در آن صورت ماتریس چگالی می‌نیمم کننده یعنی

$$\hat{D}_s = \sum_{k=1}^{q} d_k \mid \phi_k >< \phi_k \mid, \quad \sum_{k=1}^{q} d_k = 1 \quad , \quad 0 \leq d_k \leq 1$$

به چگالی آنسامبلی حالت پایهٔ

$$\begin{aligned} n_s(\mathbf{r}) &= tr\{\hat{D}\hat{n}(\mathbf{r})\} = \sum_{k=1}^{q} d_k < \phi_k \mid \hat{n}(\mathbf{r}) \mid \phi_k > \\ &= \sum_{i:\varepsilon_i<\mu} \mid \varphi_i(\mathbf{r}) \mid^2 + \sum f_i \mid \varphi_i(\mathbf{r}) \mid^2 \\ f_i &= \sum d_i \Theta_{ik} < 1 \end{aligned}$$

می‌انجامد. $\mu \equiv$ بالاترین تراز پر تک ذره‌ای است و f_iها را به طریق زیر بدست می‌آوریم. $\Theta_{ik} = 0$ یا ۱ به معنی عدد اشغال شدگی (occupation number) مدار $\varphi_i(\mathbf{r})$ در دترمینان Φ_k است

$$< \phi_k \mid \hat{n}(\mathbf{r}) \mid \phi_k >= \sum_i \Theta_{ik} \mid \varphi_i(\mathbf{r}) \mid^2$$

و عدد اشغال شدگی f_iی حالتهای تک ذره‌ای تبهگن عبارتست از $f_i = \sum_{i=1}^{q} d_k \Theta_{ik}$.

این که هر چگالی $\boldsymbol{V}$ـنمایش پذیر یک دستگاه با برهمکنش یک چگالی $\boldsymbol{V}$ـنمایش پذیر یک دستگاه بدون برهمکنش است وتابع موج دستگاه بدون برهمکنش را می‌توان توسط یک دترمینان نمایش داد سئوال باز و جواب ناگفته‌ایست. این به معنی موجود بودن مشتق تابعی $T_{det}[n]$ است، اما چون $T_L[n]$ مشتق پذیر است قضیه KS زیر بر پایه محکمی استوار است.

۷.۳ قضیه کوهن‌ـشم

چگالی حالت پایه دقیق یک دستگاه اختیاری با برهمکنش را می‌توان از حل خود سازگار مجموعهٔ معادله‌های زیر به دست آورد:

$$\begin{aligned} (-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 &+ v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' w(\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}') + v_{xc}([n],\mathbf{r}))\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \\ &\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \ldots \\ n(\mathbf{r}) &= \sum \gamma_i \mid \varphi_i(\mathbf{r}) \mid^2. \end{aligned}$$

اعداد اشغالی (γ_i occupation number) در رابطه زیر صدق می‌کنند

$$\begin{aligned} &\gamma_i = ۱ && \varepsilon_i < \mu \\ &۰ \le \gamma_i \le ۱ , && \varepsilon_۰ = \mu , \quad \sum \gamma_i = N \\ &\gamma_i = ۰ && \varepsilon_۰ > \mu \end{aligned}$$

و پتانسیل تبادلی همبستگی عبارتست از

$$\begin{aligned} v_{xc}([n], \mathrm{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathrm{r})} \\ &= \frac{\delta}{\delta n(\mathrm{r})}(F_L[n] - \frac{۱}{۲}\int d\mathrm{r}d\mathrm{r}' n(\mathrm{r}) w(\mathrm{r},\mathrm{r}') n(\mathrm{r}') - T_L[n]) \\ T_L[n] &= inf_{\hat{D}\to n}\, tr[\hat{D}\hat{T}] \ , \quad F_L[n] = inf_{\hat{D}\to n} tr[\hat{D}(\hat{T}+\hat{W})] \\ &\hat{D} = \sum d_i \mid \psi_i >< \psi_i \mid , \ \sum_{k=۱}^{q} d_k = ۱ \end{aligned}$$

۸ تعمیمهای قضایای هوهنبرگ و کوهن

۸.۱ مقدمه

در بخشهای قبل تابع جهانشمول F_{HK} چنان تعمیم داده شد که مشکل V-نمایش‌پذیری برطرف گردد. اینک می‌خواهیم به تعمیمها و توسعه‌های متعدد قضایای هوهنبرگ و کوهن بپردازیم. اهم این تعمیمها که در سالهای اخیر صورت گرفته است به قرار زیرند:

1- Degenerate ground states

2- Fractional particle numbers

3- Spin polarized systems

4- Finite temperature ensembles

5- Multicomponent systems

6- Excited states

7- Time-dependent DFT

8- Relativistic DFT

این تعمیمها در کتاب درایزلر و گروس (۱۹۹۰) آمده‌اند. متأسفانه فرصت آن را نداریم که درباره یکایک

آنها بحث کنیم. لذا بحث خود را به قسمت (۳) محدود می‌کنیم و اندکی درباره قسمتهای (۴)، (۵) ، (۶) حرف خواهیم زد.

