

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد

**محاسبه طیف ویژه مقادیر اتمهای با پوسته الکترونی کامل
در تقریب هارتری - فوک محدود شده**

تهیه و تنظیم :

وجیهه چگنی

استاد راهنما:

دکتر محمد رضا سرکرده ای

استاد مشاور :

دکتر محمد ابراهیم قاضی

آذر ماه ۱۳۸۴

تقدیم به استاد و همسر فداکارم

که در تمامی مراحل زندگی یار و همپای من بوده است

و دختر نازنینم هستی

سپاسگزاری

سپاس بیکران خداوندگار را، که نعمت درک بیشتر حقایق هستی را به من ارزانی داشت و گامی در جهت رضای او فرا پیش نهادیم. در این راه اگر نبود دلسوزی و زحمات پدر و مادر و همچنین آموزگاران علم و اخلاق، گام پیش نهادن غیر ممکن می نمود. وظیفه خود می دانم که از تمامی اساتید ارجمندی که در طول دوران تحصیل، مشوق و مدرس من بوده اند، کمال تشکر و امتنان را داشته باشم. به ویژه استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محمد رضا سرکرده ای، که از راهنمائیهای ارزنده ایشان در طی انجام این تحقیق بهره مند شدم و علاقه و پیگیریهای مستمرشان، مشوق اینجانب در پیشبرد اهداف این تحقیق بود.

همچنین از جناب آقای دکتر حسین چراغچی بخاطر راهنمائیها و زحمات ایشان در تمامی مراحل انجام این کار تشکر و قدردانی ویژه خود را ابراز می دارم. لازم است از جناب آقای دکتر کیوان اسفرجانی به جهت استفاده از مشورتها و راهنمائیهای ارزنده ایشان کمال سپاسگزاری را داشته باشم. از خانم مهندس فاطمه چراغچی که در زمینه برنامه نویسی کامپیوتری نهایت همکاری را داشته اند، نیز تشکر می کنم. در نهایت از تمامی دوستان و عزیزانی که در انجام این تحقیق علمی یار و همراه من بوده اند کمال تشکر را دارم.

چکیده

با کاربرد تقریب هارتری- فوک محدود شده (RHF) برای یک مساله چند الکترونی، خواص حالت پایه یک اتم با پوسته الکترونی کامل، را به صورت عددی بررسی می کنیم. با استفاده از توابع موج پادمقارن (توسط دترمینان اسلیتر) و وردش انرژی نسبت به این توابع موج، معادلات هارتری- فوک بدست می آیند. برای حل این معادلات، توابع پایه اربیتال نوع اسلیتر (STO) در نظر گرفته شده اند. انتگرالهای کولنی، انرژیهای اتمی اربیتالها و نیز انتگرالهای همپوشانی برای این عناصر با استفاده از این توابع پایه محاسبه می شوند. با حل خودسازگار معادلات هارتری - فوک، ویژه مقادیر و ویژه توابع حالت پایه و همچنین انرژی کل حالت پایه اتمهایی با پوسته الکترونی کامل به دست می آیند. نوع اربیتال توابع موج خودسازگار هارتری - فوک نیز تعیین می شوند. سر انجام نتایج حاصل با ویژه مقادیر محاسبه شده در مراجع مقایسه می شوند. استفاده از این تقریب در حل مولکولها، به صورت مدل در یک مولکول سه اتمی نیز مورد بحث قرار گرفته است. مدل هبارد به عنوان حالت خاصی از معادلات هارتری - فوک در مورد یک سیستم دو حالتی نیز مطرح و تاثیر پتانسیل کولنی هبارد روی پدیده انتقال بار بررسی می شود.

کلمات کلیدی : تقریب هارتری - فوک، توابع پایه اسلیتر، حل خود سازگار

فهرست

۱ مقدمه
۴	فصل اول : روش های تقریبی برای حل سیستم های بس ذره ای
۵ (۱-۱) تقریب الکترون مستقل
۵ (۲-۱) تقریب بی دررو(بورن - اینهایمر)
۶ (۳-۱) تقریب الکترون تقریباً آزاد
۷ (۴-۱) تقریب بستگی قوی
۸ (۱-۴-۱) تشکیل بلور
۹ (۲-۴-۱) کاربردها و محدودیتهای تقریب بستگی قوی
۱۰ (۵-۱) تقریب هارتری
۱۱ (۶-۱) تقریب هارتری - فوک
۱۳ (۷-۱) نظریه تابع چگالی
۱۵ (۱-۷-۱) معادلات کوهن - شم
۱۸ (۲-۷-۱) تقریب چگالی موضعی
۱۹ (۳-۷-۱) تقریب گرادیان تعمیم یافته
۱۹ (۸-۱) روش سلولار
۲۲ (۹-۱) روش امواج تخت بهبود یافته (APW)
۲۵ (۱۰-۱) روش تابع گرین (KKR)
۲۷ (۱۱-۱) روش امواج تخت متعامد (OPW)
۲۸ (۱۲-۱) روش شبه پتانسیل
۳۱	فصل دوم : تقریب هارتری - فوک

۳۱ ذرات مشابه و دترمینان توابع موج
۳۳ (۱-۱-۲) وارد کردن اختلال به سیستم
۳۴ (۲-۲) انرژی حالت پایه سیستم بس ذره ای
۳۶ (۱-۲-۲) برهمکنش الکترون-الکترون به عنوان اختلال
۳۸ (۳-۲) میدان خود سازگار
۴۱ (۴-۲) قضیه کوپمن
۴۲ (۱-۴-۲) حالت‌های برانگیخته
۴۲ (۵-۲) تقریب‌های هارتری - فوک و استخراج معادلات ویژه مقدراری آن
۴۲ (۱-۵-۲) تقریب هارتری - فوک محدود شده
۴۶ (۲-۵-۲) تقریب هارتری - فوک محدود نشده
۵۱	فصل سوم : کاربرد تقریب هارتری - فوک در محاسبات مدلی
۵۱ (۱-۳) مدل گاز الکترون آزاد سه بعدی در تقریب هارتری- فوک
۵۶	(۲-۳) مدل مولکول سه اتمی هیدروژن با دو الکترون با استفاده از تقریب RHF
۵۹ (۳-۳) بررسی یک سیستم دو حالتی با استفاده از مدل هبارد
	فصل چهارم: محاسبه انرژی حالت پایه اتم‌های با پوسته الکترونی کامل
۶۴	با استفاده از تقریب RHF
۶۵ (۱-۴) پایه های اسلینتر
۶۷ (۲-۴) حل تقریبی اتم هلیوم
۷۰	(۳-۴) محاسبه عددی انرژی حالت پایه اتم‌های با پوسته الکترونی کامل
۷۲ (۱-۳-۴) اتم هلیوم
۷۳ (۲-۳-۴) اتم بریلیوم
۷۵ (۳-۳-۴) اتم بور
۷۶ (۴-۳-۴) اتم کربن
۷۹ (۴-۴) نتایج حاصل از پایه های مرجع [۱۱]
۸۰ (۱-۴-۴) اتم بور
۸۰ (۲-۴-۴) کربن
۸۳ نتیجه گیری و پیشنهادات
۸۴ ضمیمه الف : ساختار نواری الکترونی در تقریب بستگی قوی

۸۶	ضمیمه ب : محاسبه انتگرالهای کولنی و برنامه کامپیوتری آن
۸۹	ضمیمه پ : محاسبه هامیلتونی مختل نشده و برنامه کامپیوتری آن
۹۲	ضمیمه ت : برنامه کامپیوتری حل خودسازگار معادلات هارتری – فوک
۹۶	ضمیمه ث : برنامه کامپیوتری مدل مولکول سه اتمی هیدروژن با دو الکترون
۹۹	ضمیمه ج : برنامه کامپیوتری بررسی یک سیستم دو حالتی با استفاده از مدل هبارد
۱,۲	مراجع

مقدمه

توصیف سیستمهای بس ذره ای یکی از اهداف عمده فیزیک در قرن حاضر است. یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی ذرات مشابه یا غیر مشابه تشکیل شده که با یکدیگر بر هم کنش دارند. مثالهای عینی آن اتمها، مولکولها و بلورها هستند که هر یک از تعدادی الکترون و هسته تشکیل شده اند. بلوری که تعدادی اتم در آن جای دارد، یک سیستم بس ذره ای است. محاسبه انرژی و کمیت‌های دیگر این سیستم عمدتاً به روشهای کوانتومی صورت می‌گیرد. وقتی معادله شرودینگر را برای مجموعه الکترونها و هسته‌های بلور می‌نویسیم، با اعمال تقریب‌هایی این معادله بس ذره ای را حل می‌کنیم و همه خواص بلور از جمله انرژی را محاسبه می‌کنیم.

نکته حائز اهمیت این است که بررسی آن دسته از خواص بلور را که مستقیماً به رفتار الکترونها مربوط می‌شود مثل ساختار نواری انرژی و چگونگی پیوند بین اتمها تنها با روشهای کوانتومی امکان پذیر است. تنها مشکل روش کوانتومی حجم زیاد محاسبات است (حتی با کامپیوتر). بنابراین ما مجبوریم از یک سری تقریبها برای حل معادله شرودینگر استفاده کنیم که خود به خود خطاهای محاسباتی را نیز به دنبال دارد. برای جلوگیری از حجم زیاد محاسبات و محدودیتهای کامپیوتری، بهتر است سیستم بس ذره ای خود را به سیستمهای تک ذره ای تبدیل کنیم.

اولین فصل این پایان نامه به بیان روشهای تقریبی مختلف برای مطالعه سیستم های بس ذره ای اختصاص دارد. هر روش برای بررسی دسته مشخصی از اتمها کاربرد دارد. با توجه با نوع تقریبهای اعمال شده و فرضیات اولیه، دقت کار در روشهای مختلف، متفاوت است. مزایا و معایب هر روش نیز به طور جداگانه عنوان شده اند. برخی از این روشهای تقریبی به عنوان پایه ای برای روش دیگر به کار رفته و با تکمیل فرضیات مساله و در نظر گرفتن شرایط مرزی واقعی تر، تقریب بعدی با دقت بیشتری نتایج واقعی را پیش بینی می‌کند.

روش تقریبی که مورد بحث و مطالعه ماست، روش تقریبی هارتری - فوک می باشد. همانگونه که در فصل دوم به تفصیل بحث خواهد شد، با منظور کردن اصل طرد پاولی در تقریب هارتری، خواهیم دید که جمله تبادلی ظاهر می شود، که به تقریب هارتری - فوک معروف است. هدف از تقریب فوق الذکر، تبدیل مساله چند الکترونی (بس ذره ای) به تک الکترونی با استفاده از توابع پایه ای هارتری - فوک است. این توابع پایه هارتری - فوک از بسط توابع موج روی یک سری پایه های تک ذره ای اسلیتر حاصل می شوند. پس از یافتن معادله ویژه مقداری هارتری - فوک و تشکیل ماتریس هامیلتونی روی پایه های اسلیتر، ویژه مقادیر و ویژه توابع اتم مورد نظر به صورت عددی محاسبه می شوند. سپس تقریبهای هارتری - فوک محدود شده ¹(RHF) و محدود نشده ²(UHF) معرفی خواهند شد. تقریب اول عموماً برای محاسبه طیف انرژی اتمهای با پوسته الکترونی کامل کاربرد دارد. در این تقریب انرژی الکترونها با اسپین متفاوت هر تراز، یکسان فرض می شود. تقریب دوم که حالت کلی تری دارد، برای اتمهای با پوسته الکترونی ناکامل نیز کاربرد دارد. در این تقریب الکترونها با اسپین مخالف، از طیف انرژی جداگانه ای برخوردارند. در این تقریب اتمهای مغناطیسی نیز بررسی می شوند.

در فصل سوم چند نمونه از کاربردهای تقریب هارتری - فوک را بررسی خواهیم کرد. ابتدا طیف ویژه مقادیر گاز الکترون آزاد سه بعدی را محاسبه می کنیم. البته تقریب هارتری - فوک در مدل ژله که عمدتاً برای مدل سازی خواص فلزات مورد استفاده قرار می گیرد دارای محدودیتهایی است که به آن خواهیم پرداخت. سپس این تقریب را برای مدل سازی مولکول سه اتمی هیدروژن با دو الکترون بکار می بریم. سر انجام تاثیر برهم کنش کولنی مستقیم الکترونها روی یک جایگاه اتمی (مدل هبارد) را نیز برای یک سیستم دو حالتی، به عنوان یک حالت خاص از این تقریب بررسی می نماییم.

در فصل آخر، از این تقریب برای محاسبه طیف ویژه مقادیر بعضی عناصر واقعی استفاده می کنیم. در ابتدا این تقریب برای ساده ترین اتم یعنی هلیم بکار می رود. با استفاده از توابع پایه اسلیتر با زتای دوگانه انرژی کل اتم هلیم بدست می آید. البته از این تقریب می توان برای اتمهای سنگین تر نیز استفاده کرد.

