

- 60  
DR
- Schemes which depend on the "Single Particle Property."

DFT falls in this category and the single particle property is "DENSITY"

### The difference:

There are  $3N$  spacial variables in

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

There are only 3 independent spacial variables in the single particle density

$$n^{\sigma}(\vec{r})$$

The idea is to think of a many electron system as an

Inhomogeneous Electron Gas

whose particle density determines the properties of the system.

The H-K theorems state that the many electron wave function is a unique functional of the single particle density

544 F.I

بعد از تأثیر Green's Function Monte Carlo  
الستاد سه (رجوع شرده به متاله سپرلی و ال، 1980)  
و مهندس اختری همچنان با دقت بالایی بدست آمد.  
در وینا بیانی زیر بر نتایج بدست آمد از کار سپرلی و  
ال، مبنی است.

Vosko, Wilk and Nusair

$$r_s \frac{\partial E_C}{\partial r_s} = b_0 \frac{1 + b_1 Y}{1 + b_1 Y + b_2 Y^2 + b_3 Y^3} \quad Y = \sqrt{r_s}$$

$$b_0 = 0.307407, \quad b_1 = 9.81379, \quad b_2 = 2.82224, \quad b_3 = 0.736411$$

perdew Zunger

$$E_C = \frac{0.2864}{1 + 1.0529/r_s + 0.334/r_s^2} \quad r_s > 2$$

$$E_C = -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232 r_s$$

$$+ 0.0040 r_s \ln r_s \quad r_s < r$$

درین در نیاب از ترتیب Padé و زدود 4 مونه-کارلو استفاده شد

The Cole-Perdew scheme

$$E_C^{CP} = \begin{cases} A \ln(r_s) + B + C r_s \ln r_s + D r_s & r_s \leq 1 \\ 8 / [1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s] & r_s \geq 1 \end{cases}$$

$$A = 0.0311 \quad B = -0.071$$

$$C = 0.0021 \quad D = -0.0078$$

$$\gamma = -0.2044, \quad \beta_1 = 1.5023$$

$$\beta_2 = 0.0916$$

1- Almost uniform density LDA

$$n(\vec{r}) = n_0 + \tilde{n}(\vec{r})$$

There is a small parameter  $\Rightarrow$  perturbation theory is applicable

$$G[n] = G[n_0] + \int K_1(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' K_2(\vec{r}, \vec{r}') \tilde{n}(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}') \\ + \dots$$

$$K_1(\vec{r}) = \left. \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n=n_0}$$

$$K_2(\vec{r}, \vec{r}') = \left. \frac{\delta^2 G[n]}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \right|_{n=n_0}$$

Transla. invariance  $\Rightarrow$

$$K_2(\vec{r}, \vec{r}') = K(\vec{r} - \vec{r}'), \quad K(r) = \text{const.}$$

$$G[n] = G[n_0] + \frac{1}{2} \int K(\vec{r} - \vec{r}') \tilde{n}(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

Second order perturbation theory implies

$$\Delta E = \frac{1}{2\Omega} \sum_k \chi(k) |V_{ext}^{(k)}|^2 + \dots$$

$\downarrow$   
linear response func.

density-density correlation func.

Linear response theory implies

$$\tilde{n}(k) = \chi(k) V_{ext}^{(k)}, \quad \chi(k) = -\frac{\pi^*(k)}{\epsilon(k)}$$

$$\Delta E = \frac{1}{2\Omega} \sum_k |\tilde{n}(k)|^2 / \chi(k)$$

17

$\pi^*(k)$  = proper or irreducible polarization

$\epsilon(k)$  = dielectric func.

$$\epsilon(k) = 1 + v(k) \pi^*(k) , \quad v(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2}$$

bare Coulomb potential

$$\Delta E = e \int d\vec{r} \tilde{n}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \\ + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\tilde{n}(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta G$$

$$\Delta G = \frac{1}{2\Omega} \sum_k |\tilde{n}(k)|^2 / \pi^*(k)$$

$$\Delta G = \frac{1}{2\Omega} \sum_k |\tilde{n}(k)|^2 K(k)$$

$$K(k) = \frac{1}{\pi^*(k)} = \frac{v(k)}{\epsilon(k) - 1}$$

Meglecting the two-body interaction

$$K_0(k) = \frac{1}{\pi_0(k)}$$

the well-known Lindhard func.

$$\pi_0(k) = -\frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} \left[ 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1-x}{1+x} \right| \right], \quad x = \frac{k}{2k_F}$$

$$\pi_0(k, x') = \frac{1}{c\hbar} G_{\alpha\beta}^\circ(x, x') G_{\beta\alpha}^\circ(x', x)$$

$$\pi_0(k) = -2c\hbar (2\pi)^{-4} \int G^{(0)}(q) G^{(0)}(k+q) d^4 q$$

$$= \begin{array}{c} x' \\ \text{---} \\ x \end{array} \quad \text{or } \begin{array}{c} k+q \\ \text{---} \\ k \end{array}$$

F.F

Subtracting the kinetic energy of the noninteracting particles

$$\Delta E_{xc}[n] = \frac{1}{2\Omega} \sum |\tilde{n}(k)|^2 K_{xc}(k)$$

$$K_{xc}(k) = \frac{1}{\pi^*(k)} - \frac{1}{\pi^0(k)}$$

Exact up to  
2nd order in  $V_{ext}$

Disadvantages

- 1)  $\pi^*$  is incompletely known  
(However, known in HDL)
- 2) It is good to the 2nd order in external potential.

Thus it is incomplete when it comes to practical cases, but it does serve as a valuable benchmark.

In the case of noninteracting particles

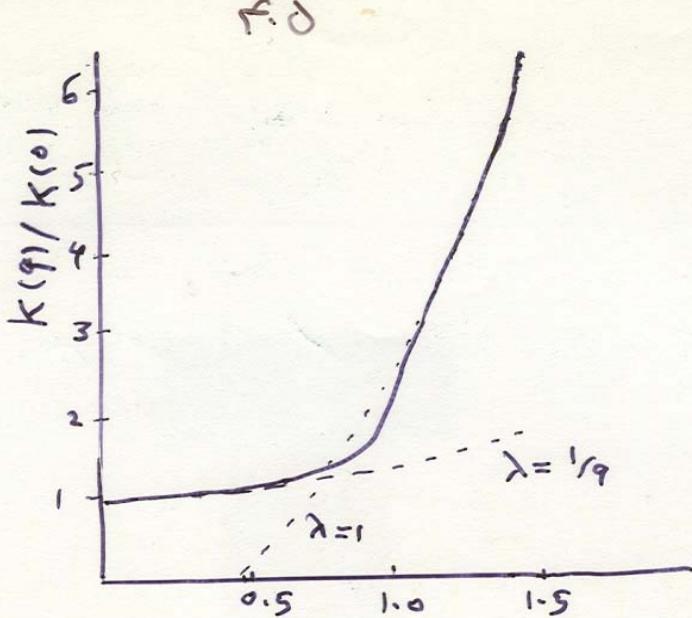
$$K(k) = \frac{1}{\pi_0(k)} \quad \text{and } \Delta G \text{ gives corrections to}$$

the kinetic energy.

$$K(k) = K(0) \left[ 1 + 3\lambda \left( \frac{k}{2k_F} \right)^2 \right]$$

$\Delta G$  gives the following correction

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\lambda}{8} \int d\vec{r} \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})}$$



$\lambda = \frac{1}{9}$ , Kompaneets and Pavlovskii small k expansion

$\lambda = 1$ , von Weizsäcker, large k expansion

Tai and Bader (1978) have shown that  
higher orders of such expansion DIVERGE

	HF	$T_0$	$T_0 + T_2$	$T_0 + T_2 + T_4$
He	2.8617	2.5605	2.8785	2.9631
		-10.5%	0.59%	3.54%
Ne	128.55	117.78	127.79	129.72
		-8.5%	0.54%	0.96

atomic HF densities have been used

$T_2$  corresponds to  $k^2$  term

$T_4$  " " " $k^4$ " "

## 2) Slowly varying density 5.9

$$\left| \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial x_c} \right| / |n(\vec{r})| \ll k_F(\vec{r})$$

$$\left| \frac{\partial^2 n(\vec{r})}{\partial x_c \partial x_j} \right| / \left| \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial x_k} \right| \ll k_F(\vec{r})$$

$$3\pi^2 n(\vec{r}) = k_F^3(\vec{r})$$

$$E_{xc}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + E_{xc}^g[n]$$

$$E_{xc}^g[n] = \int d\vec{r} [B_{xc}(n(\vec{r})) (\nabla \tilde{n}(\vec{r}))^2 \\ + C_{xc}(n(\vec{r})) \nabla^2 \tilde{n}(\vec{r}) \\ + D_{xc}(n(\vec{r})) \nabla^2 \tilde{n}(\vec{r}) |\nabla \tilde{n}(\vec{r})|^2 \\ + E_{xc}(n(\vec{r})) |\nabla \tilde{n}(\vec{r})|^4 \dots ]$$