۸.۲ دستگاههای اسپین قطبیده(Spin polarized systems)

یک دستگاه الکترونی در حضور میدان مغناطیسی خارجی را در نظر بگیرید. این میدان هم با چگالی اسپینی و هم با چگالی جریان مداری الکترونی کوپل می‌شود. در این جا ابتدا نظریه تابعی چگالی را توسعه می‌دهیم تا جفت‌شدگی اسپینی (Spin coupling) توصیف شود. سپس به توصیف ریزه‌کاریهای مقاله Vignale, Rasolt می‌پردازیم که آثار دیا مغناطیسی و جفت‌شدگی مداری (orbital coupling) را شامل می‌شود.

هامیلتونی دستگاه در حضور میدان مغناطیسی ضعیف به صورت زیر است

$$
\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{T} + \hat{W} + \hat{U} \\
\hat{T} &= \sum_{\alpha} \int \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(\mathbf{r})(-\frac{\hbar^{2}}{2m}\nabla^{2})\hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
\hat{W} &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha} \int \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\psi}^{\dagger}_{\beta}(\mathbf{r}')\frac{e^{2}}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|}\hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}')\hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r})d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \\
\hat{U} &= \int d\mathbf{r}[\hat{n}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) - B(\mathbf{r})\cdot\hat{m}(\mathbf{r})] \\
\hat{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{n}_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \hat{n}_{\downarrow}(\mathbf{r}) \\
\hat{m}(\mathbf{r}) &= -\mu_{\circ}\sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(\mathbf{r})\sigma_{\alpha\beta}\hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}) = -\mu_{\circ}\hat{\psi}^{\dagger}\hat{\sigma}\hat{\psi}, \hat{\psi} = \begin{pmatrix} \hat{\psi}_{\uparrow} \\ \hat{\psi}_{\downarrow} \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

σها ماتریسهای اسپینی پائولی هستند و $\mu_{\circ} = \frac{e\hbar}{2mc}$ است.

توجه کنید که مولفهٔ z مغناطش با تفاوت چگالی اسپین بالا از چگالی اسپین پایین ذرات متناسب است.

$$
\begin{aligned}
\hat{m}_{z}(\mathbf{r}) &= -\mu_{\circ}(\hat{\psi}^{\dagger}_{\uparrow}, \hat{\psi}^{\dagger}_{\downarrow}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\psi}_{\uparrow} \\ \hat{\psi}_{\downarrow} \end{pmatrix} \\
&= -\mu_{\circ}(\hat{\psi}^{\dagger}_{\uparrow}, \hat{\psi}^{\dagger}_{\downarrow}) \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ -\psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = -\mu_{\circ}(\hat{\psi}^{\dagger}_{\uparrow}\hat{\psi}_{\uparrow} - \hat{\psi}^{\dagger}_{\downarrow}\hat{\psi}_{\downarrow}) \\
\hat{m}_{z}(\mathbf{r}) &= -\mu_{\circ}(\hat{n}_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \hat{n}_{\downarrow}(\mathbf{r}))
\end{aligned}
$$

$\hat{n}$ها عملگرهای اسپینی الکترونها هستند. می‌توان U را به صورت معادلهٔ زیر نوشت

$$\hat{U} = \sum_{\alpha\beta} \int \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(\mathbf{r}) U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ ,$$
$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} - \mu_{\cdot}\mathbf{B}(\mathbf{r})_{\cdot}\sigma_{\alpha\beta} \ ,$$

برای فرمولبندی DFT دو انتخاب داریم. می‌توانیم از ماتریس چگالی اسپینی حالت پایه ground state spin density matrix

$$n_{\alpha\beta} = < \psi \mid \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}) \mid \psi >$$

استفاده کنیم و یا اگر ترجیح می‌دهیم می‌توانیم چهار کمیت چگالی ذرات و مولفه های مغناطش را،

$$n(\mathbf{r}) = < \psi \mid \hat{n}(\mathbf{r}) \mid \psi >$$
$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = < \psi \mid \hat{m}(\mathbf{r}) \mid \psi >,$$

برای این فرمولبندی به کار بریم. به هرصورت $n_{\alpha\beta}$ها چهار مولفه دارند و $\mathbf{m}(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})$ نیز چهار مولفه دارند و یک رابطه یک به یک بین آنها برقرار است. قبلاً کوهن و شم به امکان تعمیم DFT برای هامیلتونی فوق‌الذکر اشاره کرده بودند. استدلال دقیق قضیه هوهنبرگ و کوهن برای نظریه تابعی چگالی اسپینی Spin Density Functional Theory توسط فن بارث‌وهدین (۱۹۷۲) و همزمان توسط پانت و راجاگوپال (۱۹۷۲) ارائه شده است.

