‌های غیر کروی  $n_{xc}$  دقیق نیست. مشاهده‌ی سوم از تعریف تابع همبستگی جوهره شدن مطرح می‌شود که قاعده‌ی کلی آن است که حفزه‌ی تبادل - همبستگی حاوی یک الکترون است، بنابراین، برای تمامی  $\mathbf{r}$ ها،  $\int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1$  می‌شود. به عبارت دیگر،  $-n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$  به عنوان یک فکتور نورمال شده‌ی وزن در نظر گرفته می‌شود و شعاع حفزه‌ی تبادل - همبستگی،  $\langle 1/R \rangle_{\mathbf{r}} = -\int d\mathbf{r} n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})/|\mathbf{R}|$ ، را مطرح می‌سازد که منتج به  $E_{xc} = -1/2 \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \langle 1/R \rangle$  می‌شود که نشان دهنده‌ی تصدیق قاعده‌ی کلی است، بنابراین، انرژی تبادل - همبستگی تنها به طور جزئی به جزئیات  $n_{xc}$  بستگی دارد (۳، ۱۲، ۱۳).

### نتیجه‌گیری

نظریه‌ی کاربردی کثافت (DFT) در حال حاضر موفق‌ترین و هم‌چنان امیدوارکننده‌ترین طریقه برای محاسبه‌ی ساختمان الکترونیکی ماده می‌باشد. کاربرد آن از اتم‌ها، مالیکول‌ها و جامدات گرفته تا هسته‌ها و سیالات کوانتومی و کلاسیک را در بر می‌گیرد. در فورمول‌بندی اصلی آن، نظریه‌ی کاربردی کثافت خصوصیات حالت پایدار یک سیستم را ارائه می‌دهد که کثافت الکترون در آن نقش کلیدی را ایفا می‌کند.

یک نمونه‌ی آن در علم کیمیا این است که نظریه‌ی کاربردی کثافت تنوع زیادی از خواص مالیکولی از قبیل ساختمان‌های مالیکولی، فریکونسی‌های ارتعاشی، انرژی‌های اتمی ساختن، انرژی‌های آیونایزیشن، خواص برقی و مقناطیسی، مسیرهای تعامل و غیره را پیش‌بینی می‌کند.

نظریه‌ی اصلی کاربردی کثافت برای تعامل و مقابله با بسیاری حالات مختلف شامل سیستم‌های قطبی شده‌ی سپین، سیستم‌های چندجزئی مانند هسته و قطرات حفزه‌ی الکترون، انرژی آزاد در درجات حرارت معین، هادی‌های عالی با میخانیکیت‌های جوهره ساختن الکترونیکی، الکترون‌های نسبیتی، مفاهیم‌های وابسته به زمان و حالت‌های تحریک‌شده، بوزون‌ها، دینامیک مالیکولی و غیره، تعمیم یافته است.

## منابع

- (1) Argaman N, Makov G. Density functional theory: An introduction. American Journal of Physics. 2000; 68(1), pp. 69-79.
- (2) Koch W, Holthausen MC. A chemist's guide to density functional theory. John Wiley & Sons. 2001.
- (3) Jones RO, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. Reviews of Modern Physics. 1989; 61(3), pp. 689-746.
- (4) Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B. 1981; 23(10), pp. 5048-5079.
- (5) Parr RG. Density Functional Theory of Atoms and Molecules BT - Horizons of Quantum Chemistry. Horizons of Quantum Chemistry. 1980; 3, pp. 5-15.
- (6) Nalewajski RF, Parr RG. Legendre transforms and Maxwell relations in density functional theory. The Journal of Chemical Physics. 1982; 77(1), pp. 399-407.
- (7) Chen J, Xu Z, Chen Y. Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals: Density Functional Theory and Applications. Elsevier; 2020, pp. 1-12. doi:10.1016/b978-0-12-817974-1.00001-6.
- (8) Teller E. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. Reviews of Modern Physics. 1962; 34(4), pp. 627-631.
- (9) Spruch L. Pedagogic notes on Thomas-Fermi theory (and on some improvements): Atoms, stars, and the stability of bulk matter. Reviews of Modern Physics. 1991; 63(1), pp. 151-209.
- (10) Bretonnet JL. Basics of the density functional theory. AIMS Materials Science. 2017; 4(6), pp.1372-405.
- (11) Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review. 1965; 140(4A), pp. A1133-A1138.
- (12) Verma P, Truhlar DG. Status and challenges of density functional theory. Trends in Chemistry. 2020; 2(4), pp. 302-318.
- (13) Gunnarsson O, Lundqvist BI. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism\*. Vol. 13, Physical Review B. 1976; 13(10), pp. 4274-4298.