Only terms satisfying the rotational invariance are kept

$$\text{since } \nabla n(r) = \nabla \tilde{n}(r)$$

$$E_{xc}^g[n] = \int d\vec{r} [B_{xc}(n(\vec{r})) |\nabla n(\vec{r})|^2 + \dots ]$$

### Advantages

1) There is no  $n_0 \Rightarrow$  consistent with the universality of the functional

2) Form of  $E_{xc}^g[n]$  is relatively simple

Thus, it has wide applicability  
(various geometries, i.e. atoms, surfaces)

## Disadvantages

- 1) Only  $B_{xc}[n(\vec{r})]$  is known at present  
Others have not been calculated
- 2) Even the coefficients C, D, E, etc. were known, the convergence is asymptotic

## Alternatives:

- 1) Truncate at 2nd order

$$E_{xc}^{(2)}[n] = \int d\vec{r} B_{xc}(n(\vec{r})) |\nabla n(\vec{r})|^2$$

and ask how well  $E_{xc}^{(2)}[n]$  can represent the true  $E_{xc}[n]$

- 2) Go back to eq. for  $K(r, r'; n_0)$  and replace it by  $K(\vec{r}-\vec{r}'; \tilde{n}_{av})$ .

$$\tilde{n}_{av} = \frac{1}{2} (n(\vec{r}) + n(\vec{r}'))$$

$$\tilde{n}_{av} = n \left( \frac{1}{2} (\vec{r} + \vec{r}') \right)$$

$$\tilde{n}_{av} = \text{other choices}$$

Applications to atoms and surfaces has shown high sensitivity to the choice of  $\tilde{n}_{av}$  and resulted in serious difficulties

### 3- Sum rules, Exact relations

Harris and Jones

Gunnarson and Lundqvist

Langreth and Perdew

$$E_{xc}[n] = \frac{\pi^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' V(r-r') \int_0^r d\lambda n(\vec{r}) [g_\lambda(r,r') - 1] n(r)$$

pair correlation func.

$$n_{xc}(r, r') = n(r') \int d\lambda [g_\lambda(r, r') - 1]$$

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

sum rule  $\int n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1$

#### i) LDA

In LDA one sets

$$g_\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = g_\lambda^h(\vec{r} - \vec{r}', n(\vec{r}))$$

$$n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r}') \int d\lambda [g_\lambda^h(\vec{r} - \vec{r}', n(\vec{r})) - 1]$$

#### ii) Average density (AD) approximation

Replace  $n(\vec{r})$  by  $\bar{n}(\vec{r})$  when

$$\bar{n}(r) = \int d\vec{r}' W(\vec{r} - \vec{r}', n(r')) n(r')$$

specified density average

$$n_{xc}(r, r') = \bar{n}(r') \int_0^r d\lambda [g_\lambda^h(\vec{r} - \vec{r}', \bar{n}(r))] \blacksquare$$

### iii) Weighted Density Approximation

24

We choose  $W$  such that the sum rule is satisfied

$$n_{xc}^{WD}(r, r') = n(r') \int d\lambda [g_\lambda^h(\vec{r}, \vec{r}; \bar{n}(r)) - 1]$$

Extensive applications of LDA, ADA, WDA exists

	L D A	A D A	W D A
E r r o r s in exchange energy	5%	1%	10%
in correlation energy	large by a factor of 2 or more	too small	large by a factor of 2 or more

ADA and WDA give very large surface energies

Exchange and correlation taken separately,  
they diverge.

AD and WD approximations are inferior  
to the cruder LDA.

F1.

Calculated and experimental values of total energy, lattice constant, bulk modulus and cohesive energies of Si, Ge, Li

		$E_T$	$a(\text{\AA})$	$B(\text{Mbar})$	$E_c(\text{Ryd})$
Si	Cal	-7.909	5.54	0.98	0.344
	Exp	-7.919	5.43	0.99	0.341
Ge	Cal	-7.888	5.66	0.73	0.313
	Exp		5.65	0.77	0.283
Li	Cal	-14.9	6.52	0.138	0.125
	Exp	-15.1	6.60	0.123	0.122

به حالت پایه دستگاه بدون برهمنکنش بنگریم،

$$\phi_s(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\varphi_j(\mathbf{r}_k)\}.$$

از دترمینانهای اسلیتر می‌توان ماتریس چگالی ساخت که برای آنها داریم

$$\int d\mathbf{r}'' \delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \gamma_s(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

اما برای دستگاههای واقعی رابطه زیر برقرار است:

$$\int d\mathbf{r}'' \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \gamma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') < \gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

این نامساوی از نمایش طیفی  $\gamma$  حاصل می‌شود.

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} q_i \zeta_i^*(\mathbf{r}') \zeta_i(\mathbf{r})$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} q_i = N, \quad 0 \leq q_i \leq 1$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \zeta_i^*(\mathbf{r}') \zeta_i(\mathbf{r})$$

که تابع  $n(\mathbf{r})$  مجموعه ای از مقادیر  $q_i$  هاست.

نتیجه این که تابع موج  $N$  ذرهای حاصل از معادله‌های  $KS$  لزوماً تابع موج حالت پایه دستگاه نیست و ماتریس چگالی حاصل ماتریس چگالی دقیق نخواهد بود. در خاتمه این قسمت می‌توان مذکور شد که  $T_s[n] > T_s[n]$  است و در نتیجه تصحیح روی  $T_s[n]$  باید مثبت باشد.

## ۷.۲ حالات پایه ناتبیگن $KS$ و مسئله $V$ -نمایش پذیری

چنانکه گفته شد فرض اساسی در طرح  $KS$  این است که کلیه چگالیهای  $V$ -نمایش پذیر دستگاههای با برهمنکنش چگالیهای  $V$ -نمایش پذیر دستگاههای بدون برهمنکنش نیز بشمار می‌آیند. اینک درباره درستی این فرض به بحث می‌نشینیم.

به تابعی  $HK$  برای دستگاههای بدون برهمنکنش می‌نگریم

$$E_s[n] = T_s[n] + \int v_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

این تابعی به ترتیبی که ساخته شده است تنها برای چگالیهای  $\nabla$ -نمایش پذیر دستگاههای بدون برهمنکش تعریف شده است. حال اگر حوزه عملکرد  $T_s[n]$  را به چگالیهای اختیاری گسترش دهیم به طوری که مشتق تابعی  $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$  خوش تعریف شود، در آن صورت می‌توانیم از اصل وردشی استفاده کنیم

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}(E_s[n] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}) = 0$$

حل این معادله یعنی  $0 = \mu - \mu + v_s(\mathbf{r}) - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$  چگالی دقیق حالت پایه را خواهد داد. حال اگر یک دستگاه با برهمنکش با پتانسیل خارجی  $v(\mathbf{r})$  و حالت پایه  $n(\mathbf{r})$  را در نظر بگیریم و اگر  $v_s(\mathbf{r})$  تابعی  $T_s[n]$  در  $v(\mathbf{r})$  خوش تعریف باشد، در آن صورت پتانسیل تک ذرهای  $v_s(\mathbf{r})$  توسط

$$v_{s,0}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n=n_0}$$

تعریف خواهد شد و  $n(\mathbf{r})$  داده شده چگالی حالت پایه دستگاه بدون برهمنکش خواهد بود.  
به این ترتیب سوال اساسی ما مبنی بر این که آیا چگالیهای  $\nabla$ -نمایش پذیر یک دستگاه با برهمنکش چگالیهای  $\nabla$ -نمایش پذیر یک دستگاه بدون برهمنکش نیز خواهند بود، به این مسئله تبدیل می‌شود که آیا می‌توان  $T_s[n]$  را طوری ساخت که  $v_s(\mathbf{r})$  تابعی آن به ازای چگالی حالت پایه دستگاه با برهمنکش تعریف شده باشد.  $T_s[n]$  به سه طریق تعیین داده شده است. (به مراجع زیر رجوع شود).

Levy M. Proc. Natl Acad. Sci. USA 76, 6062 (1979).

Lieb E.H. Physics as Natural Philosophy by A. Shimony ..