یک دستگاه بس فرمیونی در حضور میدان مغناطیسی

صورت قضیه :

دو حالت پایه ناتبهگن متفاوت $\mid \psi' > \neq \mid \psi >$ همیشه به دو ماتریس چگالی اسپینی متفاوت $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \neq n'_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ منجر می‌شوند و یا بعبارت دیگر همیشه به دو چهار بردار متفاوت $(n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})) \neq (n'(\mathbf{r}), m(\mathbf{r}))$ منجر می‌شوند. یعنی نگاشت $D : \mid \psi > \rightarrow (n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r}))$ معکوس‌پذیر است.

اثبات این قضیه مشابه اثباتی است که قبلاً برای چگالی ذرات ارائه شد.

$$H' = H + U' - U$$
$$E_{gs} < E'_{gs} \quad - \int d\mathbf{r} n'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]$$
$$- \int d\mathbf{r} \mathbf{m}(\mathbf{r})[B(\mathbf{r}) - B'(\mathbf{r})]$$

و بالعکس داریم $E'_{gs} < E_{gs} + \int d\mathbf{r} n'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}) + \ldots$ و در نتیجه به تناقض می‌رسیم، $E_{gs} + E'_{gs} < E'_{gs} - E_{gs}$

معکوس پذیری نگاشت D برای تعریف تابعی انرژی کل کافیست

$$E_{v_\circ,B_\circ}[n,\mathbf{m}] = F[n,\mathbf{m}] + \int d\mathbf{r}[v_\circ(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_\circ(\mathbf{r})\cdot\mathbf{m}(\mathbf{r})]$$

که $F[n,\mathbf{m}] =< \psi[n,\mathbf{m}] \mid \hat{T} + \hat{W} \mid \psi[n,\mathbf{m}] >$ یک تابع جهانشمول از n و $\mathbf{m}$ است.

قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن که به خواص وردشی تابعی انرژی کل مربوط است براحتی تعمیم داده می‌شود.

$$E_\circ = E_{v_\circ,\mathbf{B}_\circ}[n_\circ,\mathbf{m}_\circ] \qquad \text{انرژی‌حالت‌پایه}$$

$$E_\circ < E_{v_\circ,\mathbf{B}_\circ}[n,\mathbf{m}] \qquad [n,\mathbf{m}] \neq [n_\circ,\mathbf{m}_\circ]$$

$\mathbf{m}_\circ, n_\circ$ چگالی و مغناطش حالت پایه هستند و n و $\mathbf{m}$ هر چگالی و مغناطش دیگر و متفاوت با آنهاست.

سئوال: آیا یک حالت پایه $\mid \psi >$ ای معین همیشه به چهاربردار $(v(\mathbf{r}), \mathbf{B}(\mathbf{r}))$ منحصر بفردی مربوط می‌شود؟ جواب این سئوال هنوز مشخص نیست، گر چه معقول به نظر می‌رسد که اگر تفاوت U و U' بیش از یک ثابت باشد، این دو U و U' به دو حالت پایهٔ متفاوت $\mid \psi' >, \mid \psi >$ بیانجامند. ولی اثبات دقیقی نداریم!

در اینجا نیز اگر فرض کنیم دو U و U' مختلف به یک تابع موج $\mid \psi' >=\mid \psi >$ منجر می‌شوند، در آن صورت داریم

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{U}) \mid \psi >= E_{gs} \mid \psi >$$

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{U}') \mid \psi >= E'_{gs} \mid \psi >$$

$$(\hat{U} - \hat{U}') \mid \psi >= (E_{gs} - E'_{gs}) \mid \psi >$$

اگر صرفاً یک ذره می‌داشتیم

$$\mid \psi >= \begin{pmatrix} \mid \psi_\uparrow > \\ \mid \psi_\downarrow > \end{pmatrix},$$

$$det[(U - U')_{\alpha\beta} - (E_{gs} - E'_{gs})\delta_{\alpha\beta}] = \circ\,.$$

این معادله ناقض رابطه (ثابت $U' \neq U+$) نیست. باید توجه داشت که رابطه قبلی ما به معنی آن بود که دو پتانسیل بیرونی اسکالر مختلف نمی توانند حالت ویژهٔ مشترکی داشته باشند. این گفته وقتی میدان مغناطیسی وجود دارد درست نیست. فن بارث و هدین مجموعهٔ بینهایتی از پتانسیلهای خارجی $\hat{U}$ ساخته‌اند که همگی به هامیلتونی بدون برهمکنش $\hat{T}+\hat{U}$ با حالت ویژهٔ مشترک مربوط می‌شوند، موضوعی را که روشن نمی‌سازند این است که این حالت ویژه می‌تواند حالت پایه مشترک باشد یا خیر.

کاربرد جالب قضیه هوهنبرگ و کوهن برای دستگاههای اسپین قطبیده استفاده از اصل وردشی برای محاسبه تراوایی (susceptibity) است.