¹ Restricted Hartree - Fock

² Unrestricted Hartree - Fock

با انجام محاسبات کامپیوتری و حل مساله به صورت خودسازگار و با در نظر گرفتن تعداد پایه های بیشتر، ویژه مقادیر و ویژه توابع و انرژی کل حالت پایه بدست می آید. نتایج نشان می دهند که هر چه تعداد توابع پایه اسلیتر بیشتر باشد جواب ها دقیقتر می شوند. در انتها نتایج بدست آمده از محاسبات عددی را با نتایج مندرج در بعضی از مراجع پایان فصل مقایسه و دلایل بروز اختلافها نیز ذکر خواهد شد.

فصل اول

روش های تقریبی برای حل سیستم های بس ذره ای

مطالعه کوانتومی بلور

یک جامد بلوری شامل تعداد زیادی الکترون با بار $-e$ در مکان های \vec{r}_i و تعدادی هسته با بار $z_\alpha e$ + در مکان های \vec{R}_α است. هامیلتونی کل بلور به صورت زیر است:

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_\alpha -\frac{\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_{i\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (1-1)$$

برای سادگی رابطه اخیر را بصورت زیر می نویسیم:

$$H = H_{K.E}^e + H_{K.E}^N + H^{e-N} + H^{e-e} + H^{N-N} \quad (2-1)$$

که در آن جملات اول و دوم، انرژی جنبشی الکترون ها و هسته ها بوده و جملات بعدی به ترتیب مربوط به برهم کنش الکترون - هسته ، الکترون - الکترون و هسته - هسته می باشند.

در بخش های بعدی ، آن دسته از روشهای تقریبی حل معادله شرودینگر سیستم بس ذره ای را بیان می کنیم که بیشتر با پژوهش انجام گرفته در ارتباط باشد.

1-1) تقریب الکترون مستقل^۱ [۱]

در این تقریب همه آثار برهم کنش های یک الکترون با دیگر الکترون ها در پتانسیل موثر $U_{eff}(r)$ وارد شده و الکترون در این پتانسیل پیچیده بطور مستقل از دیگر الکترون ها رفتار می کند. پتانسیل های خارجی دیگر مانند الکترون - هسته نیز بطور مجزا به هر الکترون وارد می شوند. بنابراین معادله شرودینگر بس ذره ای به معادلات تک ذره ای تبدیل می شود.

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_k(\vec{r}) = \varepsilon(k) \psi_k(\vec{r}) \quad (3-1)$$

2-1) تقریب بی دررو (بورن - اپنهايمر)^۲ [۲]

اولین گام برای ساده سازی معادله شرودینگر بس ذره ای، تقریب بی دررو است. مطابق این تقریب، چون جرم الکترونها بسیار کمتر از جرم هسته ها است، هنگام بررسی حرکت الکترونها، در تقریب بی دررو، هسته ها ساکن فرض می شوند. از طرفی وقتی حرکت هسته ها مورد نظر است، الکترونها را در حالت پایه فرض می کنیم. نتیجه اعمال این تقریب آن است که معادله شرودینگر بلور، به دو معادله شرودینگر، یکی برای مجموعه الکترونها و دیگری برای مجموعه هسته ها تفکیک می شود. این دو معادله عبارتند از:

$$(H_{K.E.}^e + H^{e-e} + H^{e-N}) \psi(r_i) = E_{el} \psi(r_i) \quad (4-1)$$

$$(H_{K.E.}^e + H^{N-N} + H_{el}) \phi(R_\alpha) = E_{total} \phi(R_\alpha) \quad (5-1)$$

روابط فوق به ترتیب معادلات شرودینگر سیستمهای بس الکترونی و بس هسته ای هستند. به این ترتیب انرژی کل بلور در تقریب بی دررو طی دو مرحله محاسبه می شود. در مرحله اول انرژی سیستم بس-الکترونی با فرض ساکن بودن هسته ها محاسبه می گردد (E_{el}). در مرحله دوم این انرژی بعنوان یک انرژی پتانسیل اضافی برای حرکت یونها بکار می رود (H_{el}) و با حل معادله (5-1) انرژی کل بلور محاسبه می شود. هسته ها بدلیل جرم قابل توجه خود و همپوشانی قابل اغماض توابع موج دوبروی آنها، ذراتی تمیز پذیر تلقی می شوند و لذا می توان بطور کلاسیکی آنها را بررسی کرد. یعنی عملاً نیازی به

^۱ The Independent electron approximation

^۲ The Born-oppenheimer approximation

حل معادله شرودینگر (۵-۱) نیست و می توان با فرض رفتار کلاسیکی هسته ها انرژی کل بلور را بصورت زیر نوشت:

$$E_{tot} = \sum_{\alpha} \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + E_{el}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (6-1)$$

حال اگر بخواهیم حرکت هسته ها را در این چارچوب بررسی کنیم، پتانسیل مورد نظر به صورت زیر خواهد بود.

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + E_{el}(\{\vec{R}_{\alpha}\}) \quad (7-1)$$

به وسیله این پتانسیل نیروی وارد بر هسته محاسبه شده و قوانین نیوتن برای حرکت آنها بکار می رود.

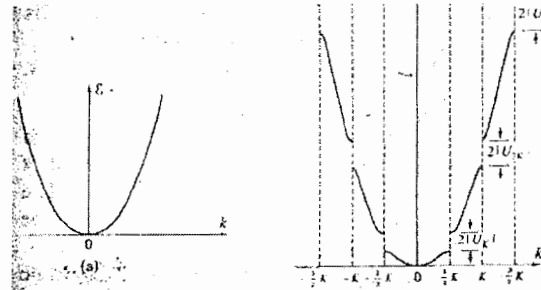
۳-۱) تقریب الکترون تقریباً آزاد^۱

این تقریب برای فلزات گروه I-IV جدول تناوبی کاربرد دارد که در آنها لایه های الکترونی s,p خارج از یک پوسته کامل قرار دارند. الکترون های رسانشی تحت تاثیر یک پتانسیل تقریباً ثابت ناشی از الکترون های مغزی و هسته و دیگر الکترون ها حرکت می کنند. چون این پتانسیل در مقایسه با انرژی جنبشی الکترون ها ضعیف است، بصورت اختلال روی سیستم اثر می کند. به دو دلیل این پتانسیل ضعیف است:

(۱) با وجود اینکه بر هم کنش الکترون - هسته بسیار قوی است ولی بخاطر اصل طرد پاولی الکترون های رسانشی نمی توانند به یون ها خیلی نزدیک شوند.

(۲) بدلیل وجود اثر پوششی الکترون های مغزی روی هسته. در ذیل نمودار $\mathcal{E}(k)$ برای الکترون تقریباً آزاد با طیف انرژی الکترون آزاد مقایسه شده است. در این شکل دیده می شود که یک گاف انرژی روی مرزهای منطقه اول بریلوئن به دلیل وجود همین اختلال پدیدار شده است.

^۱ The nearly free electron approximation



شکل ۱-۱: ساختار نوار انرژی برای الکترون تقریباً آزاد

(۴-۱) تقریب بستگی قوی^۱

تابع موج الکترون در این تقریب برخلاف الکترون تقریباً آزاد که ترکیب خطی از امواج تخت بود، از ترکیب خطی امواج جایگزیده بدست می آید:

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (۸-۱)$$

همچنین پتانسیل تناوبی شبکه در مقابل انرژی جنبشی الکترون بزرگ است. این تابع موج باید شرط بلاخ را برآورده نماید. پس:

$$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r}) \quad (۹-۱)$$

و در نتیجه:

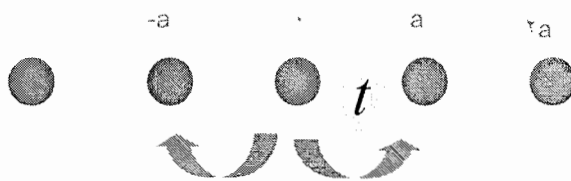
$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (۱۰-۱)$$

\vec{K} برداری در منطقه اول بریلوئن است که شرط دوره ای فون-بورن-کارمن را برآورده می کند. در نهایت ساختار نواری الکترونی در تقریب بستگی قوی از طریق محاسبه میانگین انرژی روی تابع موج کل بلور به صورت زیر بدست می آید:

$$\epsilon_{\vec{K}} = \epsilon_a - \alpha - \sum_{\vec{R}^* \neq 0} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}^*} \beta_{\vec{R}^*} \quad (۱۱-۱)$$

جزئیات در ضمیمه الف توضیح داده شده است [۳]. به عنوان نمونه ای از این روش تقریبی زنجیر اتمی نامحدود را در نظر می گیریم:

^۱ Tight Binding Approximation



شکل ۱-۲: زنجیره اتمی یک بعدی با جمله جهش t

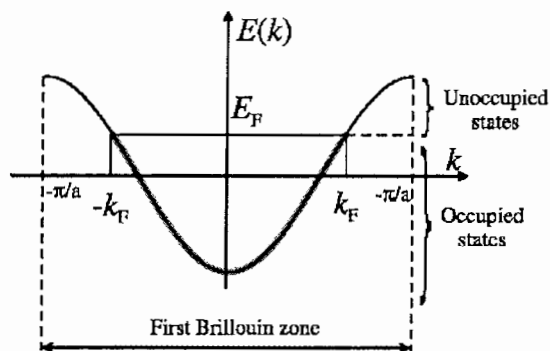
با فرض همپوشانی نزدیکترین همسایه ها مقدار انرژی به صورت زیر در نظر گرفته می شود .

$$\langle \varphi_a | H | \varphi_0 \rangle \neq 0, \langle \varphi_{2a} | H | \varphi_0 \rangle = 0, \langle \varphi_{3a} | H | \varphi_0 \rangle = 0$$

$$\varepsilon_k = \langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle + e^{-i\vec{k}a} \langle \varphi_a | H | \varphi_0 \rangle + e^{i\vec{k}a} \langle \varphi_{-a} | H | \varphi_0 \rangle$$

$$\boxed{\varepsilon_k = \varepsilon_0 + 2t \cos(ka)}$$

(۱۲-۱)



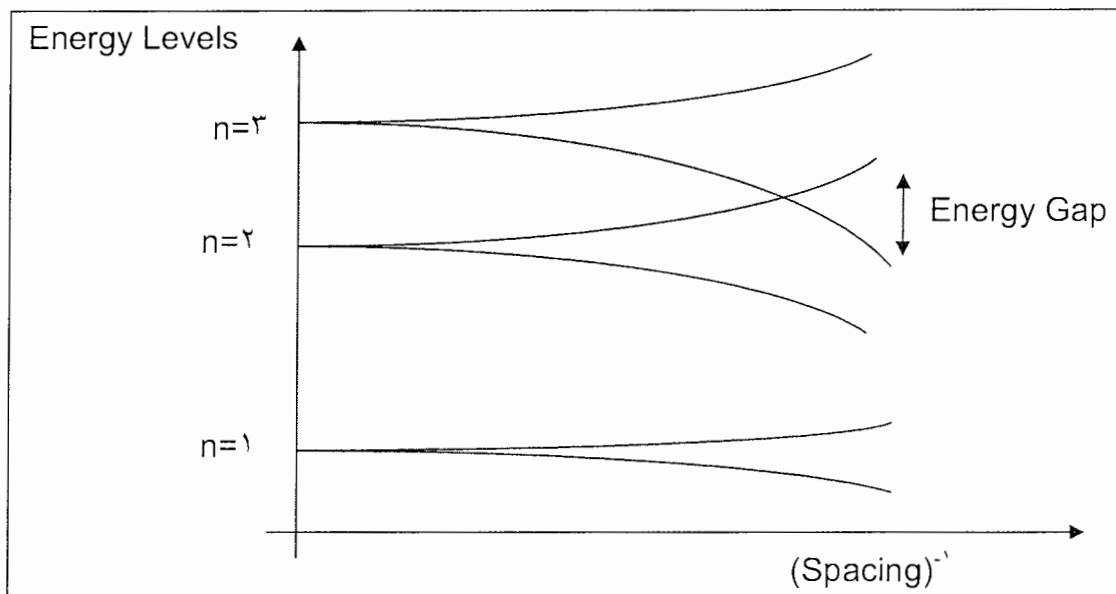
شکل ۱-۳: ساختار نواری یک زنجیره اتمی با یک اربیتال روی هر اتم

که در آن $\varepsilon_0 = \langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle$ انرژی اولیه هر اتم و $t = \langle \varphi_a | H | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_{-a} | H | \varphi_0 \rangle$ که در آن t (میزان انرژی لازم برای انتقال بین نزدیکترین همسایه ها) است. الکترون ها را از پایین ترین تراز تا سطح فرمی پر می کنیم. چون t منفی است، کمترین مقدار انرژی $\varepsilon_0 + 2t$ و بیشترین مقدار آن $\varepsilon_0 - 2t$ است. بنابر این پهنای نوار انرژی برابر $4t$ می باشد. در مورد زنجیره اتمی محدود با دو سر آزاد نیز همین نتیجه به دست می آید.