English and English Phys. Stat. Sol. (b) 123, 711 (1984).

$$I) \quad T_{det}[n] = inf_{\Phi \rightarrow n} < \Phi | \hat{T} | \Phi >$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} det\{\varphi_j(\mathbf{r}_k)\}$$

$$II) \quad T_{LL}[n] = inf_{\psi \rightarrow n} < \psi | \hat{T} | \psi >$$

$$III) \quad T_L[n] = inf_{\hat{D} \rightarrow n} tr\{\hat{D}\hat{T}\}$$

$$\hat{D} = \sum d_k | \psi_k > < \psi_k |, \sum_{k=1}^q d_k = 1$$

$|\psi_k\rangle$  ها مجموعه کامل، متعامد، بهنجار شده و ضد متقارن هستند.  
اولاً رابطه  $T_{det}[n] \geq T_{LL}[n] \geq T_L[n]$  برای  $n$  های اختیاری برقرار است. نامساوی دست چپی از آن

جهت درست است که مجموعه  $\Phi$ ‌ها کوچکتر از مجموعه  $n$ -ها است و مجموعه آخر از همه بزرگتر است و بالنتیجه نامساوی دست راستی درست است.

ثانیاً نشان داده شده است که این تابعیها یکی نیستند. می‌توان  $(r)$  و  $n_1(r)$  و  $n_2(r)$  ای پیدا کرد که به ازای آنها  $T_{LL}[n_2] > T_L[n_2]$  و  $T_{det}[n_1] > T_{LL}[n_1]$  باشد. به مقاله English, English مراجعه شود.

اما برای چگالیهای حالت پایه دستگاههای بدون برهمکنش که می‌شود آنها را به صورت یک دترمینانه اسلیتر نشان داد این سه تابعی یکی می‌شوند و همان مقداری را خواهد داشت که تابعی  $HK$  یعنی  $HK = T_s[n]/T_L[n]$  در نتیجه هر سه تابعی تعمیمی  $T_s[n]$  برای چگالیهای  $(r)$   $n$  اختیاری غیرمنفی و قابل انگرال‌گیری هستند. اما مشتق تابعی برای  $T_{det}$  و  $T_{LL}$  مستقله بازیست.

وجود مشتق گیری تابعی چگالی برای  $T_L[n]$  و  $E_{xc}[n]$  توسط انگلیش انگلیش نشان داده شده است

$$E_{xc}[n] = F_L[n] - \frac{1}{\rho} \int dr dr' n(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') - T_s[n].$$

از این بحثها چندین نتیجه می‌گیریم که برای هر چگالی  $n$  نمایش پذیر یک دستگاه با برهمکنش،  $(r)$ ، یک پتانسیل تک ذرهای منحصر بفردي وجود دارد که توسط رابطه

$$v_s(\mathbf{r}) := \frac{\delta T_L[n]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\rho=n},$$

تعریف می‌شود و این چگالی برابر همان چگالی حالت پایه  $(r)$   $n_s$  دستگاهی با ذرات بدون برهمکنش با هامیلتونی  $H_s = \hat{T} + \hat{V}_s$  است.

اگر حالت پایه  $\phi_s$  | هامیلتونی  $H_s$  ناتبیگن باشد ماتریس چگالی  $D_s$  که  $T_L[n]$  را کمینه می‌کند عبارت خواهد بود از  $D_s = |\phi_s \rangle \langle \phi_s|$  و بنابراین چگالی حالت پایه دستگاه بدون برهمکنش عبارت خواهد بود از

$$n_s(\mathbf{r}) = \text{tr}\{\hat{D}_s \hat{T}(\mathbf{r})\} = \langle \phi_s | \hat{n}(\mathbf{r}) | \phi_s \rangle = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2,$$

و به این ترتیب فرض اساسی  $KS$  به ثبات می‌رسد. در حالت کلی که اگر حالت پایه تبیگن باشد و بتوان از چندین حالت پایه دترمینانی حرف زد

$$H_s | \phi_k \rangle = E_{s,gs} | \phi_k \rangle$$

در آن صورت ماتریس چگالی می‌نیم کننده یعنی

$$\hat{D}_s = \sum_{k=1}^q d_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k|, \quad \sum_{k=1}^q d_k = 1, \quad 0 \leq d_k \leq 1$$

به چگالی آنسامبلی حالت پایه

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

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

$$\langle\phi_k|\hat{n}(\mathbf{r})|\phi_k\rangle = \sum_i \Theta_{ik} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

و عدد اشغال شدگی  $f_i$  حالت‌های تک ذره‌ای تبعیگن عبارتست از  $f_i = \sum_{k=1}^q d_k \Theta_{ik}$ . این که هر چگالی  $\mathcal{V}$ -نمایش پذیر یک دستگاه با برهمنکنش یک چگالی  $\mathcal{V}$ -نمایش پذیر یک دستگاه بدون برهمنکنش است و تابع موج دستگاه بدون برهمنکنش 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 محکم استوار است.

### ۷.۳ قضیه کوهن-شم

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

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') + v_{xc}([n], \mathbf{r})) \varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \\ \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots \\ n(\mathbf{r}) &= \sum \gamma_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \end{aligned}$$

اعداد اشغالی ( $\gamma_i$ ; occupation number) در رابطه زیر صدق می‌کنند

$$\gamma_i = 1 \quad \epsilon_i < \mu$$

$$0 \leq \gamma_i \leq 1, \quad \epsilon_0 = \mu, \quad \sum \gamma_i = N$$

$$\gamma_i = 0 \quad \epsilon_0 > \mu$$

و پتانسیل تبادلی همبستگی عبارتست از

$$\begin{aligned} v_{xc}([n], \mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} (F_L[n] - \frac{1}{\gamma} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') - T_L[n]) \\ T_L[n] &= \inf_{\hat{D} \rightarrow n} \text{tr}[\hat{D} \hat{T}], \quad F_L[n] = \inf_{\hat{D} \rightarrow n} \text{tr}[\hat{D} (\hat{T} + \hat{W})] \\ \hat{D} &= \sum d_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad \sum_{k=1}^q d_k = 1 \end{aligned}$$

## ۸ تعمیم‌های قضایای هوهنجرگ و کوهن

### ۸.۱ مقدمه

در بخش‌های قبل تابع جهانشمول  $F_{HK}$  چنان تعمیم داده شد که مشکل  $\Psi$ -نمایش‌پذیری بر طرف گردد. اینک می‌خواهیم به تعمیمها و توسعه‌های متعدد قضایای هوهنجرگ و کوهن پردازیم. اهم این تعمیمها که در سالهای اخیر صورت گرفته است به قرار زیر می‌باشد:

- 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. متاسفانه فرصت آن را نداریم که دریاره 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 اینجا ابتدا نظریه تابعی چگالی را توسعه می‌دهیم تا جفت‌شدگی اسپینی (Spin coupling) توصیف شود. سپس به توصیف ریزه‌کاریهای مقاله می‌پردازیم که آثاری یا مغناطیسی و جفت‌شدگی مداری (orbital coupling) را شامل می‌شود.

هامیلتونی دستگاه در حضور میدان مغناطیسی ضعیف به صورت زیر است

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{W} + \hat{U} \\ \hat{T} &= \sum_{\alpha} \int \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \hat{W} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ \hat{U} &= \int d\mathbf{r} [\hat{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) - \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})] \\ \hat{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{n}_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \hat{n}_{\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) &= -\mu_0 \sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \sigma_{\alpha\beta} \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \hat{\psi}^{\dagger} \hat{\sigma} \hat{\psi}, \hat{\psi} = \begin{pmatrix} \hat{\psi}_{\uparrow} \\ \hat{\psi}_{\downarrow} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

۷۵ ها ماتریسهای اسپینی پانولی هستند و  $\frac{e\hbar}{mc} = \mu_0$  است.