در حد $B \to 0$ فرمولبندی بالا توصیف نظریه تابعی مناسبی برای دستگاههایی است که در حالت پایه بدون حضور میدان مغناطیسی از لحاظ اسپینی پلاریزه (spin polarized) هستند. این شامل اتمها و مولکولهایی می‌شود که تعداد الکترونهایشان فرد است. از نظر اصولی قضیه اولیه HK را می‌توان برای این دستگاهها بکار برد. چون مغناطش خود تابعی‌ای از چگالی است، $\mathrm{m}[n]$، لذا F تابعی‌ای از چگالی است. اما در عمل استفاده از فرمولبندی فوق‌الذکر مفید است. چنان که دیدیم وقتی میدان تنها در جهت z باشد داریم

$$m(\mathrm{r}) = \mu_{\circ}(n_{\uparrow}(\mathrm{r}) - n_{\downarrow}(\mathrm{r}))\,.$$

در چنین وضعی $m(\mathrm{r}), n(\mathrm{r})$ یا $n_{\downarrow}(\mathrm{r}), n_{\uparrow}(\mathrm{r})$ متغیرهای اساسی ما خواهند بود. به منظور طرح نظریه تابعی چگالی اسپینی (spin density functional)، ما در فرمولبندی constrained search مان برای بدست آوردن انرژی حالت پایه این جستجو را در دو مرحله انجام می‌دهیم. به این معنی که

$$\begin{aligned}
E_{\circ} &= Min_{\psi} < \psi \mid \hat{T} + \hat{W} + \sum v(\mathrm{r}_i) + 2\mu_{\circ} \sum b(\mathrm{r}_i) \cdot s_z(\mathrm{r}) \mid \psi > \\
&= Min_{n_{\uparrow},n_{\downarrow}}\{Min_{\psi \to n_{\uparrow},n_{\downarrow}} < \psi \mid \hat{T} + \hat{W} \mid \psi > + \int [v(\mathrm{r})n(\mathrm{r}) - \mathrm{b}(\mathrm{r}) \cdot \mathrm{m}(\mathrm{r})]d\mathrm{r}\} \\
&= Min_{n_{\uparrow},n_{\downarrow}}\{F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + \int d\mathrm{r}[(v(\mathrm{r}) + \mu_{\circ}b(\mathrm{r}))n_{\uparrow}(\mathrm{r}) + (v(\mathrm{r}) - \mu_{\circ}b(\mathrm{r}))n_{\downarrow}(\mathrm{r})], \\
& F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = Min_{\psi \to n_{\uparrow},n_{\downarrow}} < \psi \mid \hat{T} + \hat{W} \mid \psi > .
\end{aligned}$$

به این ترتیب فرمولبندی constrained search برای تابعی جهانشمول $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ مشخص می‌شود. تابعی $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ به همه ψهایی که به $n_{\downarrow}(\mathrm{r}), n_{\uparrow}(\mathrm{r})$ منجر می‌شوند نگاه می‌کند و سپس $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ را که کمترین مقدار برای $< \hat{T} + \hat{W} >$ اختیار می‌کند برمی‌دارد. آخرین خط رابطه بالا یعنی رابطه

$$E_{\circ} = Min_{n_{\uparrow},n_{\downarrow}}\{F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + \int d\mathrm{r}[(v(\mathrm{r}) + \mu_{\circ}b(\mathrm{r})n_{\uparrow}(\mathrm{r}) + (v(\mathrm{r}) - \mu_{\circ}b(\mathrm{r})n_{\downarrow}(\mathrm{r})]$$

۳۶

اساس کار نظریه تابعی چگالی

اساس نظریه تابعی چگالی اسپینی است. تنها چیزی که برای توصیف حالت پایه یک دستگاه بس الکترونی در حضور میدان مغناطیسی لازم داریم مقادیر $n_\uparrow$ و $n_\downarrow$ است. اما $F[n_\uparrow, n_\downarrow]$ ناشناخته است و لازم است تقریب بزنیم تا این نظریه در عمل به کار رود. از روش کوهن-شم می‌توانیم استفاده کنیم و تکلیف انرژی جنبشی را با دقت روشن کنیم و سهم آن را در تابعی $F[n_\uparrow, n_\downarrow]$ بدست آوریم.