۱-۴-۱) تشکیل بلور

^۱ Hopping

همانطور که در نمودار زیر مشاهده می شود، در تقریب بستگی قوی، وقتی اتمها از هم دورند ترازهای انرژی تبهگند ولی وقتی اتمها را بهم نزدیک می کنیم، ترازها یکدیگر را دفع می کنند و تبهگنی نیز از بین می رود و یک منطقه ممنوعه انرژی بوجود می آید. وقتی اتمها را بهم نزدیک می کنیم توابع موج اتمی با هم برهمکنش می کنند، به طوریکه ابتدا اربیتالهای دورتر مانند $3d$ و $2p$ با هم همپوشانی دارند و بعد اربیتالهای نزدیکتر مانند s با هم همپوشانی می کند.



شکل ۱-۴ : شکافتگی ترازهای انرژی در اثر نزدیک شدن اتمها

۱-۴-۲) کاربردها و محدودیتهای تقریب بستگی قوی

کاربردها:

این تقریب برای توصیف نوارهای انرژی فلزات واسطه با پوسته های d نیمه پر و همچنین ساختار الکترونی عایقها مفید است. چون در این موارد الکترونها قویاً به هسته مقیدند و وقتی اتمها از هم دورند، هر اتم یک تابع موج جایگزیده دارد و وقتی اتمها را بهم نزدیک می کنیم، توابع موج اتمهای جایگزیده مجاور با هم بر همکنش می کنند. ترازهای انرژی برخی از مولکولها نیز با استفاده از این تقریب قابل توصیف است.

محدودیتهای آنها :

این روش در محاسبه ساختار نواری فلزات قلیایی که الکترونها تقریباً آزاد دارند، محدودیت دارد. زیرا ممکن است اربیتالهای یک اتم با یک اتم خیلی دورتر هم همپوشانی داشته باشد در صورتیکه در این تقریب فقط توابع موج اتمهای مجاور با همکنش دارند. همچنین برهمکنش الکترون - الکترون در آن منظور نمی شود. این روش یک روش نیمه تجربی است که جمله انرژی انتقال آن از تجربه تعیین می شود. این جمله برای بلورهای مختلف قابل تعمیم نیست. مزیت این روش سادگی آن در توصیف کیفی پدیده های کوانتومی است.

۵-۱) تقریب هارتزی [۱]

در تقریب هارتزی از همبستگی مکانی الکترون ها نسبت به هم صرف نظر می کنیم و اثر میدان متوسط کل الکترون ها را روی الکترون مورد نظر، در نظر می گیریم. معادله شرودینگر بس ذره ای با در نظر گرفتن تقریب بی درو به صورت زیر است:

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi - Ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi = E \psi \quad (۱۳-۱)$$

جمله دوم پتانسیل جاذبه بین الکترون و هسته هایی است که در مکان \vec{R} ثابت هستند و جمله سوم هم بر همکنش الکترون ها با یکدیگر است. در تقریب هارتزی $\psi(r_1, r_2, \dots)$ که تابع موج بس ذره ای سیستم می باشد، به صورت متقارن و به شکل حاصل ضرب توابع موج تک ذره ای در نظر گرفته می شود.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \{\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N)\} \quad (۱۴-۱)$$

در معادله شرودینگر بس ذره ای،

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi + U^{ion}(\vec{r}) \psi \right) + U^{el}(\vec{r}) \psi = E \psi \quad (۱۵-۱)$$

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (۱۶-۱)$$

^۱ Hartree Approximation

فوک علاوه بر پتانسیل کولنی (بر همکنش الکترونها با هم) و پتانسیل جاذبه بین الکترون ها و هسته، پتانسیل تبدالی^۱ را نیز در نظر می گیریم و هامیلتونی بصورت زیر در می آید:

$$H^N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (21-1)$$

هامیلتونی سیستم بس ذره ای معادل با مجموع هامیلتونی سیستم تک ذره ای می باشد.

$$H^N = \sum_{i=1}^N H^{(1)}(\vec{r}_i) \quad (22-1)$$

که $H^{(1)}$ هامیلتونی تک الکترونی برابر است با:

$$H^{(1)} = \frac{p^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (23-1)$$

جمله دوم در H^N پتانسیل ناشی از بر هم کنش الکترون-یون است که تابعی موضعی است و فقط به مکان الکترون i ام بستگی دارد و جمله سوم پتانسیل ناشی از بر هم کنش الکترون هاست که غیر موضعی است و آن را بعنوان اختلال در نظر می گیریم. در نهایت معادله هارتری-فوک را می توان به صورت زیر نوشت:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) - \left[e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_i, s_j} \right] = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (24-1)$$

که جمله آخر از سمت چپ معادله همان پتانسیل تبدالی است و همانطور که می بینیم به چگالی وابسته نیست و وابسته به تابع موج است. δ_{s_i, s_j} معرف این است که تنها اسپینهای هم نام با هم بر هم کنش دارند.

مزایا و معایب

مزایا:

پتانسیل متوسط بر هم کنش الکترون-الکترون را بطور واقعی تری در نظر می گیرد و در مولکولها و اتمها جوابهای دقیقتری نسبت به بلورها دارد.

^۱ Exchange

معایب :

چگالی حالات را در سطح فرمی فلزات صفر نشان می دهد زیرا اثر پوششی در این روش منظور نشده است. در مورد نیمه رساناها و عایق ها، گاف انرژی را بیشتر و در نتیجه انرژی پیوندی را کمتر از مقدار واقعی پیش بینی می کند. زیرا هر چه گاف انرژی بزرگتر باشد تمایل تشکیل پیوند کمتر است. در فصل بعد در مورد این تقریب و نحوه بدست آوردن معادله هارتری- فوک بطور مبسوط بحث خواهیم کرد.

۷-۱) نظریه تابع چگالی^۱ [۲]

به وسیله این روش می توان تابع موج حالت پایه سیستم بس ذره ای را به صورت توابع موج تک ذره ای نوشت. نظریه تابع چگالی می گوید انرژی حالت پایه سیستم بس ذره ای می تواند بصورت تابعی از چگالی تک ذره ای بیان شود و با مینیمم کردن این تابع، می توان چگالی حالت پایه واقعی سیستم را به دست آورد. دو قضیه هوهنبرگ و کوهن مبنای نظریه تابع چگالی هستند. این قضایا نشان می دهند که، اولاً: تمام خواص حالت پایه یک سیستم بس الکترونی برهمکنشی را می توان از روی چگالی حالت پایه به دست آورد. ثانیاً: تابع انرژی حالت پایه دستگاه بس الکترونی از اصل وردشی نسبت به چگالی تبعیت می کند.

این قضایا هم برای سیستم های برهمکنشی وهم غیربرهمکنشی معتبر است. یعنی اگر به ازای چگالی های آزمایشی مختلف، انرژی دستگاه را محاسبه کنیم، وقتی چگالی مقدار حالت پایه خود را می یابد که انرژی کمینه باشد و این انرژی کمینه، انرژی واقعی حالت پایه سیستم بس الکترونی است. بنابراین اگر n (چگالی حالت پایه) معلوم باشد، $\psi = \psi[n]$ تابع موج حالت پایه نیز مشخص می شود و پس از تعیین ψ تمامی خواص حالت پایه قابل تعیین است. هدف آن است که با به کار گیری این قضایا، معادله شرودینگر بس الکترونی را به یک دسته معادلات تک ذره ای تبدیل کنیم. سپس با حل این معادلات تک ذره ای خواص حالت پایه سیستم را به دست آوریم. این کار مشابه کاری است که در نظریه هارتری و هارتری - فوک برای تبدیل معادله بس الکترونی به یک دسته معادلات تک ذره ای انجام می دادیم. ولی در نظریه

^۱Density Functional Theory

تابع چگالی می توانیم بدون اعمال تقریب به یک دسته معادلات تک ذره ای برسیم (اگرچه برای حل معادلات تک ذره ای اعمال تقریب اجتناب ناپذیر است). سیستم مورد بررسی ما متشکل از N الکترون است که تحت تاثیر پتانسیل خارجی ناشی از هسته ها قرار دارد. هامیلتونی این دستگاه به شکل زیر است:

$$H_e = H_{\text{int}} + V_{\text{ext}}$$

که $H_{\text{int}} = T + V_{ee}$ و در آن V_{ext} بر همکنش الکترون-هسته، V_{ee} برهمکنش کولنی الکترونها و T انرژی جنبشی الکترونهاست.

$$H_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{\text{ext}} = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (25-1)$$

جمله آخر نشان دهنده پتانسیل ناشی از همه هسته ها روی الکترون i ام است. تابع انرژی سیستم به صورت زیر است:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{\text{ext}}[n] \quad (26-1)$$

که $T[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} | \psi[n] \rangle$ و $\psi[n]$ تابع حالت پایه سیستم تبهگن است.

$$V_{\text{ext}}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (27-1)$$

که در آن چگالی حالت پایه سیستم تک الکترونی است. در نهایت تابع انرژی سیستم بس ذره ای چنین می شود:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int n(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) dr \quad (28-1)$$

تنها متغیر سیستم بس الکترونی، پتانسیل خارجی $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ است. قضیه هوهنبرگ-کوهن می گوید که یک تناظر یک به یک بین چگالی حالت پایه یک سیستم N الکترونی و پتانسیل خارجی که روی آن عمل می کند وجود دارد پس چگالی حالت پایه نیز متغیر می شود. با دانستن $n(\vec{r})$ می توانیم پتانسیل خارجی را تعیین کنیم. از طرفی شکل صحیح توابع $T[n]$ و $V_{ee}[n]$ را نیز می توانیم داشته باشیم، بنابراین هامیلتونی سیستم تعیین می شود.

۱-۷-۱) معادلات کوهن - شم^۱

معادلات کوهن - شم از کمینه کردن رابطه (۱-۲۶) نسبت به $n(\vec{r})$ به دست می آیند. کوهن - شم یک سیستم الکترونی غیر برهمکنشی فرضی را در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه دستگاه اصلی یکسان باشد. در مورد سیستم الکترون های غیربرهمکنشی، قضیه هوهنبرگ - کوهن وجود پتانسیل خارجی موضعی $v_0(r)$ را تضمین می کند که چگالی حالت پایه $n_0(r)$ را تولید می کند. برهمکنش کولنی داخلی الکترون ها را که همان جمله هارتری است به شکل زیر می نویسیم:

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle \quad (۲۹-۱)$$

انرژی جنبشی سیستم غیربرهمکنشی نیز به صورت زیر است:

$$T_0[n] = \sum_i \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle \quad (۳۰-۱)$$

$\varphi_i(\vec{r})$ تابع موج سیستم غیر برهمکنشی است و جمع روی انرژی جنبشی های تک تک ذرات است. در

حالی که انرژی جنبشی سیستم برهمکنشی برابر است با:

$$T[n] = \left\langle \psi \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \psi \right\rangle \quad (۳۱-۱)$$

که ψ تابع موج سیستم بس ذره ای واقعی (برهمکنشی) است. به این ترتیب تابع انرژی سیستم بس ذره

ای به صورت زیر است:

$$E[n] = T_0[n] + V_H[n] + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (۳۲-۱)$$

که در آن

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_0[n] + V_{ee}[n] - V_H[n] \quad (۳۳-۱)$$

^۱ The Kohn-Sham Equations

تابع انرژی تبادلی- همبستگی سیستم بس ذره ای است که در برگیرنده تمامی اصلاحاتی است $E_{xc}[n]$ که بایستی در مدل سیستم الکترونی غیربرهمکنشی اعمال شود و در برگیرنده آثار غیر کلاسیکی بس ذره ای است. لذا اگر آن را در نظر نگیریم، معادل تقریب هارتری می شود که انرژیهای تبادلی و همبستگی در آن منظور نشده است. پس تابع انرژی در حالت پایه برابر است با:

$$E[n_0] = T_0[n_0] + \int n_0(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n_0] \quad (34-1)$$

که در آن چگالی حالت پایه سیستم غیر برهمکنشی است. اما برای آن که بتوانیم مقدار تابع انرژی را در حالت پایه از رابطه اخیر پیدا کنیم، سه مشکل وجود دارد:

۱) باید n_0 را داشته باشیم که با قرار دادن آن در رابطه بالا بتوانیم انرژی حالت پایه را به دست آوریم.

۲) پس از این که n_0 تعیین شد، باید $T_0[n_0]$ را تعیین کنیم. اگرچه می دانیم $T_0[n_0]$ تابعی است از n_0 ولی نوع این تابعیت را نمی دانیم. برای محاسبه $T_0[n_0]$ ، با توجه به رابطه (۱-۳۰) نیاز به توابع موج ذرات غیر برهمکنشی در حالت پایه داریم.

۳) شکل تابع $E_{xc}[n_0]$ را نمی دانیم. اگرچه تابع $E_{xc}[n_0]$ خود تابعی از n_0 است، ولی چگونگی این ارتباط معلوم نیست. این جمله نسبت به جملات دیگر در عبارت انرژی بسیار کوچک است و تمام خواص بس ذره ای کوانتومی را در بردارد.