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

$$\begin{aligned}\hat{m}_z(\mathbf{r}) &= -\mu_0 (\hat{\psi}_{\uparrow}^{\dagger}, \hat{\psi}_{\downarrow}^{\dagger}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\psi}_{\uparrow} \\ \hat{\psi}_{\downarrow} \end{pmatrix} \\ &= -\mu_0 (\hat{\psi}_{\uparrow}^{\dagger}, \hat{\psi}_{\downarrow}^{\dagger}) \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ -\psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = -\mu_0 (\hat{\psi}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{\psi}_{\uparrow} - \hat{\psi}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{\psi}_{\downarrow}) \\ \hat{m}_z(\mathbf{r}) &= -\mu_0 (\hat{n}_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \hat{n}_{\downarrow}(\mathbf{r}))\end{aligned}$$

ها عملگرهای اسپینی الکترونها هستند. می‌توان  $U$  را به صورت معادله زیر نوشت

$$\hat{U} = \sum_{\alpha\beta} \int \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} - \mu \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \sigma_{\alpha\beta}$$

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

$$n_{\alpha\beta} = \langle \psi | \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}) | \psi \rangle$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi \rangle$$

$$m(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{m}(\mathbf{r}) | \psi \rangle,$$

برای این فرمولبندی به کار برمی‌یم. به هر صورت  $n_{\alpha\beta}$ ها چهار مولفه  $m(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})$ ,  $n_{\alpha\beta}$  نیز چهار مولفه دارند و یک رابطه یک به یک بین آنها برقرار است. قبلاً کو亨 و شم به امکان تعیین DFT برای هامیلتونی فوق الذکر اشاره کرده بودند. استدلال دقیق قضیه هوهنبرگ و کو亨 برای نظریه تابعی چگالی اسپینی Spin Density Functional Theory توسط فن بارث و هدین (۱۹۷۲) و همزمان توسط پانت و راجاگوبال (۱۹۷۲) ارائه شده است.

### یک دستگاه بین مزبوری در حالت میان مغناطیس

صورت قضیه:

دو حالت پایه ناتبیگن متفاوت  $\langle \psi' | \neq \langle \psi |$  همیشه به دو ماتریس چگالی اسپینی  $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \neq n'_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  متفاوت منجر می‌شوند و یا عبارت دیگر همیشه به دو چهار بردار متفاوت منجر می‌شوند.  $(n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})) \neq (n'(\mathbf{r}), m(\mathbf{r}))$  یعنی نگاشت  $D : |\psi\rangle \rightarrow (n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r}))$  معکوس پذیر است.

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

$$H' = H + U' - U$$

$$E_{gs} < E'_{gs} - \int d\mathbf{r} [n'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]]$$

$$- \int d\mathbf{r} [m(\mathbf{r})[B(\mathbf{r}) - B'(\mathbf{r})]]$$

و بالعکس داریم  $E'_{gs} < E_{gs} + \int dr n'(r)[v(r) - v'(r) + \dots]$  و در نتیجه پنهان  $E_{gs} + E'_{gs} < E'_{gs} - E_{gs}$  معکوس پنیری نگاشت  $D$  برای تعریف تابعی انرژی کل کافیست

$$E_{v.,B.}[n,m] = F[n,m] + \int dr [v.(r) - B.(r) \cdot m(r)]$$

که  $F[n,m] = \langle \psi[n,m] | \hat{T} + \hat{W} | \psi[n,m] \rangle$  یک تابع جهانشمول از  $n$  و  $m$  است. قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن که به خواص وردشی تابعی انرژی کل مربوط است براحتی تعمیم داده می شود.

$$E_* = E_{v.,B.}[n_*,m_*] \quad \text{انرژی حالت پایه}$$

$$E_* < E_{v.,B.}[n,m] \quad [n,m] \neq [n_*,m_*]$$

$m_{*,n}$  چگالی و مغناطش حالت پایه هستند و  $n$  و  $m$  هر چگالی و مغناطش دیگر و متفاوت با آنهاست.

سوال: آیا یک حالت پایه  $\psi$  ای معین همیشه به چهاربُردار  $(v(r), B(r))$  منحصر بفردی مربوط می شود؟ جواب این سوال هنوز مشخص نیست، گرچه معمول به نظر می رسد که اگر تفاوت  $U$  و  $U'$  بیش از یک ثابت باشد، این دو  $U$  و  $U'$  به دو حالت پایه متفاوت  $\psi$  و  $\psi'$  بیانجامند. ولی اثبات دقیقی نداریم!

در اینجا نیز اگر فرض کنیم دو  $U$  و  $U'$  مختلف به یک تابع موج  $\psi$  منجر می شوند، در آن صورت داریم

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{U}) |\psi\rangle = E_{gs} |\psi\rangle$$

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

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

اگر صرفاً یک ذره می داشتیم

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_\uparrow\rangle \\ |\psi_\downarrow\rangle \end{pmatrix},$$

$$\det[(U - U')_{\alpha\beta} - (E_{gs} - E'_{gs})\delta_{\alpha\beta}] = 0.$$

این معادله ناقض رابطه ( $\nabla \psi + U' \neq U$ ) نیست. باید توجه داشت که رابطه قبلی ما به معنی آن بود که دو پتانسیل بیرونی اسکالر مختلف نمی‌توانند حالت ویژه مشترکی داشته باشند. این گفته وقتی میدان مغناطیسی وجود دارد درست نیست. فن بارث و هدین مجموعه بینهایتی از پتانسیلهای خارجی  $\hat{U}$  ساخته‌اند که همگی به هامیلتونی بدون برهمکنش  $\hat{T} + \hat{U}$  با حالت ویژه 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 قضیه استفاده از اصل وردشی برای محاسبه تراویحی (susceptibility) است.

در حد  $\hbar \rightarrow 0$  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 الکترونها یا شان فرد است. از نظر اصولی قضیه اولیه  $HK$  را می‌توان برای این دستگاهها بکار برد. چون مغناطش خود تابعی ای از چگالی است،  $[m][n]$ ، لذا  $F$  تابعی ای از چگالی است. اما در عمل استفاده از فرمولبندی فوق الذکر مفید است. چنان که دیدیم وقتی میدان تنها در جهت  $z$  باشد  $m = 0$

$$m(\mathbf{r}) = \mu_0 (n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})).$$

در چنین وضعی (spin density functional)  $n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  یا  $m(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})$  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

$$\begin{aligned} E_* &= \text{Min}_{\psi} \langle \psi | \hat{T} + \hat{W} + \sum v(\mathbf{r}_i) + 2\mu_0 \sum b(\mathbf{r}_i) \cdot s_z(\mathbf{r}) | \psi \rangle \\ &= \text{Min}_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}} \{ \text{Min}_{\psi \rightarrow n_{\uparrow}, n_{\downarrow}} \langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle + \int [v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \} \\ &= \text{Min}_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}} \{ F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + \int d\mathbf{r} [(v(\mathbf{r}) + \mu_0 b(\mathbf{r}))n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \mu_0 b(\mathbf{r}))n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \}, \\ F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] &= \text{Min}_{\psi \rightarrow n_{\uparrow}, n_{\downarrow}} \langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle. \end{aligned}$$

به این ترتیب فرمولبندی constrained search برای تابعی جهانشمول  $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  مشخص می‌شود. تابعی  $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  به همه شهایی که به  $(\mathbf{r}), n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  منجر می‌شوند نگاه می‌کند و سپس  $F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  را که کمترین مقدار برای  $\langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle$  اختیار می‌کند بر می‌دارد. آخرین خط رابطه بالا یعنی رابطه

$$E_* = \text{Min}_{n_{\uparrow}, n_{\downarrow}} \{ F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + \int d\mathbf{r} [(v(\mathbf{r}) + \mu_0 b(\mathbf{r}))n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \mu_0 b(\mathbf{r}))n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \}$$

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 بنیم تا این نظریه در عمل به کار رود. از روش کوهن-شم می توانیم 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 می نویسیم،

$$F[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = T_s[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + J[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}],$$

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

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

$$T_s[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \text{Min} \left[ \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{4} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \right].$$

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

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

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

دقت کنید که برای دستگاه ذرات بدون برهمنکش  $F = \text{Min}_{\psi \rightarrow n_{\uparrow}, n_{\downarrow}} < \psi | \hat{T} | \psi >$  است. توجه کنید که در اینجا از بخش فضایی اوریتال اسپینی  $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})\sigma(s) = \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})\sigma(s)$  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  $n_{i\sigma}$  پیدا کرده باشیم که  $T_s$  را کمینه می‌کند. در آن صورت

$$T_s[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{4} \nabla^2 \right) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

و تابعی انرژی دستگاه اسپینی عبارتست از

$$E[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \sum n_{i\sigma} \int \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{4} \nabla^2 \right) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) + E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$$

$$+ \int d\mathbf{r} [(v(\mathbf{r}) + \mu_b(\mathbf{r}))n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \mu_b(\mathbf{r}))n_{\downarrow}(\mathbf{r})].$$

با توجه به قید ۱  $\int \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E[n_\uparrow, n_\downarrow]$  بدست می‌آید.