مانند قبل F را به صورت زیر می‌نویسیم؛

$$F[n_\uparrow, n_\downarrow] = T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] + J[n_\uparrow, n_\downarrow] + E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow],$$
$$J[n] = \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

T_s تابعی انرژی جنبشی در فرمولبندی کوهن-شم برای دستگاهی از الکترونهای بدون برهمکنش با چگالیهای $n_\uparrow$ و $n_\downarrow$ است. $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ تابعی انرژی تبادلی -همبستگی است. بنابر تعریفی که Perdew, Zunger (1981) کرده‌اند constrained search برای T_s عبارتست از

$$T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] = Min[\sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int d\mathbf{r}\phi^*_{i\sigma}(\mathbf{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2)\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})].$$

کمینه‌گیری روی $n_{i\sigma}, \varphi_{i\sigma}$ها صورت می‌گیرد. قیود در اینجا عبارتند از

$$\sum_i n_{i\uparrow} \mid \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \mid^2 = n_\uparrow(\mathbf{r}),$$
$$\sum_i n_{i\downarrow} \mid \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \mid^2 = n_\downarrow(\mathbf{r}).$$

دقت کنید که برای دستگاه ذرات بدون برهمکنش $F = Min_{\psi\to n\uparrow,n\downarrow} < \psi \mid \hat{T} \mid \psi >$ است.

توجه کنید که در این جا از بخش فضایی اوربیتال اسپینی $\psi(r,s) = \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})\sigma(s)$ استفاده کرده‌ایم.

در عمل اعداد اشغالی occupation number برای پایین‌ترین حالتهای ویژه برابر یک و برای حالتهای اشغال نشده برابر صفر اختیار می‌شود.

فرض کنید مجموعه‌ای از $\varphi_{i\sigma}, n_{i\sigma}$ پیدا کرده باشیم که T_s را کمینه می‌کند. در آن صورت

$$T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int \varphi^*_{i\sigma}(\mathbf{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2)\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

و تابعی انرژی دستگاه اسپینی عبارتست از

$$E[n_\uparrow, n_\downarrow] = \sum n_{i\sigma} \int \varphi^*_{i\sigma}(\mathbf{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2)\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J(n_\uparrow + n_\downarrow) + E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$$
$$+ \int d\mathbf{r}[(v(\mathbf{r}) + \mu_\circ b(\mathbf{r}))n_\uparrow(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \mu_\circ b(\mathbf{r})n_\downarrow(\mathbf{r})] .$$

با توجه به قید $\int \varphi^*_{i\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = ۱$، از وردش دادن این رابطه کمینهٔ تابعی $E[n_\uparrow, n_\downarrow]$ بدست می‌آید.

معادله‌های کوهن-شم در این جا به صورت

$$\begin{aligned}
\hat{H}_\uparrow \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) &= [-\frac{۱}{۲}\nabla^۲ + v_{eff\uparrow}(\mathbf{r})]\varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \\
&= \frac{\varepsilon'_{i\uparrow}}{n_{i\uparrow}}\varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\uparrow}\varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \\
&\quad i = ۱, \ldots \quad N_\uparrow \\
\hat{H}_\downarrow\varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) &= [-\frac{۱}{۲}\nabla^۲ + v_{eff\downarrow}(\mathbf{r})]\varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon'_{i\downarrow}}{n_{i\downarrow}}\varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\downarrow}\varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \\
&\quad i = ۱, ۲, \ldots \quad N_\downarrow \\
v_{eff\downarrow}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \mu_\circ b(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\uparrow(\mathbf{r})} \\
v_{eff\downarrow}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) - \mu_\circ b(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\downarrow(\mathbf{r})}
\end{aligned}$$

توجه داشته باشید که تعداد الکترونها با اسپین بالا، $N_\uparrow = \int d\mathbf{r} n_\uparrow(\mathbf{r})$ و تعداد الکترونها با اسپین پایین $N_\downarrow = \int n_\downarrow(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ باید طوری تغییر داده شوند که کمینه با قید $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ بدست آید. تابعی انرژی جنبشی $(T_s[n_\uparrow, n_\downarrow])$، به کمک معادله‌های بالا با دقت به دست می‌آید. تابعی $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ وجود دارد اما ناشناخته است. مسئله مهم یافتن تقریبی برای این تابعی است.

نام این کار نظریه اسپین قطبیده کوهن-شم است. spin-polarized Kohn-Sham theory امتیازات این نظریه در مقایسه با نظریه اسپین ناقطبیده spin compensated عبارتند از

۱ـ قادر است دستگاه بس الکترونی در حضور میدان مغناطیسی را توصیف کند. برخی از خواص مغناطیسی مانند تراوایی مغناطیسی (magnetic susceptibility) را به کمک این نظریه می‌توان بدست آورد. بالاخره می‌توان تصحیحاتی از نوع نسبیتی یا از نوع spin-orbit coupling را وارد کرد.