دو مشکل ۱ و ۲ را با روشی که کوهن- شم پیشنهاد کردند، رفع می کنیم و برای رفع مشکل ۳ از تقریب هایی که در ادامه خواهیم گفت، استفاده می کنیم. برای یافتن $n_0(r)$ باید تابع انرژی زیر را نسبت به Ω کمینه کنیم:

$$E[n] = T_0[n] + \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (35-1)$$

در این سیستم مجازی N الکترون غیربرهمکنشی هر یک از الکترون ها در معادله شرودینگر تک ذره ای صدق می کند.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_0(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (36-1)$$

همچنین می دانیم که:

$$n_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (37-1)$$

با توجه به روابط (۳۰-۱) و (۳۶-۱) انرژی جنبشی به شکل زیر بدست می آید:

$$T_0[n_0] = \sum_i \varepsilon_i - \int v_0(r) n_0(r) dr \quad (38-1)$$

سپس $T_0[n]$ را در رابطه (۳۵-۱) جایگذاری نموده و با وردش دادن تابع انرژی نسبت به $n(\mathbf{r})$ با رعایت قید ثابت بودن تعداد ذرات یعنی $\int n(r) dr = N$ ، معادلات خود سازگار کوهن-شم به صورت زیر به دست می آیند:

$$\frac{\delta}{\delta n} \left[E - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \rightarrow \mu = \frac{\delta E}{\delta n}$$

$$v_0(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) + \mu \quad (39-1)$$

μ پتانسیل شیمیایی و $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$ پتانسیل تبادل-همبستگی است. $\sum_i \varepsilon_i$ مستقل از

n است، چون $v_0(\vec{r})$ به گونه ای است که در ترکیب با $T_0[n]$ ، $\sum_i \varepsilon_i$ را مستقل از n می کند. با توجه به ثابت بودن ضریب μ از آن صرف نظر می کنیم. به این ترتیب معادله شرودینگر (۳۶-۱) بصورت زیر نوشته می شود:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (40-1)$$

که به این معادله، معادله خود سازگار کوهن-شم گویند. اگر $V_{xc}(\vec{r})$ را از تقریبهای LDA و GGA که در ادامه بیان خواهیم کرد پیدا کنیم، از حل همزمان معادلات (۳۷-۱) و (۴۰-۱) میتوانیم ε_i ویژه مقادیر سیستم غیر بر همکنشی، $n_0(\vec{r})$ و $v_0(\vec{r})$ را پیدا کنیم. سپس انرژی جنبشی از رابطه (۳۸-۱) معلوم

شده و در نهایت با دانستن $E_{xc}[n]$ ، انرژی حالت پایه سیستم برهمکنشی از رابطه (۱-۳۵) پیدا می شود.

۲-۷-۱) تقریب چگالی موضعی LDA'

این تقریب معمولاً برای محاسبه تقریبی $E_{xc}[n]$ بکار می رود. در حالت کلی انرژی تبادل-همبستگی کل بلور را می توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] \quad (41-1)$$

که انتگرال گیری روی کل بلور است. $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ انرژی تبادل-همبستگی به ازای هر الکترون است. اگر $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ را در رابطه بالا با مقدار مربوط به یک گاز الکترونی همگن جایگزین کنیم، می گوئیم تقریب چگالی موضعی LDA به کار برده ایم و داریم:

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] \cong \varepsilon_{xc}^{hom o}(n(\vec{r}))$$

مقادیر نسبتاً دقیق به شکل های مختلف برای $\varepsilon_{xc}^{hom o}$ در مقالات ارائه شده اند که به چند مورد از آنها اشاره می کنیم.

(۱) نتایج محاسبات سپرلی والدر با استفاده از محاسبات مونت کارلو پارامتریزه شده توسط پردوونگر [۴]. نتایج بر حسب هارتری بیان شده که یک هارتری معادل دو ریذبرگ است.

$$\varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s}$$

$$\varepsilon_c = \begin{cases} \frac{-0.1423}{(1+1.9529\sqrt{r_s}+0.333r_s)} & r_s \geq 1 \\ -0.0480+0.0311Lnr_s-0.0116r_s+0.0020r_sLnr_s & r_s \leq 1 \end{cases}$$

r_s شعاع کره ای است که به هر الکترون نسبت داده می شود.

(۲) تقریب موضعی انرژی تبادل که توسط اسلیتر [5] مطرح شد، بصورت زیر است.

$$V_{xc}(\vec{r}) = -\alpha \left(\frac{3e^2}{2\pi} \right) [3\pi^2 \rho(\vec{r})]^{1/3} \quad (42-1)$$

¹ local Density Approximation

α : ضریب عددی است بین $\frac{2}{3}$ و $\frac{1}{2}$.

مزایا و محدودیتهای تقریب موضعی اسلیتر

مزایا:

از آن جایی که این پتانسیل تبادلی موضعی است، نسبت به پتانسیل غیر موضعی تبادلی هارتری-فوک از لحاظ عددی بسیار ساده تر محاسبه می شود. همچنین خواص سیستمهای فلزی را به دلیل اینکه اساس این تقریب گاز الکترونی همگن است، بطور صحیحی پیشگویی میکند.

محدودیتهای:

در این تقریب پتانسیل موضعی است در صورتیکه پتانسیل تبادلی واقعی، غیر موضعی است. برای نیمه هادیها و عایقها شکاف انرژی کمتر از مقدار واقعی و انرژی پیوندی بیشتر از مقدار واقعی است.

$$\begin{aligned} \text{Gap}^{LDA} &< \text{Gap}^{\text{experiment}} < \text{Gap}^{H-F} \\ E_{\text{Binding}}^{LDA} &> E_{\text{Binding}}^{\text{experiment}} > E_{\text{Binding}}^{H-F} \end{aligned}$$

۱-۷-۳) تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA

این تقریب هنوز تقریبی موضعی است، اما پتانسیل V_{xc} تابعی از چگالی و گرادیان آن (∇n) در نقطه مورد نظر است. این تقریب برای چگالیهای پایین بهتر جواب می دهد. در فلزات نیز انرژی کل را بهتر پیش بینی می کند. چون در فلزات چگالی یکنواخت است، تغییرات چگالی کوچک است، پس می توان V_{xc} را به صورت یک بسط اختلالی روی توانهای گرادیان چگالی بنویسیم. بر خلاف نتایج تجربی LDA پیش بینی می کند که فاز fcc از bcc برای آهن پایدارتر است. تصحیحات GGA نتایج آزمایشگاهی را درست پیش بینی می کند.

۱-۸) روش سلولار [۱]

¹ Generalized Gradient Approximation

اساس کار در این روش حل معادله شرودینگر در یک سلول ویگنر سایتز است که جواب بصورت زیر در می آید:

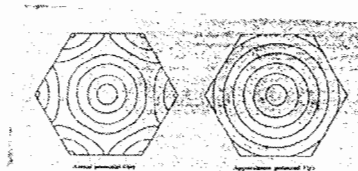
$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_k(\vec{r})$$

شرط مرزی این است که تابع $\psi(\vec{r})$ و مشتق آن $\vec{\nabla} \psi(\vec{r})$ روی سطح سلول و درون سلول پیوسته بماند.

$$\psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r} + \vec{R})$$

$$n^{\wedge}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} n^{\wedge}(\vec{r} + \vec{R}) \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (43-44)$$

شرط مرزی اول معرف این است که تابع موج بلاخ از یک سلول به سلول دیگر به اندازه یک عامل فاز تغییر می کند و شرط بعدی نشاندهنده پیوستگی مشتق تابع موج در جهت عمودی است. \vec{r} و $\vec{r} + \vec{R}$ دو نقطه روی سطح سلول هستند و \hat{n} بردار عمود بر سطح سلول است. برای حفظ تقارن بلور، فرض می کنیم این سلول ویگنر سایتز روی نقطه $\vec{R} = 0$ شبکه قرار دارد. تقریب اول مدل سلولار تعویض پتانسیل تناوبی $U(\vec{r})$ در سلول ویگنر سایتز، با پتانسیل $V(\vec{r})$ با تقارن کروی حول مبدا است. در شکل زیر پتانسیل واقعی برای بلور در نزدیک مرکز سلول تقارن کروی دارد و نزدیک مرزها تقارن کروی از بین می رود. چون تاثیر دیگر اتم ها در نزدیک مرزها ظاهر می شود.



شکل ۱-۵ : پتانسیل با تقارن کروی در سلول ویگنر-سایتز

ابتدا یک پتانسیل با تقارن کروی درون سلول انتخاب می شود. سپس در سلول مجموعه کاملی از جواب های معادله شرودینگر به صورت زیر پیدا می شود:

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(\vec{r}) \quad (45-1)$$

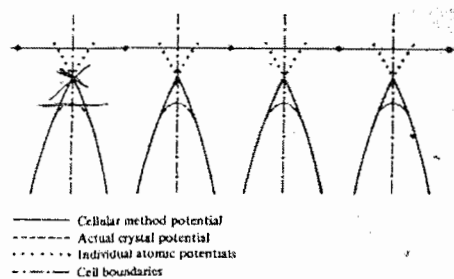
که $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ هارمونیک های کروی هستند و $\chi_l(\vec{r})$ در معادله دیفرانسیل زیر صدق می کند.

$$\chi_l''(\vec{r}) + \frac{2}{\vec{r}} \chi_l'(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\epsilon - V(\vec{r}) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m \vec{r}^2} \right] \chi_l(\vec{r}) = 0 \quad (46-1)$$

$V(\vec{r})$ پتانسیل اتمی است که تقارن کروی دارد. $\chi_{l,\epsilon}(\vec{r})$ یکتاست و به انرژی الکترونیهای بلوری وابسته است. هر ترکیب خطی از جوابهای معادله شرودینگر با انرژیهای یکسان، خود یک جواب است. یعنی:

$$\psi(\vec{r}, \epsilon) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{l,\epsilon}(\vec{r}) \quad (47-1)$$

این جواب، تنها هنگامی یک تابع موج قابل قبول برای بلور را می دهد، که شرایط مرزی را ارضا کند. مشهورترین کاربرد روش سلولار، محاسبه پایینترین تراز انرژی در نوار ظرفیت فلز سدیم بود که توسط ویگنر و سایتز انجام شد. از آنجایی که ته نوار در $k=0$ است، ضریب نمایی در شرایط مرزی دیده نشد. در نتیجه سلول ویگنر سایتز را با کره ای به شعاع r_0 با همان حجم تعویض کردند. چون پتانسیل در $V(\vec{r})$ تقارن کروی دارد، $\psi(\vec{r})$ نیز چنین است، پس تنها نیاز به جمله $l=0$ و $m=0$ داریم، چون تنها تابع موجی که تقارن کروی دارد به ازای $l=0$ است و شرایط مرزی به $\chi'_0(r_0) = 0$ کاهش پیدا می کند. بنابراین جوابهای معادله شرودینگر (1-46) برای $l=0$ از شرط مرزی بالا تبعیت می کند و ویژه مقادیر و توابع موج سلولار با تقارن کروی را می دهد. توجه شود که مساله همان شکل مساله اتمی را دارد، جز اینکه شرط مرزی مساله اتمی این است که تابع موج در بینهایت صفر می شود، ولی شرط مرزی سلولار این است که مشتق شعاعی تابع موج در r_0 صفر می شود. دو مشکل اساسی در روش سلولار وجود دارد: (1) مشکلات محاسباتی در ارضاء شرط مرزی روی سطح سلول ویگنر سایتز که یک ساختار چند وجهی پیچیده است.



شکل ۱-۶: ناپیوستگی مشتق پتانسیل در مرزهای سلول ویگنر - سایتز

(۲) ناپیوستگی مشتق پتانسیل در مرز بین دو سلول ویگنر سائتز، درحالیکه پتانسیل واقعی در این ناحیه کاملاً یکنواخت است. شکل زیر این ناپیوستگی مشتق را نشان می دهد.

پتانسیلی که به این دو ایراد غلبه می کند، پتانسیل مافین-تین است، بطوریکه به دور هر یون مجزا در هر نقطه شبکه، کره ای به شعاع r_0 در نظر گرفته می شود. شعاع انتخاب شده به حدی است که کره ها با هم همپوشانی نداشته باشند. انتخاب شعاع کره مافین-تین تا حدی دلخواه است. هر چه این شعاع بزرگتر باشد، فضای خالی بین کره ها کمتر می شود و تقریب مافین-تین به پتانسیل بلور نزدیکتر می شود. پس این تقریب برای ساختارهای closed-packed بسیار مناسب است. در ساختار closed-packed پتانسیل کل بلور بصورت زیر است:

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} V^{at}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (48-1)$$

پتانسیل مافین-تین این دو مشکل را به این صورت حل می کند که در مناطق خارج کره ها توابع موج یکنواخت و به صورت امواج تخت هستند و داخل کره های مافین-تین توابع موج بصورت اتمی می باشند. همچنین شرایط مرزی روی یک سطح کروی است تا یک سطح چند وجهی. پتانسیل مافین-تین بصورت زیر تعریف می شود:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} V(|\vec{r} - \vec{R}|) & \text{if } |\vec{r} - \vec{R}| < r_0 \\ V(r_0) = 0 & \text{if } |\vec{r} - \vec{R}| > r_0 \end{cases} \quad (49-1)$$

r_0 کمتر از نصف فاصله نزدیکترین همسایه است. این پتانسیل برای بسیاری از فلزات کاربرد دارد. دو روش برای محاسبه ساختار نواری در پتانسیل مافین-تین وجود دارد:

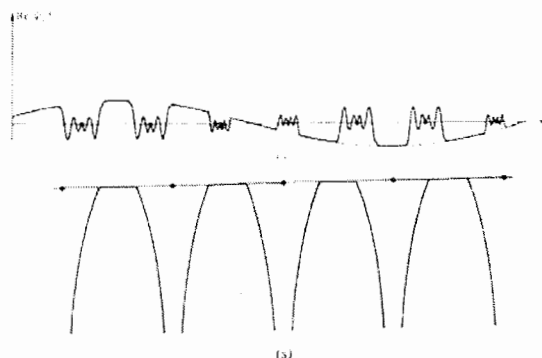
(۱) روش امواج تخت بهبود یافته (APW)

(۲) روش تابع گرین (KKR)

(۹-۱) روش امواج تخت بهبود یافته (APW) [۲]

^۱ The Augmented Plane Wave

این روش اولین بار توسط اسلیتر در سال ۱۹۳۷ بیان شد. چون بسیاری از الکترونهاى ظرفیت رفتار دوگانه ای را در حوالی هسته و در بین کره های مافین-تین داشتند، پتانسیل بلور با پتانسیل مافین-تین تقریب زده شد. بنابر این کل بلور را به دو ناحیه درون کره ها و ناحیه بین جایگاهی تقسیم می کنیم، که درون کره ها تابع موج الکترون دارای تغییرات زیاد و بصورت اتمی و در ناحیه بین جایگاهی تابع موج تخت است. در شکلهای زیر تغییرات تابع موج و پتانسیل برای هر دو ناحیه درون کره ها و ناحیه بین جایگاهی نشان داده شده است.