معادله‌های کوهن-شم در اینجا به صورت

$$\begin{aligned}\hat{H}_\uparrow \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) &= [-\frac{1}{\chi} \nabla^2 + v_{eff\uparrow}(\mathbf{r})] \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\varepsilon'_{i\uparrow}}{n_{i\uparrow}} \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\uparrow} \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \\ i &= 1, \dots, N_\uparrow \\ \hat{H}_\downarrow \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) &= [-\frac{1}{\chi} \nabla^2 + v_{eff\downarrow}(\mathbf{r})] \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon'_{i\downarrow}}{n_{i\downarrow}} \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\downarrow} \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \\ i &= 1, 2, \dots, N_\downarrow \\ v_{eff\uparrow}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \mu_0 b(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\uparrow(\mathbf{r})} \\ v_{eff\downarrow}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) - \mu_0 b(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\downarrow(\mathbf{r})}\end{aligned}$$

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

نام این کار نظریه اسپین قطبیده کوهن-شم است.

امتیازات این نظریه در مقایسه با نظریه اسپین ناقطبیده spin compensated عبارتند از

- 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.
- کاربرد مهم این نظریه برای دستگاه‌های پلاریزه در غیاب میدان مغناطیسی است. لازم نیست که نتایج spin-polarized KS theory در حد  $b \rightarrow 0$  به نتایج  $E[n_\uparrow, n_\downarrow]$  استفاده می‌کردیم و چه از تابعی  $E[n]$  می‌باید به در غیاب میدان مغناطیسی چه از تابعی  $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$  استفاده می‌کردیم و یک نتیجه می‌رسیدیم و  $E$  و  $n$  و  $E$  یکسانی به دست می‌آوردم، 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 مولکولهای است. تقریب LDA که در آن انرژی تبادلی-همبستگی از طبقه به کار بردن روابط موجود برای گاز الکترونی همگن به دست می‌آید اصلاً برای دستگاههای با تعداد الکترون‌های فرد یا مولکولهای با پورت‌های 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 Gunnarsson, Jones گردآوری شده توجه کنید.

### ۸.۳ تابعیهای چگالی اسپینی و تقریب چگالی موضعی اسپینی LSDA

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

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

$$\begin{aligned} T_s[n_\uparrow, \circ] &= \sum n_{i\uparrow} \int \varphi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{\gamma} \nabla^\gamma\right) \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ T_s[\circ, n_\downarrow] &= \sum n_{i\downarrow} \int \varphi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{\gamma} \nabla^\gamma\right) \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

در مورد spin-compensated

$$\begin{aligned} n_\uparrow &= n_\downarrow = \frac{1}{2} n, \\ T_s\left[\frac{1}{2}n, \frac{1}{2}n\right] &= T_s\left[\frac{1}{2}n, \circ\right] + T_s\left[\circ, \frac{1}{2}n\right]. \end{aligned}$$

چون انرژی جنبشی به اسپین پستگی ندارد

$$T_s\left[\frac{1}{2}n, \circ\right] = T_s\left[\circ, \frac{1}{2}n\right]$$

لذا

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

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

انرژی جنبشی یک "دستگاه پارا مغناطیسی" است و اسپینهای بالا و پائین دوبدو به طور کامل جفت شده‌اند. این استدلالی است که Oliver 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 پائین تقسیم شود. یک مثال جالب برای درک اهمیت LSDA اتم هیدروژن است. به اتم هیدروژن می‌نگریم. در تقریب توomas-Fermi

$$\begin{aligned} T_{TF}[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \frac{1}{\gamma} C_k \int [\circ n_\uparrow(\mathbf{r})]^{\delta/\gamma} d\mathbf{r} + \frac{1}{\gamma} C_k \int [\circ n_\downarrow(\mathbf{r})]^{\delta/\gamma} d\mathbf{r} \\ &= (\circ)^{\gamma/\delta} C_k \int [n_\uparrow(\mathbf{r})^{\delta/\gamma} + n_\downarrow(\mathbf{r})^{\delta/\gamma}] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

و در تقریب Weisäker

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

انرژی جنبشی اتم هیدروژن در واحدهای اتمی  $0/5 = \langle T \rangle$  است. زیرا از قضیه ویریال داریم

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0,$$

$$E = 0/5 = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle T \rangle - 2\langle T \rangle = -\langle T \rangle,$$

$$\langle T \rangle = 0/5a \cdot u \cdot (= \text{یک ریدبرگ}).$$

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = e^{-r}/\sqrt{\pi} \quad (\text{اگر چگالی اوربیتال } s \text{ را به کار ببریم} \int n_{1s}^{5/2} dr = 0/1007)$$

$$T_{TF}[n_{1s}] = C_k \times 0/1007 = 0/2841 \quad (\text{خطای ۴۲ درصد})$$

حال آنکه اگر از LSDA استفاده کنیم رسم

$$T_{TF}[n_{1s}, 0] = 2^{5/2} T_{TF}[n_{1s}] = 0/4590 \quad (\text{خطای ۸ درصد})$$

اگر تصحیح ولیزکر ( $T_W[n_{1s}] = T = 0/5$ ) را به آن اضافه کنیم رسم

$$T_{TF}[n_{1s}, 0] + \frac{1}{4} T_W[n_{1s}] = 0/5146 \quad (\text{خطای ۳٪})$$

این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از LSDA برای دستگاه اسپین قطیلde محققًا بهتر است. تا اینجا دیدیم که در این فرمولبندی تکلیف انرژی جنبشی دقیقاً مشخص شده است. آنچه می‌ماند محاسبه انرژی همبستگی-تبادلی است. می‌توانیم سهم انرژی همبستگی تبدالی را به دو که جدایانه تبدالی و همبستگی تقسیم کنیم.

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

تعريف بخش تبدالی انرژی به صورت زیر است:

$$E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = -\frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} [ |n_{\uparrow\uparrow}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 + |n_{\downarrow\downarrow}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 ] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$n_{\uparrow\uparrow}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i n_{i\uparrow} \varphi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}_2) \quad i=1, 2, \dots, N_{\uparrow},$$

$$n_{\downarrow\downarrow}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i n_{i\downarrow} \varphi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}_2) \quad i=1, 2, \dots, N_{\downarrow}.$$

همان اعداد اشغالی و اوربیتالهای  $KS$  هستند که قبلاً تعریف شده‌اند. این تعریف تابعی انرژی تبدالی تعمیمی است بر تعریف تابعی تبدالی برای دستگاههای

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

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

در تقریب موضعی چگالی دیراک انرژی تبادلی به صورت

$$E_x[n] = -C_x \int n^{1/\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

است. بنابراین برای اینجا یعنی در تقریب LSDA

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

اگر پارامتر قطیعیدگی اسپین را به صورت زیر تعریف کنیم

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

در آن صورت

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

در اینجا بحث در مورد ترتیب انرژی‌ها دلیل در راه ره در برآوردها می‌باشد که این اسپین‌تغییرات و اسپین‌قطبیله است.

$\epsilon_x^*(n) = \epsilon_x(n, 0) = -C_x n^{1/2}$  برای حالت spin compensated

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

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

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

حالا به تابعی انرژی همبستگی برمی‌گردیم. در اینجا نمی‌توانیم  $E_c[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  را مانند تابعی انرژی تبادلی با تابعی انرژی جنبشی به دو تکه یکی بر حسب  $n_{\uparrow}$  و دیگری بر حسب  $n_{\downarrow}$  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

$$W = \int \frac{1}{r_{12}} n_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2$$

که در آن  $n_2$  ماتریس چگالی مرتبه دوم و  $r_{12} = |r_1 - r_2|$  است.

$$n_2(r_1, r_2) = n_{\uparrow\uparrow}(r_1, r_2) + n_{\uparrow\downarrow}(r_1, r_2) + n_{\downarrow\uparrow}(r_1, r_2) + n_{\downarrow\downarrow}(r_1, r_2)$$

$E_c$  شامل آن بخواهد از انرژی می‌شود که در  $J[n]$  و انرژی تبادلی  $[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  نیامده است و همچنین شامل تفاوت  $T - T_c$  می‌شود.

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

#### ۸.۴ کاربردهای DFT در چارچوب LSDA

این فرمولیندی 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

و Gunnarson و Lundqvist اتری جداسدگی (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 Mo-Mo یا Cr-Cr، است. هم restricted HF و هم unrestricted HF به عدم پیوند این مولکولها بزرگ بودن اتری همبستگی است. هم با نتایج تجربی دارد (Delly, Freeman, Ellis (1983)) در Rev. Mod. Phys. Gunnarson, Jones در مقاله‌ای که چاپ کرده‌اند مثالهای دیگری آمده و به تفضیل درباره آنها بحث شده است. خواننده می‌تواند به این مقاله مراجعه کند.