۲ـ کاربرد مهم این نظریه برای دستگاههای پلاریزه در غیاب میدان مغناطیسی است. لازم نیست که نتایج spin-polarized KS theory در حد $b \to \circ$ به نتایج spin compensated تبدیل شود. البته در غیاب میدان مغناطیسی چه از تابعی $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ استفاده می‌کردیم و چه از تابعی $E[n]$ می‌باید به یک نتیجه می‌رسیدیم و n و Eی یکسانی به دست می‌آوردیم، به شرط آن که این تابعیها دقیقاً شناخته بودند. اما در عمل ما از تقریب استفاده می‌کنیم و این تابعیها را دقیقاً نمی‌شناسیم. آن وقت این

تقریبها می‌توانند تفاوتهای با اهمیتی داشته باشند. در عمل تقریبی که تاکنون برای تابعی $F[n_\uparrow, n_\downarrow]$ بکار رفته توصیف بهتری از تقریبهای موجود برای $F[n]$ بدست داده‌اند. مثال عملی کاربرد DFT برای اتمها و مولکولهاست. تقریب LDA که در آن انرژی تبادلی-همبستگی از طریق به کار بردن روابط موجود برای گاز الکترونی همگن به دست می‌آید اصلاً برای دستگاههایی با تعداد الکترونهای فرد یا مولکولهایی با پوسته‌های نیمه پر (open shell molecules) مناسب نیست. تقریب بهتر تقریب موضعی اسپینی چگالی Local Spin Density Approximation LSDA است. به انرژی یونیزاسیون اتمها که توسط Gunnarson و Jones گردآوری شده توجه کنید.

۸.۳ تابعیهای چگالی اسپینی و تقریب چگالی موضعی اسپینی LSDA

اول ببینیم چه رابطه‌ای بین تابعیهای چگالی اسپینی و تابعیهای چگالی spin-compensated وجود دارد؟ انرژی جنبشی به صورتی که در فرمولبندی KS وارد می‌شود می‌تواند به دو قسمت یکی با اسپین بالا و دیگری با اسپین پایین تجزیه شود.

$$T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] = T_s[n_\uparrow, 0] + T_s[0, n_\downarrow],$$

$$T_s[n_\uparrow, 0] = \sum n_{i\uparrow} \int \varphi^*_{i\uparrow}(\mathbf{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2)\varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$
$$T_s[0, n_\downarrow] = \sum n_{i\downarrow} \int \varphi^*_{i\downarrow}(\mathbf{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2)\varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

در مورد spin-compensated

$$n_\uparrow = n_\downarrow = \frac{1}{2}n,$$
$$T_s[\frac{1}{2}n, \frac{1}{2}n] = T_s[\frac{1}{2}n, 0] + T_s[0, \frac{1}{2}n].$$

چون انرژی جنبشی به اسپین بستگی ندارد

$$T_s[\frac{1}{2}n, 0] = T_s[0, \frac{1}{2}n]$$

لذا

$$T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2}T_s^*[2n_\uparrow] + \frac{1}{2}T_s^*[2n_\downarrow]$$

که در آن $T_s^*[n] \equiv T_s[\frac{n}{2}, \frac{n}{2}]$

انرژی جنبشی یک "دستگاه پارا مغناطیسی" است و اسپینهای بالا و پایین دوبدو به طور کامل جفت شده‌اند. این استدلالی است که Oliver و Perdew (1979) ارائه داده‌اند. توجه کنید که این اثبات و نتیجه بدست آمده با constrained search برای T_s همساز است. زیرا کمینه سازی برای T_s براحتی می‌تواند به دو تکه یکی برای اسپین بالا و دیگری برای اسپین پایین تقسیم شود.

یک مثال جالب برای درک اهمیت LSDA اتم هیدروژن است. به اتم هیدروژن می‌نگریم. در تقریب توماس-فرمی

$$T_{TF}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2}C_k \int [2n_\uparrow(\mathbf{r})]^{5/3}d\mathbf{r} + \frac{1}{2}C_k \int [2n_\downarrow(\mathbf{r})]^{5/3}d\mathbf{r}$$
$$= (2)^{2/3}C_k \int [n_\uparrow(\mathbf{r})^{5/3} + n_\downarrow(\mathbf{r})^{5/3}]d\mathbf{r}$$

و در تقریب Weisäker

$$T_W[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{8}\int \frac{|\nabla n_\uparrow|^2}{n_\uparrow}d\mathbf{r} + \frac{1}{8}\int \frac{|\nabla n_\downarrow|^2}{n_\downarrow}d\mathbf{r}$$

انرژی جنبشی اتم هیدروژن در واحدهای اتمی $< T >= ۰/۵$ است. زیرا از قضیه ویریال داریم

$$۲ < T > + < V >= ۰ ,$$
$$E = -۰/۵ = < T > + < V >=< T > -۲ < T >= - < T > ,$$
$$< T > = ۰/۵a \cdot u \cdot (= \text{یک ریدبرگ}) .$$

$(\varphi_{۱s}(\mathbf{r}) = e^{-r}/\sqrt{\pi}$ (اگر چگالی اوربیتال $1s$ را به کار بریم $\int n_{۱s}^{۵/۳} dr = ۰/۱۰۰۷$

$$T_{TF}[n_{۱s}] = C_k \times ۰/۱۰۰۷ = ۰/۲۸۹۱ \quad \text{(خطای ۴۲ درصد)}$$

حال آنکه اگر از LSDA استفاده کنیم داریم

$$T_{TF}[n_{۱s}, ۰] = ۲^{۲/۳} T_{TF}[n_{۱s}] = ۰/۴۵۹۰ \quad \text{(خطای ۸ درصد)}$$