شکل ۱-۷: تابع موج تخت در روی پتانسیلهای اتمی شکل اتمی به خود می گیرند

همانطور که در منحنی دوم ملاحظه می شود، حول و حوش هسته ها پتانسیل کروی و در فاصله

بین هسته ها ثابت است. در ناحیه بین جایگاهی توابع پایه بصورت امواج تخت هستند:

$$\phi(\vec{K}_n, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{K}_n \cdot \vec{r}} \quad (50-1)$$

Ω حجم یاخته و \vec{K}_n برداری در کل فضای وارون است. توابع پایه در ناحیه درون کره ها، ترکیب

خطی از توابع موج اتمی هستند:

$$\phi(\vec{K}_n, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^1 A_{lm}(\vec{K}_n) u_l(\vec{r}, E) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (51-1)$$

$u_l(\vec{r}, E)$ جواب معادله شرودینگر شعاعی زیر به ازای انرژی E در حضور پتانسیل کروی داخل کره

مافین-تین است.

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + v(\vec{r}) - E \right\} \vec{r} u_l(\vec{r}, E) = 0 \quad (52-1)$$

و در نهایت تابع موج کل بلور برابر است با:

$$\psi_K(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_n=|\vec{K}|}^{\vec{K}_{\max}} c(\vec{K}_n)\phi(\vec{K}_n, \vec{r}) \quad (53-1)$$

ضرایب $c(\vec{K}_n)$ با اعمال روش وردشی ریتس بدست می آیند.

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

ضرایب A_{lm} به گونه ای انتخاب می شوند که توابع پایه $\phi(\vec{K}_n, \vec{r})$ بر روی کره های $\delta C(\vec{K}_n)$ پیوسته باشد. پیوستگی مشتق توابع پایه در این روش اعمال نمی شود. برای اعمال شرط پیوستگی ابتدا موج تخت را بر حسب هارمونیک های کروی بسط میدهم:

$$e^{i\vec{K}_n \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(\vec{K}_n \vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{K}_n) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (54-1)$$

J_l تابع بسل کروی مرتبه 1 است و بردارهای \hat{r} و \hat{K}_n بخش زاویه ای k_n و r را مشخص می کنند. پس از اعمال شرط پیوستگی توابع موج، ضریب A_{lm} به صورت زیر بدست می آید:

$$A_{lm}(\vec{K}_n) = \frac{4\pi i^l j_l(\vec{K}_n \vec{R}) Y_{lm}^*(\hat{K}_n)}{u_l(\vec{R}, E)} \quad (55-1)$$

با توجه به اینکه ما می خواهیم خواص الکترون را درون داخل کره مافین-تین بررسی کنیم، $u_l(\vec{r}, E)$ که در بسط تابع موج بکار می رود، فقط در مبدا منظم است. پس از اعمال شرط پیوستگی، تنها مقادیر گسسته ای از انرژی جواب خواهند بود.

مشکلات روش APW :

(1) پس از تشکیل دترمینان ضرایب توابع پایه، مشاهده می شود که جملات این دترمینان خود به انرژی وابسته اند، پس با یک مساله ویژه مقداری غیر خطی روبه رو هستیم که جواب آن تنها با یک مرحله قطری سازی بدست نمی آید، بلکه لازم است مقدار دترمینان به ازای مقادیر مختلف انرژی E محاسبه شود و مقادیری از انرژی که به ازای آنها دترمینان صفر می شود، ویژه مقادیر انرژی هستند. این محاسبات

به ازای هر K مجاز و در هر یک از نوارها تکرار می شوند. به همین دلیل حجم محاسبات در این روش زیاد است و حتی با کامپیوتر نیز زمان زیادی نیاز دارد.

(۲) مشکل دیگر مربوط به مقادیری از انرژی است که به ازای آن مقادیر $u_l(\vec{r}, E)$ بر روی سطح کره مافین-تین صفر می شود (مشکل مجانبی). در اینصورت اگر بخواهیم شرط پیوستگی توابع پایه را بر روی سطح کره اعمال کنیم، A_{lm} نا محدود می شود. همچنین در حوالی نقطه مجانب بدلیل تغییرات زیاد A_{lm} ، دترمینان نیز تغییرات زیادی دارد و انجام محاسبات مشکل است.

(۱۰-۱) روش تابع گرین (KKR) [۱]

در این روش نیز مانند روش APW، اساس کار حل معادله شرودینگر در حضور پتانسیل مافین-تین است. فرم انتگرالی معادله شرودینگر را بصورت زیر در نظر می گیریم:

$$\psi_k(\vec{r}) = \int d\vec{r}' G_{\epsilon(k)}(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') \quad (56-1)$$

انتگرالگیری نیز روی کل فضاست. می دانیم که تابع گرین در رابطه زیر صدق می کند:

$$\left(\epsilon + \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}\right) G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

تابع گرین به شکل زیر نمایانگر یک موج کروی باز شونده یا جمع شونده است.

$$G_{\epsilon}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (57-1)$$

با در نظر گرفتن شرط بلاخ و با توجه به اینکه

$$\xi_{k,\epsilon(k)} = \sum_{\vec{R}} G_{\epsilon}(\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (58-1)$$

رابطه (۵۶-۱) به رابطه زیر تبدیل می شود:

$$\int d\Omega [\xi_{k,\epsilon(k)}(\vec{r}_0 \theta \varphi, \vec{r}'_0 \theta' \varphi') \frac{\partial \psi(\vec{r} \theta' \varphi')}{\partial r} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_0} - \psi(\vec{r}_0 \theta' \varphi') \frac{\partial \xi_{k,\epsilon(k)}(\vec{r}_0 \theta \varphi, \vec{r}'_0 \theta' \varphi')}{\partial r} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'_0}] = 0 \quad (59-1)$$

¹ The Green function method of Korringa, Kohn, Rostoker

توابع موج را به صورت اتمی رادر نظر می گیریم. ترکیب خطی از جوابهای معادله شرودینگر با انرژیهای یکسان، جواب است.

$$\psi(\vec{r}, \mathcal{E}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{l, \mathcal{E}}(\vec{r}) \quad (60-1)$$

بسته به میزان دقتی که می خواهیم داشته باشیم، تعداد محدودی از هارمونیک های کروی را در بسط بالا انتخاب می کنیم. با جایگزینی این بسط در رابطه (۱-۵۹)، N معادله خطی برای A_{lm} ها دست می آید. برای اینکه این معادلات دارای جوابهای غیر بديهی باشند، باید دترمینان ضرایب A_{lm} را مساوی صفر قرار دهیم. این ضرایب به \mathcal{E} و k وابسته اند. در نتیجه به k و $\mathcal{E}(k)$ نیز وابسته می شوند. برای صفر شدن دترمینان ضرایب A_{lm} می توان به ازای یک k ثابت در نوارهای مختلف انرژی مقادیری از \mathcal{E} را پیدا کنیم که دترمینان را صفر می کند و به ازای یک \mathcal{E} ثابت، k هایی را پیدا کنیم که دترمینان را صفر می کنند.

مزایا و معایب

مزایا:

در ناحیه بین جایگاهی امواج تخت توسط انتشارگری به نام تابع گرین $\frac{e^{ik \cdot \vec{r}}}{\vec{r}}$ از یک کره مافین-تین به کره دیگر منتشر می شوند و همه k ها را پوشش می دهد. همچنین تعداد هارمونیک های کروی که داخل کره مافین-تین در نظر می گیریم، کمتر از روش APW است، پس سرعت انجام محاسبات نسبت به APW بیشتر است.

معایب:

عیب این روش این است که عباراتی که برای ضرایب A_{lm} در روش KKR بدست می آید، نسبت به APW پیچیده تر است و حجم محاسبات بالاتر می رود. ولی نتایجی که از هر دو روش بدست می آید، نتایج قابل قبولی هستند.

۱-۱۱) روش امواج تخت متعامد (OPW) [۱]

این روش که در سال ۱۹۴۰ توسط Herring بیان شد، ترکیبی از نوسانهای سریع تابع موج در منطقه مغزی با رفتار موج تخت گونه در ناحیه بین جایگاهی است. برای انجام محاسبات ساختار نواری از پتانسیل مافین-تین استفاده نمی شود. می دانیم تفاوت بین الکترونهای مغزی و ظرفیت در چگونگی رفتار توابع موجشان است. توابع موج مغزی حول جایگاههای شبکه (روی اتمها) بخوبی جایگزیده اند ولی الکترونهای ظرفیت تحت توابع موجی که ترکیبی از تعداد کمی امواج تخت هستند، در ناحیه بین جایگاهی با احتمال بالا یافت می شوند. حال اگر ما توابع موج الکترونهای ظرفیت را با تعداد کمی از امواج تخت تقریب بزنیم (مانند تقریب الکترون تقریباً آزاد)، از بررسی رفتار نوسانی سریع الکترونها در ناحیه مغزی عاجز می مانیم. بنابراین بجای استفاده از امواج تخت، از امواج تخت متعامد به ویژه حالتیهای مغزی استفاده می کنیم. به این صورت:

$$\phi_k = e^{ik \cdot \vec{r}} + \sum_c b_c \psi_k^c \psi_k^c(\vec{r}) \quad (61-1)$$

که جمع روی همه ترازهای مغزی است. $\psi_k^c(\vec{r})$ ویژه حالتیهای مغزی هستند. ثابت b_c نیز از شرط عمود بودن ϕ_k ها بر ویژه حالتیهای مغزی بدست می آیند.

$$b_c = - \int d\vec{r} \psi_k^c *(\vec{r}) e^{ik \cdot \vec{r}} \quad (62-1)$$

ویژگیهای توابع موج OPW:

(۱) این توابع موج به همه ترازهای مغزی عمودند، بنابراین نوسانهای سریع در منطقه مغزی را هم در نظر می گیرند.

^۱ The Orthogonalized Plane Wave

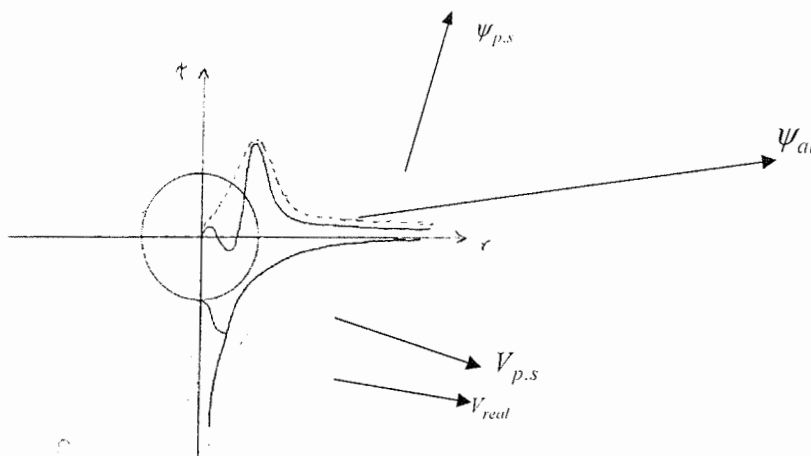
(۲) چون ترازهای مغزی حول نقاط شبکه جایگزیده اند، جمله دوم در رابطه (۱-۶۱) در ناحیه بین جایگاهی کوچک می شود، بنابراین ϕ_k در این ناحیه به موج تخت نزدیک می شود. با در نظر گرفتن تابع موج کل بلور بصورت ترکیب خطی از توابع موج OPW داریم:

$$\psi_k = \sum_{k_n} c_{k_n} \phi_{k_n} \quad (۱-۶۳)$$

$$\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}$$

که در آن \vec{k} برداری است در منطقه اول منطقه بریلوئن و \vec{K} بردار شبکه وارون است. پس از بدست آوردن ضرایب بسط با روش وردشی، معادله مشخصه بدست می آید که با حل آن به فرم دترمینانی ویژه مقادیر انرژی بر حسب \vec{k} بدست می آید.