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

محاسبه انرژی کل برخی از اتمها

	atom	LSDA	تجربه
$H$	$13/3 \text{ ev}$	$13/6 \text{ ev}$	
$H^-$	$14/4 \text{ ev}$	$14/4 \text{ ev}$	
$Al$	$6567 \text{ ev}$	$6592 \text{ ev}$	

محاسبه خواص مولکولهای  $CO_2, NH_3, H_2O$

انرژی چسبندگی انرژی یونیزاسیون اتمها

فاصله شبکه‌ای برخی از جامدات

انرژی پیوندی دو اتمی‌ها

فاصله تعادلی دو اتمی‌ها

فرکانس ارتعاشی دو اتمی‌ها

گرمای نهان اجسامی چون  $AlZr, MgAg$

ممان مقناطیسی  $Ni, Co, Fe$

با این داده‌ها که توسط Von Barth گردآوری شده است می‌توان موقتیها و ناکامیهای کاربرد LSDA را بیان داشت.

### LSDA موفقیت‌های

نکته جالب این است که LSDA برای محیط‌های گوناگون کاربرد داشته و از عهده توصیف خواص گوناگون دستگاه‌های مختلف برآمده است. به طور خلاصه کاربردهای LSDA دستاوردهای زیر را داشته‌اند.

- ۱ - انرژی پیوندی (bonding energy) با تقریب بهتر از یک  $eV$  محاسبه شده است. اما در دستگاه‌های با پیوند  $s-d$  خطای بیش از دو برابر تا سه برابر بوده است.
- ۲ - فواصل تعادلی با تقریب بیش از  $1/5$  انگشت‌روم به دست آمده‌اند. خطای سیستماتیک است.
- ۳ - فرکانس‌های ارتعاشی تا  $10$  الی  $20$  درصد دقیق است. خطای سیستماتیک است. گاهی خطاهای بزرگ دیده شده است.
- ۴ - چگالیهای بار با خطای بیش از  $2/5$  درصد به دست آمده‌اند.
- ۵ - هندسه دقیق پیوند مولکول آب  $\text{H}_2\text{O}$  میتوانید ساخته باشید.
- ۶ - پیش‌بینیهای LSDA تقریباً همیشه بهتر از پیش‌بینیهای HFA بوده است.
- ۷ - از همه مهمتر رفتار عمومی را بدستی پیش‌بینی می‌کند.

اینکه بعضی از جاها موفق‌تر از جاها دیگر است دلایل چندی دارد. معمولاً انرژی کل در مقایسه با تفاوت انرژیها دقیق‌تر است.

### LSDA ناکامیهای

نتایج فوق حاکی از برخی از ناکامیهای و کمبودهای خسته کننده نیز هست. LSDA انرژی چسبندگی (binding) را بیش از مقادیر تجربی و فواصل پیوندی را کمتر از نتایج تجربی تخمین می‌زنند. ۱ - به غلط پیش‌بینی می‌شود که اکسید فلزات واسطه‌ای (transition metal oxide) مانند  $\text{MnO}$  خصوصیات فلزی دارند. حال آنکه آزمایش نشان می‌دهد که  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$  و اتنی فرومغناطیس‌اند.

۲ - بنابر کاربرد LSDA جامد آهن یک پارا مغناطیس با ساختار fcc است و یک فرومغناطیس با ساختار bcc در دماهای پایین است.

۳ - در بسیاری از نیمرساناهای LSDA گذار فلز به عایق را در حجم‌های بسیار بزرگ می‌دهد.

۴ - برای بسیاری از مولکولها انرژی جدادشگی را به غلط پیش‌گویی می‌کند.

۵ - LSDA گاهی انرژی حالت پایه اتمها را اشتباهی پیش‌گویی می‌کند و یونهای منفی بی ثباتی در بسیاری از موارد می‌دهد.

ریشه این موقیتها و ناکامیها در چیست؟ این بحث به تفضیل توسط Von Barth انجام شده است. ما وقت آن را نداریم که به این موضوع پیردازیم. بخشی از موقیتها بدلیل ارضاء قواعد جمع است و بخشی از ناکامیها بقول گونارسون و جونز بدلیل انژیهای انتقال s-d, s-p است و بخشی دیگر بدلیل مسئله near degeneracy است (به مثال مولکول  $H_2^+$  که در آن هسته‌ها در فاصله دوری از یکدیگرند مراجعه کنید).

$$\text{حالت اول} \quad \langle \psi | H | \psi \rangle = -0/5 = 0/5 \quad (\text{یک ریدبرگ})$$

$$\text{حالت دوم} \quad \langle \psi | H | \psi \rangle = -1$$

از یک راه LSDA انژی را بدستی می‌دهد و از راه دیگر به غلط، یا اینکه بحث می‌شود که در اتمها تغییرات چگالی شدید است و در نتیجه LSDA نباید بکار رود. از این رو انژی زیادی صرف بهبود بخشیدن به این تقریب شده است. طرق پیشنهادی عبارتند از:

۱- بسط گرادیانی

۲- طرح Langreth, perdew, Mehl LPM

۳- طرح Wang

این که در مورد LSDA چه باید کرد هنوز مسئله بازیست. ما در محاسبات ابوجوه‌ها از تقریب چگالی وزنی استفاده کردی‌ایم.

### نکاتی از نظریه DFT در تقریب سوچنی حلقه‌ای اسپین (LSDA)

علی‌الاصل انتظار می‌رود LSDA همراه با مزمک‌ای بهبود یافته‌آن مانند بسط‌گردی‌ای... وقتی همچنان اکلترون ضعیف است حزب کار می‌کند.

اما وقتی همچنان اکلترون قدری است، نباید

انتظار داشت که LSDA و مزمک‌ای بهبود یافته‌آن

حوادگر باشند. در حقیقت بعدی نظریه‌ای

DMFT (نظریه میان میانگین دنیا میکن) را

معرفی خواهیم کرد.

DFT allows us to calculate the

- Ground state energy
- Bond length of molecules
- Geometry of the clusters
- It predicts the crystal structure of solids
- The vibrational frequencies

مرتفع DFT-KS بخلاف انتظار بود است. بیشتر عایق

براساس تئوری مرصنی جقطی (LDA) و تئوری

لیتیومی LDA برای دستگاهی

با همین صنعت حزب است. نابرابرین استفاده از LDA

وقت ناچیز است که دستگاه در این همین اکثر میان میان

LDA، کار نمود. علیرغم محدودیت نابرابری مرتفع LDA

زیادی درآمده است. در صفات آن است ارزش مرتفع کار

آن نام سبک دیسپرسیون باشی آن اسماه میگیرد.

بنابراین دیگر LDA پیش بینی ای است این در مردد آگاهی میزد

و اینها در دستگاهی heavy fermions میگردند.

	$H_2O$		$NH_3$		$CO_2$	
	LDA	exp	LDA	exp	LDA	exp
$d$	1.84	1.81	1.94	1.91	2.21	2.20
$\theta$	106	105	108	107	180	180
$\omega_s$	3680	3657	3335	3337	1420	1388
$\omega_b$	1590	1595	820	950	730	667
$\mu$	0.732	0.730	0.564	0.583	0	0

$d$  is the equilibrium distance in atomic units.

$\theta$  is the equilibrium bond angle in degrees.

$\omega_s$  is the stretching frequency in  $cm^{-1}$ .

$\omega_b$  is the bending frequency in  $cm^{-1}$ .

$\mu$  is the dipole moment in atomic units.

Table 3. Ionization potentials (in eV) of a few atoms. LPM designates results from the gradient corrected scheme by Langreth, Perdew and Mehl<sup>20,22,23</sup> and Langreth and Hu.<sup>24</sup> In the cases of Mn and Fe we refer to the removal energy of a 4s electron.

Atom	exp	LDA	LPM
He	24.6	24.2	24.8
Li	5.4	5.6	5.6
Be	9.3	8.4	9.0
Na	5.1	5.3	5.1
Ca	6.1	6.3	6.0
Mn	7.4	7.9	7.1
Fe	7.9	8.4	7.8

Table 7. Equilibrium distances in Bohr of the first-row dimers. The LDA results are from the work by Becke.<sup>30</sup>

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
exp	1.40	5.05	3.00	2.35	2.07	2.28	2.68
LDA	1.45	5.12	3.03	2.35	2.07	2.27	2.61

Table 8. Vibrational frequencies in cm<sup>-1</sup> of the first- and second-row dimers as obtained from the LDA and from experiment. The results are taken from the work by Becke.<sup>30</sup>

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
exp	4400	350	1050	1860	2360	1580	890
LDA	4190	330	1030	1880	2380	1620	1060

Table 9. Heat of formation (in eV) of a few compounds as obtained from the LDA and from experiment. The data are taken from the work by Williams, Kübler, and Gelatt.<sup>32,33</sup>

	MgAg	AlZr	SiZr	NiAl	CuZn
exp	0.19	0.44	0.81	0.61	0.12
LDA	0.24	0.44	0.73	0.74	0.14

Table 10. 10a) The saturated magnetic moment (Bohr magnetons), 10b) the hyperfine field (kiloGauss), and 10c) the spin-susceptibility enhancement factor for a few metals. The data are taken from the work by Janak *et al.*<sup>28,34-36</sup>

Magnetic moment			
		Fe	Co
exp		2.22	1.56
LDA		2.15	1.56

*Table 4.* Cohesive energies (in eV) of a few solids as obtained from the LDA and from experiment. The Si result is from Ref. 25. The other results are taken from the book by Moruzzi *et al.*<sup>26</sup> and from Refs. 27-29.