اگر تصحیح وایزاکر $(T_W[n_{۱s}] = T = ۰/۵)$ را به آن اضافه کنیم داریم

$$T_{TF}[n_{۱s}, ۰] + \frac{۱}{۹} T_W[n_{۱s}] = ۰/۵۱۴۶ \quad \text{(خطای ۳٪)}$$

این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از LSDA برای دستگاه اسپین قطبیده محققاً بهتر است.
تا این جا دیدیم که در این فرمولبندی تکلیف انرژی جنبشی دقیقاً مشخص شده است. آنچه می‌ماند محاسبهٔ انرژی همبستگی-تبادلی است. می‌توانیم سهم انرژی همبستگی تبادلی را به دو تکهٔ جداگانهٔ تبادلی و همبستگی تقسیم کنیم.

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] + E_c[n_\uparrow, n_\downarrow] ,$$

تعریف بخش تبادلی انرژی به صورت زیر است:

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = -\frac{۱}{۲} \int\int \frac{۱}{r_{۱۲}} [| \, n_{\uparrow\uparrow}^{۱}(\mathbf{r}_۱, \mathbf{r}_۲) \, |^۲ + \int n_{\downarrow\downarrow}^{۱}(\mathbf{r}_۱, \mathbf{r}_۲) \, |^۲] d\mathbf{r}_۱ d\mathbf{r}_۲ ,$$
$$n_{\uparrow\uparrow}^{۱}(\mathbf{r}_۱, \mathbf{r}_۲) = \sum_i n_{i\uparrow} \, \varphi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}_۱) \, \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}_۲) \quad i=۱,۲,...N_\uparrow ,$$
$$n_{\downarrow\downarrow}^{۱}(\mathbf{r}_۱, \mathbf{r}_۲) = \sum_i n_{i\downarrow} \varphi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}_۱) \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}_۲) \quad i=۱,۲,...N_\downarrow .$$

$\varphi_{i\sigma}, n_{i\sigma}$ همان اعداد اشغالی و اوربیتالهای KS هستند که قبلاً تعریف شده‌اند.
این تعریف تابعی انرژی تبادلی تعمیمی است بر تعریف تابعی تبادلی برای دستگاههای

(Levy, Perdew 1985), spin compensated. توجه کنید که در یک مسئله معین این تعریف تابعی انرژی تبادلی با تعریف HF برای تابعی انرژی تبادلی یکی نیست. علت آن این است که اوربیتالهای KS و اوربیتالهای HF یکی نیستند. استدلالی که برای انرژی جنبشی شد در اینجا می‌تواند تکرار شود و در نتیجه داریم

$$\begin{aligned} E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \tfrac{1}{2}E_x[n_\uparrow, n_\uparrow] + \tfrac{1}{2}E_x[n_\downarrow, n_\downarrow], \\ E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \tfrac{1}{2}E_x^*[2n_\uparrow] + \tfrac{1}{2}E_x^*[2n_\downarrow], \\ E_x^*[n] &= E_x[\tfrac{n}{2}, \tfrac{n}{2}]. \end{aligned}$$

در تقریب موضعی چگالی دیراک انرژی تبادلی به صورت

$$E_x[n] = -C_x \int n^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

است. بنابراین برای این جا یعنی در تقریب LSDA

$$\begin{aligned} E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \frac{-1}{2}C_x \int [(2n_\uparrow(\mathbf{r}))^{4/3} + (2n_\downarrow(\mathbf{r}))^{4/3}]d\mathbf{r} \\ &= \frac{-1}{2}2^{4/3}C_x \int [(n_\uparrow(\mathbf{r}))^{4/3} + (n_\downarrow(\mathbf{r}))^{4/3}]d\mathbf{r} \\ &= -2^{1/3}C_x \int [(n_\uparrow(\mathbf{r}))^{4/3} + (n_\downarrow(\mathbf{r}))^{4/3}]d\mathbf{r} \end{aligned}$$

اگر پارامتر قطبیدگی اسپینی را به صورت زیر تعریف کنیم

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow},$$

در آن صورت

$$\begin{aligned} n_\uparrow &= \tfrac{1}{2}(1+\zeta)n, \\ n_\downarrow &= \tfrac{1}{2}(1-\zeta)n, \\ E_x^{LSD}[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \frac{-1}{2}C_x \int n^{4/3}[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}]d\mathbf{r} \\ &= \int n(\mathbf{r})\varepsilon_x[n,\zeta]d\mathbf{r}, \\ \varepsilon_x[n,\zeta] &= \varepsilon_x^*(n) + [\varepsilon_x^1(n) - \varepsilon_x^*(n)]f(\zeta). \end{aligned}$$

در اینجا C_x ، ε_x به ترتیب انرژی تبادلی در واحد ذره برای حالت های اسپین قطبیده و اسپین ناقطبیده است.