۱-۱۲) روش شبه پتانسیل^۱



ابتدا مساله را برای یک اتم بررسی می کنیم.

می بینیم در $V_{p.s}$ برای r های کوچک واگرایی نداریم. در صورتیکه برای پتانسیل واقعی (پتانسیل اتمی) در این ناحیه پتانسیل بینهایت می شود. شبه تابع موج را نیز به صورت زیر می نویسیم:

^۱ The pseudopotential

$$\psi_{p.s.}(\vec{r}) = \begin{cases} \vec{r} \geq \vec{r}_c & G_{real}(\vec{r}) = \vec{r}R_{nl}(\vec{r}) \\ \vec{r} \leq \vec{r}_c & F(\vec{r}) = r^{l+1}e^{p(\vec{r})} \end{cases} \quad (64-1)$$

$F(\vec{r})$ را به گونه ای حدس می زنیم که بدون گره باشد و به ازای هیچ \vec{r} ای صفر نشود. $p(\vec{r})$ نیز یک چند جمله ای مطابق زیر است :

$$p(\vec{r}) = \delta + \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4$$

شرایط مرزی برای تعیین تابع موج :

(۱) شبه پتانسیل و شبه تابع موج باید به گونه ای باشد که ویژه مقادیر انرژی اتمی را تعیین کنند.

(۲) شبه تابع موج باید در $r \leq r_c$ بدون گره باشد و در $r \geq r_c$ برابر تابع موج اتمی باشد.

(۳) پیوستگی تابع موج و مشتق اول و دوم آن در $r = r_c$ باید برقرار باشد به گونه ای که مجهولات مساله تعیین شود.

$$F(\vec{r}_c) = G(\vec{r}_c)$$

$$\left. \frac{dF(\vec{r})}{d\vec{r}} \right|_{\vec{r}=\vec{r}_c} = \left. \frac{dG(\vec{r})}{d\vec{r}} \right|_{\vec{r}=\vec{r}_c}$$

$$\left. \frac{d^2 F(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right|_{\vec{r}=\vec{r}_c} = \left. \frac{d^2 G(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right|_{\vec{r}=\vec{r}_c}$$

(۴) باراتم باید بقا داشته باشد، بنابراین داریم:

$$\int_{\vec{r} \leq \vec{r}_c} |F(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_{\vec{r} \geq \vec{r}_c} |G(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

از حل این معادلات می توان $F(\vec{r})$ را پیدا کرد. از آنجایی که ویژه مقدار هر ترازوی با l مشخص را

می خواهیم، l هم معلوم است. $V_{real}(\vec{r}), V_{p.s.}(\vec{r})$ نیز از روابط زیر بدست می آید:

$$\left[\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V_{p.s.}(\vec{r}) - E \right] F(\vec{r}) = 0 \quad \text{for} \quad \vec{r} \leq \vec{r}_c \quad (65-1)$$

$$\left[\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V_{real}(\vec{r}) - E \right] G(\vec{r}) = 0 \quad \text{for } \vec{r} \geq \vec{r}_c \quad (66-1)$$

در نتیجه پتانسیل برای کل بلور برابر است با :

$$V_l(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}} V'_{p.s.}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (67-1)$$

که در آن

$$V'_{p.s.}(\vec{r}) = V'_{p.s.}{}^l(\vec{r}) - V_X^{e-e}(\vec{r}) - V_{Xc}^{e-e}(\vec{r}) \quad (68-1)$$

رابطه (۶۴-۱) شامل پتانسیل های درون کره ها است. تنها روی مکان هر اتم، پتانسیل داریم و در مناطق بین جایگاهی پتانسیل نداریم. پتانسیل $V_l(\vec{r})$ شامل برهمکنش الکترون و هسته است، چون از برهمکنشهای کولنی صرفنظر کردیم. در نتیجه، می توانیم هامیلتونی کل بلور را بصورت زیر بنویسیم:

$$H = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{e-e} + V_{e-ion}$$

توجه داشته باشید که شبه پتانسیل فقط برای الکترونهاى ظرفیت خوب جواب می دهد و برای الکترونهاى مغزی درست جواب نمی دهد.

مزایا و محدودیتهای

مزیت:

چون شبه تابع موج را درون کره بدون گره در نظر گرفتیم، تعداد پایه های امواج تخت کاهش می یابد و حجم محاسبات کم میشود.

محدودیت:

این تقریب تنها برای الکترونهاى ظرفیت خوب جواب می دهد، و رفتار الکترونهاى مغزی نزدیک به الکترونهاى ظرفیت را نمی دهد. در نتیجه تعداد کل الکترونهاى اتم را نمی دهد.

فصل دوم

تقریب هارتری – فوک

(۱-۲) ذرات مشابه و دترمینان توابع موج ([۱۲], [۳])

در این بخش به طور خلاصه بعضی از نتایج اصلی پادمتقارن سازی را برای فرمیون ها بیان می کنیم و به طور ویژه دترمینان توابع پایه یک سیستم چند الکترونی را به دست می آوریم. واضح است که یک تابع موج چند الکترونی باید نسبت به تبادل مختصات دو الکترون پادمتقارن باشد. یک سیستم N الکترونی با مجموعه ای از $\{\psi_i\}$ ها را برای مدارهای اسپینی تک ذره ای ارتونرمال در نظر می گیریم. تابع موج مناسب پادمتقارن برای N الکترون به صورت زیر است.

$$\psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = A\{\psi_1(\vec{r}_1\sigma_1)\psi_2(\vec{r}_2\sigma_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N\sigma_N)\} \quad (1-2)$$

در اینجا A اپراتور پادمتقارن کننده است.

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P_i} P_i$$

$N!$ تعداد جایگشتها، P_i مختصات الکترونی و جمله $(-1)^{P_i}$ معادل با $+1$ یا -1 برای جایگشت های زوج یا فرد است. توجه کنید که اگر مدارهای اسپینی تشکیل دهنده ψ_i ارتونرمال باشند، ψ_0 نرمالیزه به 1 می شود.

$$\psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2-2)$$

واضح است که تعویض دوستون، علامت دترمینان را تغییر می دهد که با ویژگی پادمتقارنی تابع موج سازگار است. به علاوه اشغال یک مدار اسپینی به وسیله دو الکترون، معادل با دو ردیف مساوی در دترمینان است. بنابراین دترمینان صفر می شود. یعنی یک مدار اسپینی نمی تواند با دو الکترون اشغال شود. یک ویژگی مهم در دترمینان توابع موج، این است که الکترون های با اسپین های موازی، از هم جدا هستند. برای فهم بهتر این مطلب، دترمینان بالا را در یک مورد خاص که همه اسپینها موازی باشند، برای نمونه اسپین \uparrow را در نظری می گیریم. دترمینان به شکل مقابل در می آید.

$$\psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \sigma(1)\sigma(2)\dots\sigma(N) \quad (3-2)$$

روشن است که گره های ψ_0 هنگامی اتفاق می افتند که $r_i \equiv r_j$ باشد. بنابراین دو الکترون با اسپین یکسان نمی توانند در یک مکان باشند. توابع موج چند ذره ای می توانند به صورت زیر در یک شکل فشرده تر نیز نوشته شوند، به طوری که مختصات فضایی و اسپینی الکترون ها به طور صریح حذف شوند.

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1\psi_2\dots\psi_N\} \quad (4-2)$$

این شکل تابع موج برای ذرات غیر قابل تشخیص (فرمیون ها) می باشد. برای ذرات قابل تشخیص (بوزون ها) تابع موج بصورت زیر است.

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2)\dots\psi_0(\vec{r}_N) \quad (5-2)$$

مثلاً برای یک سیستم ۵ الکترونی مانند اتم بور، تابع موج حالت پایه بصورت زیر می شود:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_5) = \det s(0, 1, 2, 3, 4)$$

و انرژی کل سیستم نیز معادل مجموع انرژی الکترونیهای موجود در ترازهای اول تا پنجم است.

$$\mathcal{E} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

برای اولین برانگیختگی نیز تابع موج و انرژی کل به صورت زیر است.

$$\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_5) = \det s(0, 1, 2, 3, 5)$$

$$\mathcal{E} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 + E_5$$

یعنی الکترون در اینجا از تراز چهارم به پنجم رفته است.

۲-۱-۱) وارد کردن اختلال به سیستم

ابتدا تصحیح مرتبه اول انرژی را روی حالت پایه سیستم حساب می کنیم.

$$E'_0 = \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(\vec{r}_{ij}) | \psi_0 \rangle \quad (۲-۶)$$

پس ابتدا باید تابع موج پادمتقارن حالت پایه را پیدا کرده و آن را بر حسب دترمینان اسلیتر بنویسیم. مثلاً

تابع موج یک سیستم ۵ الکترونی به صورت زیر است.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_5) = A \sum_{p=1}^{5!} (-1)^P \psi_{P(1)}(\vec{r}_1) \dots \psi_{P(5)}(\vec{r}_5)$$

که در آن P تعداد جایگشتهاست. به عنوان نمونه چند جایگشت را برای این سیستم می نویسیم.

$$\left\{ \begin{array}{l} p=0 \Rightarrow 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \\ p(1)=1, p(2)=2, p(3)=3, p(4)=4, p(5)=5 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p=1 \Rightarrow 2 \ 1 \ 3 \ 4 \ 5 \\ p(1)=2, p(2)=1, p(3)=3, p(4)=4, p(5)=5 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p=2 \Rightarrow 2 \ 3 \ 1 \ 4 \ 5 \\ p(1)=2, p(2)=3, p(3)=1, p(4)=4, p(5)=5 \end{array} \right.$$

به همین ترتیب می توانیم تعداد ۵! جایگشت داشته باشیم .

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_5) = A[(-1)^0 \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_5(\vec{r}_5) - \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_3) \dots \psi_5(\vec{r}_5) + \psi_2(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_3) \psi_4(\vec{r}_4) \psi_5(\vec{r}_5) - \dots]$$

باید ψ نرمالیزه به ۱ شود تا A پیدا شود.

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \rightarrow \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} A^2 \int \varphi_{P(1)}^*(\vec{r}_1) \varphi_{P'(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \dots \int \varphi_{P(N)}^*(\vec{r}_N) \varphi_{P'(N)}(\vec{r}_N) d\vec{r}_N$$

$\varphi(\vec{r})$ ها ویژه توابع سیستم تک الکترونی هستند، اگر هامیلتونی سیستم تک الکترونی بصورت زیر باشد.

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \varphi_\lambda(\vec{r}) = E_\lambda \varphi_\lambda(\vec{r}) \quad (7-2)$$

آنگاه خواهیم داشت.

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} A^2 \delta_{P(1), P'(1)} \dots \delta_{P(N), P'(N)} = \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} A^2 \delta_{P, P'} = 1 \Rightarrow P = P'$$

$$\Rightarrow A^2 \sum_{P=1}^{N!} 1 = A^2 N! = 1 \rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

۲-۲) انرژی حالت پایه سیستم بس ذره ای

هامیلتونی کل سیستم N ذره ای برابر است با:

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} \quad (8-2)$$

که در آن $H^{(1)}$ هامیلتونی مختل نشده و $H^{(2)}$ هامیلتونی اختلال است. $H^{(1)}$ سیستم N الکترونی برابر با مجموع هامیلتونی سیستم های تک ذره ای است.