	Na	Mg	Si	Ti	Zr	Ni
exp	1.1	1.5	4.6	4.9	6.3	4.4
	1.1	1.6	5.1	6.1	6.8	5.7

*Table 5.* Lattice parameters in atomic units for a few solids as obtained from the LDA and from experiment. With one exception, Si, the data are taken from the book by Moruzzi *et al.*<sup>26</sup> The Si result is from Ref. 25.

	Na	Mg	Si	Ti	Zr	Ni
exp	8.0	8.5	10.3	7.8	8.2	6.7
	7.7	8.4	10.2	7.6	8.2	6.6

*Table 6.* The binding energies (in eV) of the first-row dimers as obtained from the LDA, from the LPM scheme, and from experiment. The results are taken from the work by Becke.<sup>30,31</sup>

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
exp	4.8	1.1	3.0	6.3	9.9	5.2	1.7
	4.9	1.0	3.9	7.3	11.6	7.6	3.4
	5.0	0.6	3.3	6.1	10.2	6.4	2.4

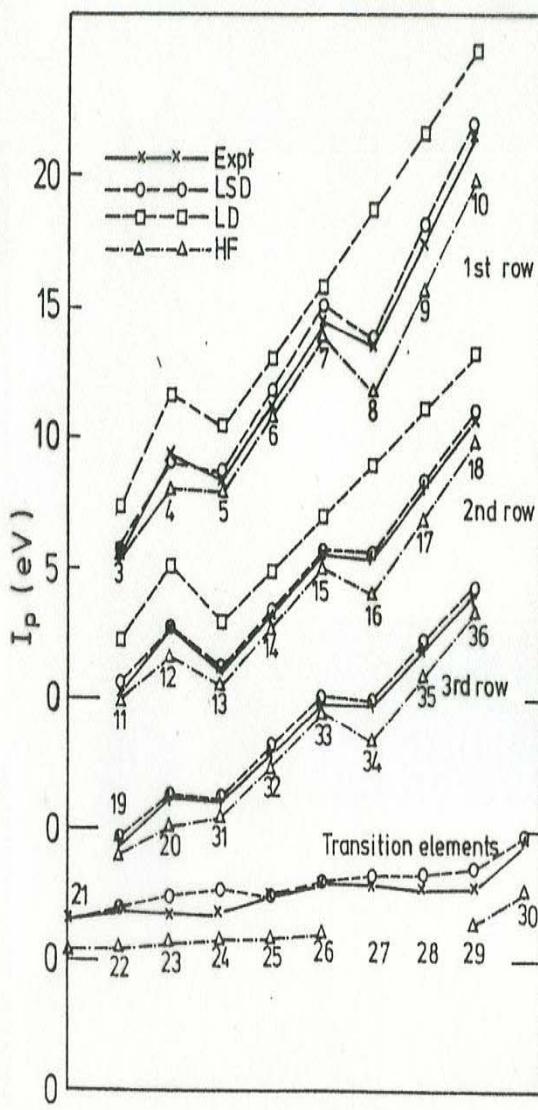


FIG. 8. First ionization energy of atoms in the local-density (LD), local spin-density (LSD), and Hartree-Fock (HF) approximations compared with experiment. The numbers show the atomic numbers of the atoms considered. For reasons of clarity, the zero of energy is shifted by 5, 10, and 15 eV for the second row, the third row, and the transition-element row, respectively. The LD results for the first and second rows are increased by an additional 2 eV.

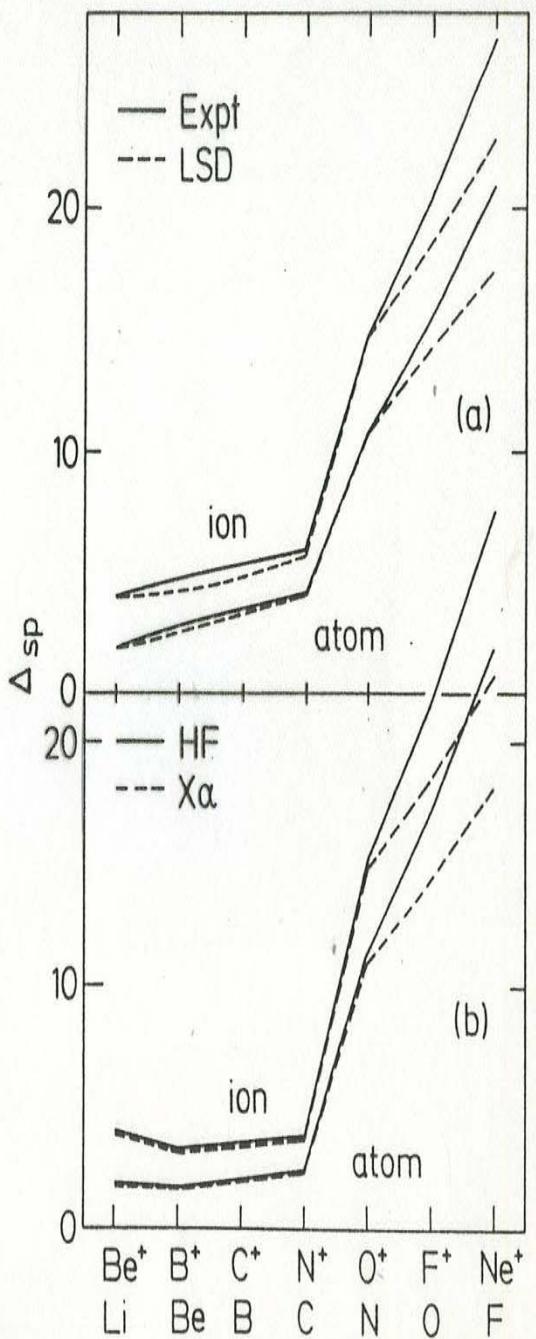


FIG. 9. The *sp* transfer energies  $\Delta_{sp}$  for the first-row atoms and ions: (a) experimental and local spin-density (LSD) results; (b) Hartree-Fock (HF) and  $X\alpha$  results. The energies are in eV.