برای حالت spin compensated $\varepsilon_x^{*}(n) = \varepsilon_x(n, 0) = -C_x n^{1/3}$

برای حالت fully spin polarized $\varepsilon_x^{1}(n) = \varepsilon_x(n, 1) = -2^{1/3} C_x n^{1/3}$

$$f(\zeta) = \frac{1}{2}(2^{1/3} - 1)^{-1}[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2] ,$$

اول بار Von Barth و Hedin انرژی تبادلی را به این صورت نوشته‌اند. کمیت $f(\zeta)$ فاکتور وزنی بین دو حالت حدی $\zeta = 0, \zeta = 1$ است.

حالا به تابعی انرژی همبستگی برمی‌گردیم. در اینجا نمی‌توانیم $E_c[n_\uparrow, n_\downarrow]$ را مانند تابعی انرژی تبادلی یا تابعی انرژی جنبشی به دو تکه یکی برحسب $n_\uparrow$ و دیگری برحسب $n_\downarrow$ بنویسیم. چون انرژی همبستگی هم برهمکنش الکترونها با اسپینهای موازی و هم برهمکنش الکترونها با اسپینهای پاد موازی را در بردارد. این نکته را می‌توان براحتی از رابطه دقیقی که برای برهمکنش الکترون با الکترون وجود دارد استنتاج کرد

$$W = \int \frac{1}{r_{12}} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

که در آن n_2 ماتریس چگالی مرتبه دوم و $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ است.

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{\uparrow\uparrow}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + n_{\uparrow\downarrow}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + n_{\downarrow\uparrow}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + n_{\downarrow\uparrow}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

E_c شامل آن بخشی از انرژی می‌شود که در $J[n]$ و انرژی تبادلی $E_x[n_\uparrow, n_\downarrow]$ نیامده است و همچنین شامل تفاوت $T - T_s$ می‌شود.

خلاصه کلام، شکل بسته‌ای برای تابعی انرژی همبستگی نداریم، حتی برای گاز الکترونی همگن شکل بسته‌ای وجود ندارد. بسیاری از محققین پیشنهاداتی برای E_c کرده‌اند. یکی از آنها پیشنهاد Vosko, Wilk, Nussair است که با همکاری دکتر پیامی از آن برای انبوهه‌های فلزی استفاده کرده‌ایم.

۸.۴ کاربردهای DFT در چارچوب LSDA

این فرمولبندی برای بسیاری از دستگاهها بکار رفته است. به منظور مقایسه در جدول زیر انرژی یونیزاسیون برخی از عناصر سبک جدول تناوبی را نشان می‌دهیم

اتم	LSD	LDA	HF	تجربه
H	۱۳/۴	۱۲/۰	-	۱۳/۶
He	۲۴/۵	۲۶/۴	-	۲۴/۶
Li	۵/۷	۵/۴	۵/۳	۵/۴
Be	۹/۱	-	۸/۰	۹/۳
B	۸/۸	-	۷/۹	۸/۳
C	۱۲/۱	-	۱۰/۸	۱۱/۳
N	۱۵/۳	-	۱۴/۰	۱۴/۵
D	۱۴/۲	۱۶/۵	۱۱/۹	۱۳/۲
F	۱۸/۴	-	۱۶/۲	۱۷/۴
Ne	۲۲/۶	۲۲/۵	۱۹/۸	۲۱/۶
Na	۵/۶	۵/۳	۴/۹	۵/۱
Ar	۱۶/۲	۱۶/۱	۱۴/۸	۱۵/۸
K	۴/۷	۴/۵	۴/۰	۴/۳

Lundquvist و Gunnarson انرژی جداشدگی (dissociation) مولکول هیدروژن را حساب کرده‌اند و نشان داده‌اند که LSDA جواب معقولی می‌دهد و حال آن که LDA این پیش‌بینی را نمی‌کند. مثال دیگر در مورد پیوند دو اتمی فلزات واسطه‌ای، مانند Cr-Cr یا Mo-Mo، است.

مشکل اساسی در پیش بینی پیوند این مولکولها بزرگ بودن انرژی همبستگی است. هم restricted HF و هم unrestricted HF به عدم پیوند مولکولها منجر می‌شوند. حال آنکه نتایج LSDA توافق خوبی با نتایج تجربی دارد ((Delly, Freeman, Ellis (1983)).

در مقاله‌ای که Jones و Gunnarson در Rev. Mod. Phys. چاپ کرده‌اند مثالهای دیگری آمده و به تفصیل دربارهٔ آنها بحث شده است. خواننده می‌تواند به این مقاله مراجعه کند.

کاربردهای دیگر LSDA

این که LSDA کاربرد فراوانی داشته بر کسی پوشیده نیست. در اینجا چند نمونه از خواص فیزیکی مختلف را نشان می‌دهیم.