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^N H(r_i) = H(\vec{r}_1) + H(\vec{r}_2) + \dots + H(\vec{r}_N)$$

و انرژی مختل نشده برابر است با:

$$E^0 = \langle \psi | H^{(1)} | \psi \rangle = \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} A^2 \left[\int \varphi_{P(1)}^*(\vec{r}_1) H(r_1) \varphi_{P'(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \dots \int \varphi_{P(N)}^*(\vec{r}_N) \varphi_{P'(N)}(\vec{r}_N) d\vec{r}_N \right. \\ \left. + \int \varphi_{P(1)}^*(\vec{r}_1) \varphi_{P'(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \int \varphi_{P(2)}^*(\vec{r}_2) H(\vec{r}_2) \varphi_{P'(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \dots \int \varphi_{P(N)}^*(\vec{r}_N) \varphi_{P'(N)}(\vec{r}_N) d\vec{r}_N + \dots \right]$$

از آنجایی که :

$$H(\vec{r}_1)\varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1) = E_{p(1)}\varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1)$$

⋮

$$H(\vec{r}_N)\varphi_{p'(N)}(\vec{r}_N) = E_{p(N)}\varphi_{p'(N)}(\vec{r}_N)$$

$$\int \varphi_{p(1)}^*(\vec{r}_1) E_{p(1)} \varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = E_{p(1)} \int |\varphi_{p(1)}(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r} = E_{p(1)} \delta_{p(1),p'(1)} \quad \text{پس :}$$

$$\text{پس داریم:} \quad \int \varphi_{p(1)}^*(\vec{r}_1) E_{p(1)} \varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = E_{p(1)} \quad \text{و} \quad p(1) = p'(1) \quad \text{اگر}$$

$$E^0 = \sum_{pp'} (-1)^{p+p'} A^2 [E_{p(1)} \delta_{p(1),p'(1)} \dots \delta_{p(N),p'(N)} + \dots + E_{p(N)} \delta_{p(1),p'(1)} \dots \delta_{p(N),p'(N)}]$$

ومی دانیم:

$$\delta_{p(1),p'(1)} \dots \delta_{p(N),p'(N)} = \delta_{pp'}$$

اگر $p = p'$ در نتیجه داریم:

$$E^0 = \sum_p A^2 [E_{p(1)} + E_{p(2)} + \dots + E_{p(N)}]$$

که جمع انرژیهای مختلف با جایگشتهای متفاوت، یکسان است.

$$E^0 = \sum_{p=0} A^2 [E_{p(1)} + E_{p(2)} + \dots + E_{p(N)}] = (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5) +$$

$$(E_2 + E_1 + E_3 + E_4 + E_5) + (E_2 + E_3 + E_1 + E_4 + E_5) + \dots$$

که حاصل جمع همه پرانتزها یکسان است و برابر تعداد جایگشتهای یعنی $N!$ است. پس:

$$E^0 = A^2 \sum_{\lambda=1}^N E_{\lambda} \sum_{p=1}^{N!} 1 = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda} E_{\lambda} N! = \sum_{\lambda} E_{\lambda}$$

λ معرف تعداد الکترونهاست.

$$E^0 = \sum_{\lambda=1}^N E_{\lambda} \quad (9-2)$$

به این ترتیب انرژی حالت پایه سیستم N الکترونی، معادل مجموع انرژیهای سیستم تک الکترونی بدست می آید.

۲-۲-۱) برهمکنش الکترون-الکترون به عنوان اختلال

با در نظر گرفتن برهمکنش الکترون-الکترون به عنوان اختلال، تصحیح مرتبه اول انرژی به صورت زیر به دست می آید.

$$E^{(1)} = \langle \psi | H^{(2)} | \psi \rangle$$

همانطور که قبلاً گفته شد، هامیلتونی اختلال برابر است با :

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (10-2)$$

در نتیجه :

$$E^{(1)} = \sum_{p, p'} \frac{(-1)^{p+p'}}{N!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_{p(1)}^*(\vec{r}_1) \varphi_{p(2)}^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1) \varphi_{p'(2)}(\vec{r}_2) \delta_{p(3), p'(3)} \dots \delta_{p(N), p'(N)}$$

انتگرال زیر، یک انتگرال کولنی است.

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_{p(1)}^*(\vec{r}_1) \varphi_{p(2)}^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1) \varphi_{p'(2)}(\vec{r}_2) = u_{p(1)p'(1), p(2)p'(2)}$$

برای اینکه تصحیح مرتبه اول انرژی صفر نشود، باید :

$$p(3) = p'(3), \dots, p(N) = p'(N)$$

و هم اینکه یا $p(2) = p'(2)$ و $p(1) = p'(1)$ که معرف برهم کنش مستقیم الکترونها با هم (تقریب

هارتری) است یا اینکه $p(2) = p'(1)$ و $p(1) = p'(2)$ معرف پتانسیل تبادلی الکترونها (تقریب

هارتری فوک) است. در نتیجه داریم:

$$E^{(1)} = \frac{1}{N!} \sum_p [u_{p(1)p(1), p(2)p(2)} - u_{p(1)p(2), p(2)p(1)}]$$

علامت منفی به این دلیل است که در جملات تبدیلی، جایگشتها به اندازه یکی با هم اختلاف دارند و در $(-1)^{p+p'}$ توان (-1) فرد است و حاصل منفی می شود. در حالت کلی میتوان تصحیح مرتبه اول انرژی را بصورت زیر نوشت:

$$E^{(1)} = \langle \psi | H^{(2)} | \psi \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_p [u_{p(i)p(i),p(j)p(j)} - u_{p(i)p(j),p(i)p(j)}] \quad (11-2)$$

ضریب $\frac{1}{2}$ برای جلوگیری از تکرار جملات مشابه است. تعداد جملات داخل کروشه $N!$ است، بنابراین:

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (u_{ii,jj} - u_{ij,ji}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\lambda \neq \mu} (u_{\lambda\lambda,\mu\mu} - u_{\lambda\mu,\mu\lambda}) \quad (12-2)$$

اگر حاصل جمع شامل جمله $\lambda = \mu$ نیز بود، آنگاه $E^{(1)} = 0$ می شد، به این معنا که هیچ الکترونی با خودش بر هم کنش ندارد. چگالی الکترونهاى دیگر نسبت به الکترونی که در مکان $\vec{r}_1 = \vec{r}$ قرار دارد برابر است با:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

که در آن N تعداد الکترونهاست.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N}{N!} \sum_{pp'} (-1)^{p+p'} \varphi_{p(1)}^*(\vec{r}_1) \varphi_{p'(1)}(\vec{r}_1) \delta_{pp'}$$

برای اینکه چگالی صفر نشود، باید $p(1) = p'(1)$ باشد. چون وقتی در یک جایگشت همه حالتها با هم مساوی باشند، حتماً حالتهاى اولش نیز با هم مساوی است. در نتیجه :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N}{N!} \sum_{p(1)}^N |\varphi_{p(1)}(\vec{r}_1)|^2$$

در جایگشتهاى مختلف تعداد $(N-1)!$ جایگشت وجود دارد که در آن $p(1) = p'(1)$ است.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N(N-1)!}{N!} \sum_{\lambda}^N |\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1)|^2 = \sum_{\lambda}^N |\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1)|^2$$

در نتیجه پتانسیل کولنی برابر است با:

$$u_{\lambda\lambda,\mu\mu} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{|\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_{\mu}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (13-2)$$

و پتانسیل تبادلی برابر است با:

$$u_{\lambda\mu,\mu\lambda} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\varphi_\lambda^*(\vec{r}_1)\varphi_\mu(\vec{r}_1)\varphi_\mu^*(\vec{r}_2)\varphi_\lambda(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (14-2)$$

۳-۲ میدان خود سازگار

با توجه به اینکه $E^{(1)}$ دقیق نیست و از طرفی نتوانستیم $E^{(2)}$ به بعد را محاسبه کنیم، بنابراین برای تعیین انرژی حالت پایه سیستم و تصحیح مرتبه اول انرژی، از روش وردشی استفاده می کنیم. انرژی مختل نشده به صورت زیر است.

$$E^0 = \sum_{\lambda} E_{\lambda} = \langle \psi | H^{(1)} | \psi \rangle$$

$H^{(1)}$ طبق رابطه (۷-۲) هامیلتونی سیستم تک الکترونی است. در اینجا φ_{λ} ویژه تابع سیستم تک الکترونی نیست، بلکه ویژه تابع دلخواهی شامل ترکیب خطی از ویژه توابع سیستم تک الکترونی می باشد. تصحیح مرتبه اول انرژی نیز از رابطه (۱۲-۲) به دست آمد. باید φ_{λ} ها را طوری تعیین کنیم که درمینان اسلیتر آن به گونه ای باشد که انرژی را مینیمم کند. از آنجا که برای مینیمم سازی باید از یک قید استفاده کنیم، در اینجا برای مینیمم کردن انرژی باید آن را از یک قید کم کرده و سپس از آن بر حسب φ_{λ} مشتق می گیریم و مساوی صفر قرار می دهیم. انرژی کل به صورت زیر است.

$$E = E^0 + E^{(1)} \quad (15-2)$$

این انرژی شامل $2N$ متغیر است. در حالت کلی قید را باید به گونه ای انتخاب کنیم که توابع ارتو نرمال باشند. یعنی:

$$\sum_{\lambda\mu} g_{\lambda\mu} \left[\int \varphi_{\lambda}^*(\vec{r})\varphi_{\mu}(\vec{r})d\vec{r} \right] = \delta_{\lambda\mu} \quad (16-2)$$

در این حالت با گستره وسیعی از φ_{λ} ها سروکار داریم که کار مشکلی است. اگر فرض کنیم φ_{λ} ها متعامد باشند، قید این است که باید نرمالیزه هم باشند.

$$\int |\varphi_{\lambda}(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' = 1 \quad (17-2)$$

حال قید را از انرژی کم کرده و نسبت به φ_{λ}^* مشتق می گیریم.

$$\delta[E^0 + E^{(1)} - \sum_{\lambda=1}^N g_{\lambda} \int |\varphi_{\lambda}(\vec{r}')|^2 d\vec{r}'] = 0$$

چون N تا قید داریم، λ از یک تا N تغییر می کند. g_{λ} ضریب لاگرانژ است.

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_l^*(\vec{r})} [E^0 + E^{(1)} - \sum_{\lambda} g_{\lambda} \int |\varphi_{\lambda}(\vec{r}')|^2 d\vec{r}'] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_l^*(\vec{r})} \left[\sum_{\lambda} \int \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}_1) H^{(1)} \varphi_{\lambda}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu \neq \lambda} \left\{ \int \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}_1) \varphi_{\lambda}(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_2) \varphi_{\mu}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}_1) \varphi_{\mu}(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_2) \varphi_{\lambda}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\} - \sum_{\lambda} g_{\lambda} \int |\varphi_{\lambda}(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] = 0$$

$l \in \{1, \dots, N\}$ است و $\varphi_l^*(\vec{r})$ یکی از $\varphi_{\lambda}^*(\vec{r}_1)$ هاست که در آن $\lambda = l$ و $\vec{r}_1 = \vec{r}$ است.

$$H^{(1)} \varphi_l(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \int \varphi_l(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{r}_2) \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_2) \varphi_{\mu}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int |\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1)|^2 V(\vec{r}_1 - \vec{r}) \varphi_l(\vec{r}) d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \int \varphi_{\mu}(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{r}_2) \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_2) \varphi_l(\vec{r}) d\vec{r}_2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \int \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}_1) \varphi_l(\vec{r}) V(\vec{r}_1 - \vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - g_l \varphi_l(\vec{r}) = 0$$

جملات ۲ با ۳ و ۴ با ۵ با هم مساویند. پس رابطه بالا به این صورت می شود.

(۱۸-۲)

$$H^{(1)} \varphi_l(\vec{r}) + \sum_{\lambda} \int \varphi(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{r}') |\varphi_{\lambda}(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' - \sum_{\lambda} \int \varphi_{\lambda}(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}') \varphi_l(\vec{r}') d\vec{r}' = g_l \varphi_l(\vec{r})$$

این معادله، معادله اصلی هارتری - فوک است. $H^{(1)} = h$ هامیلتونی مختل نشده است، جمله دوم مربوط به پتانسیل کولنی و جمله سوم مربوط به پتانسیل تبادلی است. اپراتور هامیلتونی هارتری - فوک را به صورت زیر تعریف می کنیم.

$$H_{H.F} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{coul}(\vec{r}) + V_{exchange}$$

در نتیجه معادله ویژه مقدراری هارتری - فوک به صورت زیر می شود.

$$H_{H.F} \varphi_l(\vec{r}) = g_l \varphi_l(\vec{r}) \quad (۱۹-۲)$$

g_l از جنس انرژی است و انرژی تراز l ام می باشد. این اپراتور مساله بس ذره ای را به مساله تک ذره ای تبدیل می کند. چنانچه این اپراتور به l وابسته نباشد که در اینجا نیز این گونه است، معادله ویژه مقداری بالا را یک بار حل می کنیم، اما اگر به l وابسته باشد، باید آنرا به ازای تمام l ها یعنی l بار حل کنیم. از طرفی مقدار l از ۱ تا بینهایت تغییر می کند. ولی چون l ها یعنی همان حالت های انرژی در حالت های دور از حالت پایه دیگر اثر چندانی ندارند، آنها را در نظر نمی گیریم و تنها ترازهایی را انتخاب می کنیم که به ازای آنها $(\vec{r}) \varphi_l$ ها طوری باشند که انرژی را مینیمم کنند. پس تنها N تا l را انتخاب می کنیم. ابتدا باید انرژی کل مربوط به مجموع ترازها را پیدا کنیم.

$$E_g = \sum_l \langle \varphi_l | H_{H.F} | \varphi_l \rangle = \sum_l g_l \quad (20-2)$$

با استفاده از معادله هارتری - فوک (۲-۱۸)، g_l به صورت زیر به دست می آید.

$$\langle \varphi_l | h | \varphi_l \rangle + \sum_{\lambda} (u_{\lambda\lambda, ll} - u_{\lambda l, l\lambda}) = g_l \quad (21-2)$$

$$E_g = E^0 + E^{(1)} = \sum_l \langle \varphi_l | h | \varphi_l \rangle + \frac{1}{2} \sum_l \sum_{\lambda \neq l} (u_{\lambda\lambda, ll} - u_{\lambda l, l\lambda}) \quad (22-2)$$

با استفاده از معادله هارتری - فوک، رابطه (۲-۲۰) به شکل زیر در می آید.

$$\sum_l \langle \varphi_l | h | \varphi_l \rangle + \sum_l \sum_{\lambda \neq l} (u_{\lambda\lambda, ll} - u_{\lambda l, l\lambda}) = \sum_l g_l \quad (23-2)$$

از ترکیب رابطه (۲-۲۲) با رابطه بالا انرژی کل به صورت زیر به دست می آید.

$$E_g = \sum_l g_l - \frac{1}{2} \sum_l \sum_{\lambda \neq l} (u_{\lambda\lambda, ll} - u_{\lambda l, l\lambda}) \quad (24-2)$$

انرژی زمانی مینیمم می شود که ترازها از پایین به بالا پر شوند. بهتر است φ_λ ها را بر حسب توابع پایه ای که ویژه تابع هامیلتونی سیستم تک ذره ای هستند، بسط دهیم و به جای پیدا کردن φ_λ ها، ضرایب بسط را پیدا کنیم.

$$|\varphi_\lambda\rangle = \sum_{i=1}^p c_i^\lambda |b_i\rangle \quad (25-2)$$

$|b_i\rangle$ ها پایه های سیستم تک ذره ای هستند. تعداد این پایه ها از φ_λ ها بیشتر است.

if $\lambda = 1, \dots, N$ $p > N$

طبق معادله هارتری - فوک (۱۸-۲)، همه φ_λ ها را بر حسب پایه هایشان بسط می دهیم و در $\langle b_i |$ ضرب می کنیم.