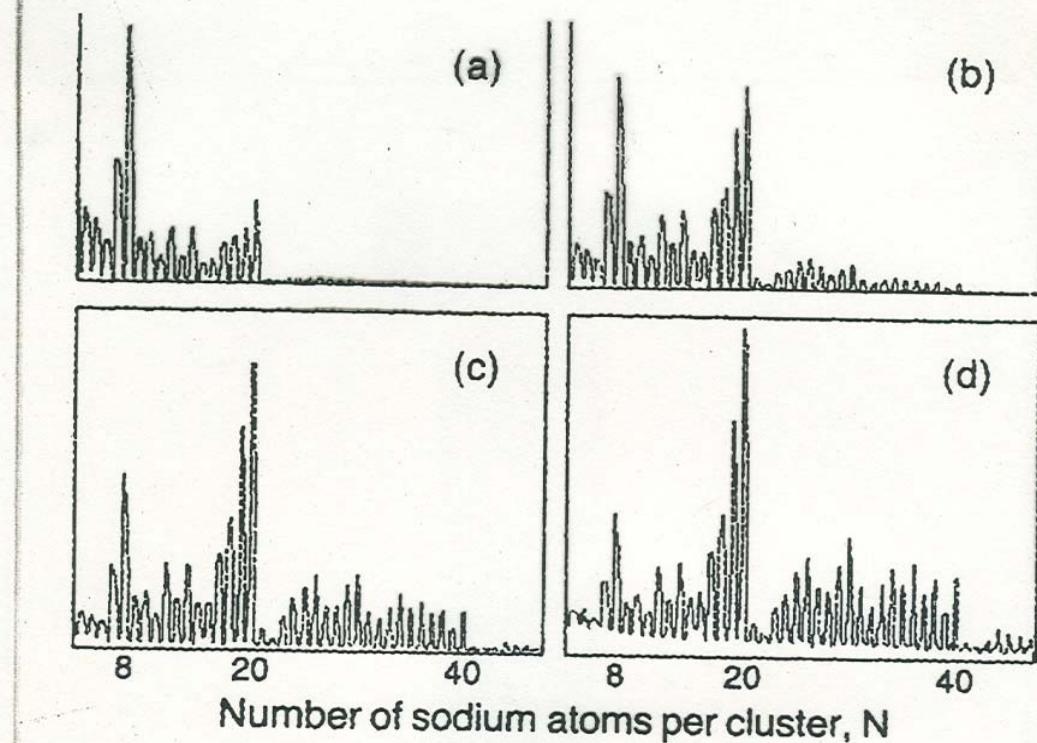
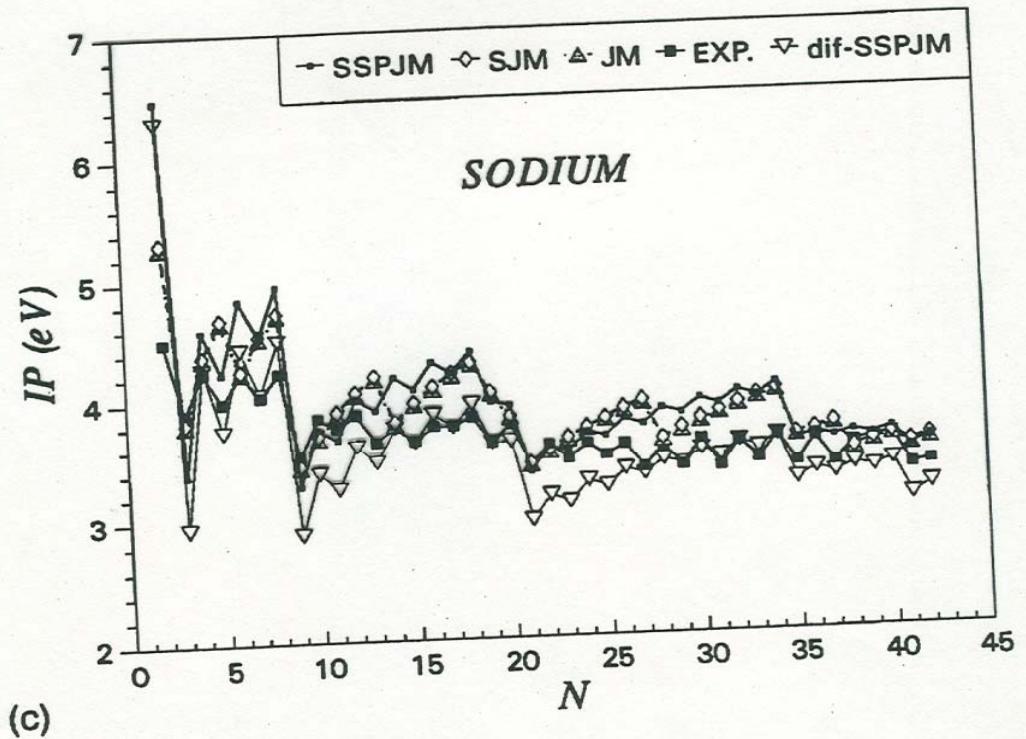


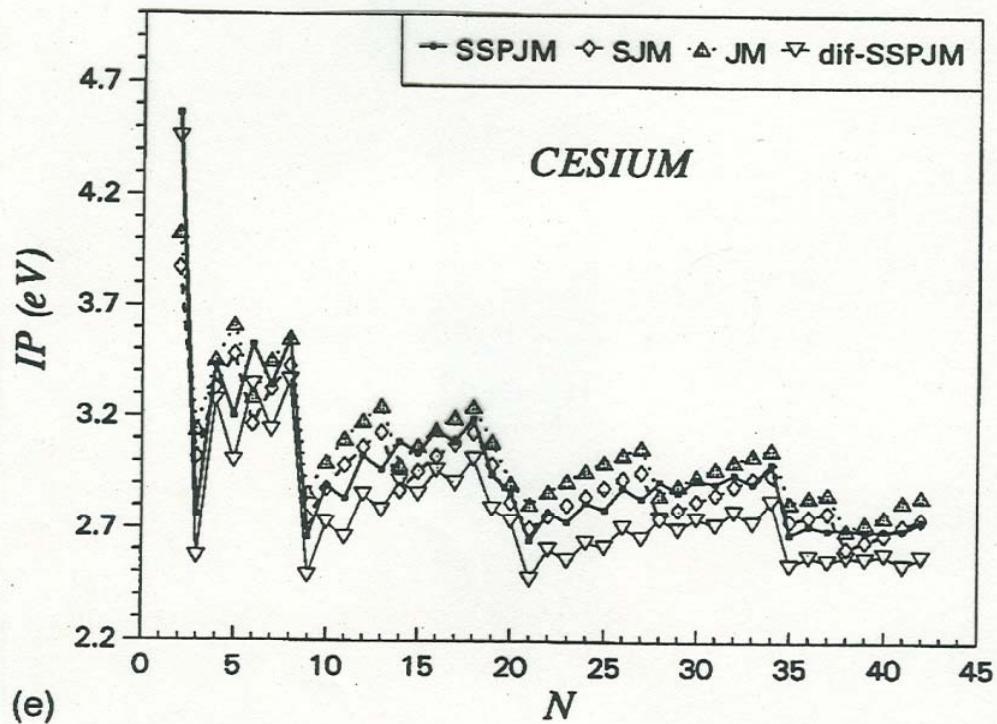
FIG. 2. Sodium-cluster mass spectra ( $N = 4-47$ ) for varying carrier-gas pressure  $P_{Ar}$  at constant sodium vapor pressure 16 kPa. (a)  $P_{Ar} = 300$  kPa, (b)  $P_{Ar} = 400$  kPa, (c)  $P_{Ar} = 500$  kPa, and (d)  $P_{Ar} = 600$  kPa.



(c)

55 V

17



५८

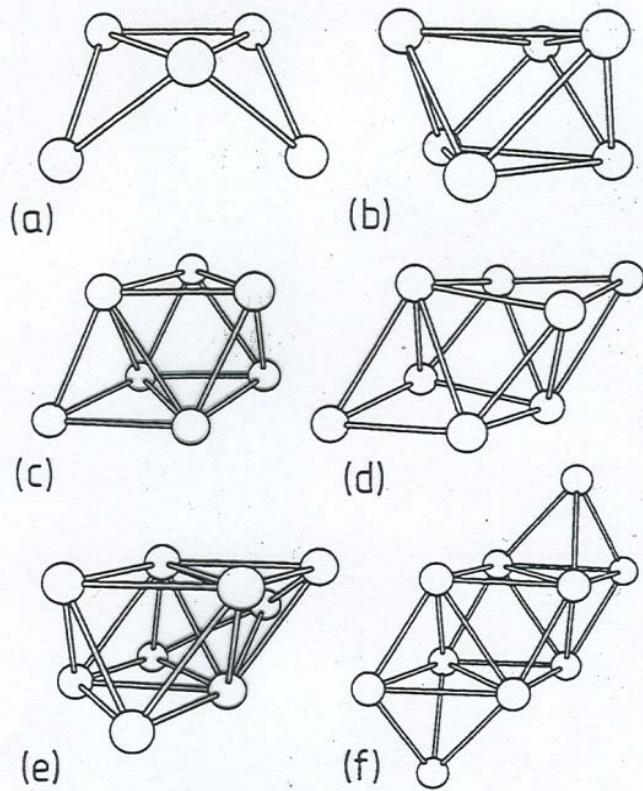


Fig. 11. The most stable isomers of  $\text{Al}_5$  to  $\text{Al}_{10}$ .

## Conclusions

DFT (in particular LDA and LSDA) have been used for variety of systems and many of their properties have been predicted accurately.

- 1- The binding energies to better than 1ev
- 2- Equilibrium distances to better than  $0.1 \text{ \AA}$
- 3- Vibrational energies are accurate up to 20% to 30% (sometimes even larger.)
- 4- Always works better than HFA
- 5- The trend is often predicted accurately
- 6- Phase transition under pressure have been correctly predicted

## Failure of DFT

- It predicts that transition metal oxides  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$  have metallic properties. Whereas they are insulator and antiferromagnetic.
- LSDA predicts that solid iron is a paramagnetic material with fcc structure.  
LSDA also predicts that solid iron is a ferromagnet with bcc structure at low temperatures.
- The dissociation energy of many molecules have been incorrectly predicted.