(۲۶-۲)

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^p c_j^l \langle b_i | h | b_j \rangle + \sum_{\lambda, j_1, j_2, j} c_{j_1}^\lambda c_{j_2}^{*\lambda} c_j^l \int \langle b_i | b_j \rangle \langle b_{j_2} | b_{j_1} \rangle V(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' - \\ & \sum_{\lambda, j_1, j_2, j} c_{j_1}^\lambda c_{j_2}^{*\lambda} c_j^l \int \langle b_i | b_{j_1} \rangle \langle b_{j_2} | b_j \rangle V(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = g_l \sum_j c_j^l \langle b_i | b_j \rangle \\ & \rightarrow \sum_{j=1}^p c_j^l \langle b_i | h | b_j \rangle + \sum_{\lambda, j_1, j_2, j} c_{j_1}^\lambda c_{j_2}^{*\lambda} c_j^l (u_{ij, j_1 j_2} - u_{ij_1, j_2 j}) = g_l \sum_j c_j^l \langle b_i | b_j \rangle \end{aligned}$$

۲-۴) قضیه کوپمن

فرایند یونیزاسیون ایده الی را در نظر بگیرید که در آن یک الکترون از تراز m ام برداشته می شود و به بینهایت می رود که انرژی در آنجا صفر است. فرض می کنیم که در ترازهای دیگر هیچ تغییری رخ نمی دهد. اختلاف انرژی کل سیستم در حالت جدید با حالتی که الکترون بیرون نرفته است طبق رابطه (۲۲-۲) به صورت زیر است.

$$\begin{aligned} E_0^{H.F}(N) - E_0^{H.F}(N-1) &= \sum_{\lambda=1}^N \langle \varphi_\lambda | h | \varphi_\lambda \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\lambda \neq \mu} (u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - u_{\lambda\mu, \mu\lambda}) - \\ & \sum_{\lambda=1}^{N-1} \langle \varphi_\lambda | h | \varphi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\lambda \neq \mu \neq m} (u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - u_{\lambda\mu, \mu\lambda}) \\ & \rightarrow \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle + \dots + \langle \varphi_m | h | \varphi_m \rangle + \dots + \langle \varphi_N | h | \varphi_N \rangle - \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle - \dots - \langle \varphi_{m-1} | h | \varphi_{m-1} \rangle - \\ & \langle \varphi_{m+1} | h | \varphi_{m+1} \rangle - \dots - \langle \varphi_N | h | \varphi_N \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu} (u_{mm, \mu\mu} - u_{m\mu, \mu m}) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (u_{\lambda\lambda, mm} - u_{\lambda m, m\lambda}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_0^{H.F.}(N) - E_0^{H.F.}(N-1) = \langle \varphi_m | h | \varphi_m \rangle + \sum_{\lambda} (u_{\lambda\lambda,mm} - u_{\lambda m,m\lambda}) = g_m \quad (27-2)$$

که مساوی با انرژی تراز m است که الکترون از آن جدا شده است. این نتیجه به قضیه کوپمن معروف است.

۱-۲-۴) حالت‌های برانگیخته

اکنون حالتی را در نظر می‌گیریم که یک الکترون در حالت پایه از تراز m ، برانگیخته شده و به تراز μ ام که قبلاً اشغال نشده و نسبت به تراز m دارای انرژی بالاتری است، گذار انجام دهد. انرژی گذار با استفاده از رابطه (۲۷-۲) به شکل زیر به دست می‌آید.

$$\Delta E = \text{انرژی حالت پایه} - \text{انرژی حالت برانگیخته} \quad (28-2)$$

$$\Delta E = \langle \varphi_{\mu} | h | \varphi_{\mu} \rangle - \langle \varphi_m | h | \varphi_m \rangle + \sum_{\lambda=1}^{N+1} (u_{\lambda\lambda,\mu\mu} - u_{\lambda\mu,\mu\lambda}) - \sum_{\lambda'=1}^N (u_{\lambda'\lambda',mm} - u_{\lambda'm,m\lambda'}) - (u_{mm,\mu\mu} - u_{m\mu,\mu m})$$

جملات اول و دوم انرژی مختل نشده را برای ترازهای m و μ مشخص می‌کند. جمله سوم برهمکنش الکترون در تراز μ با همه N تراز دیگر در حالت برانگیخته است. ولی چون در این حالت تراز m خالی است، الکترون موجود در تراز μ با الکترون تراز m برهمکنش ندارد. بنابراین باید جمله آخر را از جمله سوم کم کنیم. جمله چهارم نیز برهمکنش الکترون تراز m ام با N تراز دیگر در حالت پایه است. می‌توان جملات بالا را بر حسب g_m و g_{μ} نوشت.

$$\Delta E = g_{\mu} - g_m - (u_{mm,\mu\mu} - u_{m\mu,\mu m}) \quad (29-2)$$

۲-۵) تقریب‌های هارتری - فوک و استخراج معادلات ویژه مقدری آن

۱-۵-۲) تقریب هارتری - فوک محدود شده RHF^۱

^۱ Restricted Hartree Fock

در این تقریب، در هر تراز دو الکترون با اسپینهای \uparrow, \downarrow قرار میگیرند و الکترونها با اسپینهای مختلف، هم انرژی هستند. بنابراین تعداد ترازها به اندازه نصف تعداد الکترونهاست. در این تقریب الکترونها از پایین به بالا ترازها را پر می کنند. به این ترتیب که اگر تعداد الکترونها زوج باشد، دو تا دو تا با اسپینهای مختلف ترازها را پر می کنند و اگر تعدادشان فرد باشد، باز هم الکترونها دو تا دو تا ترازها را پر می کنند و الکترون باقی مانده با احتمال 50% با اسپین \uparrow و 50% با اسپین \downarrow تراز آخر را پر می کند. در این تقریب، در صورت زوج یا فرد بودن تعداد الکترونها، تعداد حالتها \uparrow, \downarrow مساوی است. در نتیجه $M=0$ مغناطش صفر است و ماده پارامغناطیس می باشد. می خواهیم معادلات هارتری- فوک را با در نظر گرفتن اسپین باز نویسی کنیم. پتانسیل کولنی رابطه (۲-۱۳) به صورت زیر نوشته می شود.

$$u_{\lambda\lambda,\mu\mu}^{ss,s's'} = \sum_{ss'} \int \frac{|\varphi_{\lambda s}(\vec{r})|^2 |\varphi_{\mu s'}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

این پتانسیل باید روی حالتها اسپینی مختلف جمع زده شود.

$$\begin{aligned} \sum_{ss'} \int \frac{\varphi_{\lambda}(\vec{r}) \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) \varphi_{\mu}(\vec{r}') \varphi_{\mu}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \langle s|s \rangle \langle s'|s' \rangle d\vec{r} d\vec{r}' &= \quad (۲-۳۰) \\ = \sum_{s=1}^4 \int \frac{|\varphi_{\lambda}(\vec{r})|^2 |\varphi_{\mu}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' &= 4u_{\lambda\lambda,\mu\mu} \end{aligned}$$

واضح است که $\langle s|s \rangle = 1, \langle s'|s' \rangle = 1$ و همه اسپینهای \uparrow, \downarrow را شامل می شود. رابطه بالا بر این دلالت دارد که، همه الکترونها با اسپینهای \uparrow, \downarrow با هم برهمکنش دارند. پتانسیل تبادلی رابطه (۲-۱۴) نیز به شکل زیر نوشته می شود.

$$u_{\lambda\mu,\mu\lambda}^{ss'} = \sum_{ss'} \int \frac{\varphi_{\lambda s}^*(\vec{r}) \varphi_{\mu s'}(\vec{r}) \varphi_{\lambda s}(\vec{r}') \varphi_{\mu s'}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' =$$

$$\sum_{ss'} \int \frac{\varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}') \varphi_{\mu}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \langle s|s' \rangle \langle s'|s \rangle d\vec{r} d\vec{r}' = 2u_{\lambda\mu,\mu\lambda} \quad (۲-۳۱)$$

با این فرض که $\langle s|s' \rangle = \langle s'|s \rangle = \delta_{ss'}$ است و رابطه بالا هنگامی غیر صفر می شود که $s = s'$ شود. به

این معنا که اسپینها باید یا هر دو \uparrow باشند یا هر دو \downarrow یعنی الکترونهای با اسپین \uparrow با هم و الکترونهای

با اسپین ↓ هم با هم برهمکنش دارند. در نتیجه دو حالت داریم. مشاهده می کنیم که تعداد جملات پتانسیل کولنی دو برابر تبادلی است. انرژی کل سیستم در تقریب RHF طبق رابطه (۲۲-۲) معادل زیر است.

$$E^{RHF} = \sum_{s=1}^2 \sum_{\lambda} \langle \varphi_{\lambda s} | h | \varphi_{\lambda s} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{\frac{N}{2}} (4u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - 2u_{\lambda\mu, \mu\lambda})$$

$$E^{RHF} = 2 \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} h_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{\frac{N}{2}} (4u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - 2u_{\lambda\mu, \mu\lambda}) \quad (۳۲-۲)$$

جمله اول مجموع انرژیهای مختل نشده است و $\hat{\lambda}$ معرف تعداد ترازهاست که در تقریب RHF برابر نصف تعداد الکترونهاست. می خواهیم انرژی کل را بر حسب انرژی هر تراز g_{λ} بنویسیم. رابطه (۲۱-۲) در این تقریب به شکل زیر است.

$$g_{\lambda, s} = \langle \varphi_{\lambda} | h | \varphi_{\lambda} \rangle + \sum_{\mu=1}^{\frac{N}{2}} (2u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - u_{\lambda\mu, \mu\lambda}) \quad (۳۳-۲)$$

در رابطه (۳۱-۲) به خاطر وجود $\delta_{SS'}$ در پتانسیل تبادلی فقط اسپینهای یکسان با هم بر هم کنش دارند و از آنجایی که در رابطه بالا تنها روی μ ها جمع زده می شود، در جمع روی اسپین فقط به ازای یک اسپین مقدار داریم، یعنی پتانسیل تبادلی یک جمله دارد. برای پتانسیل کولنی نیز به خاطر \sum_{μ}

تنها $\sum_{s=1}^2$ داریم. در نتیجه دو جمله، یکی برای اسپین ↑ و یکی هم برای اسپین ↓ داریم. رابطه بالا بعد از

اینکه روی λ, s جمع زده می شود، به شکل زیر تبدیل می شود.

$$2 \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} g_{\lambda} = 2 \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} h_{\lambda} + 2 \sum_{\lambda, \mu=1}^{\frac{N}{2}} (2u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - u_{\lambda\mu, \mu\lambda})$$

$$E^{RHF} = 2 \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} g_{\lambda} - \sum_{\lambda, \mu=1}^{\frac{N}{2}} (2u_{\lambda\lambda, \mu\mu} - u_{\lambda\mu, \mu\lambda}) \quad (34-2)$$

در معادله بالا λ, μ اربیتالهای مولکولی هستند. اگر بخواهیم پایه های اتمی اختیار کنیم، باید انرژی کل را بر حسب پایه های اتمی بنویسیم. با استفاده از رابطه (۲-۳۳)، انرژی کل را به شکل زیر می نویسیم.

$$E^{RHF} = \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} g_{\lambda} + \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} h_{\lambda}$$

$$h_{\lambda} = \langle \varphi_{\lambda} | h | \varphi_{\lambda} \rangle = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p c_i^{\lambda*} c_j^{\lambda} \langle b_i | h | b_j \rangle$$

$$E^{RHF} = \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} g_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^p \rho_{ij} h_{ij} \quad (35-2)$$

معادله ویژه مقداری تقریب RHF نیز با استفاده از معادله (۲-۲۶) به دست می آید.

$$\sum_{j=1}^p [h_{ij} + \sum_{j_1, j_2=1}^p (2u_{ij, j_1 j_2} - u_{ij_1, j_2 j}) \sum_{\lambda} c_{j_1}^{\lambda} c_{j_2}^{\lambda*} - g_{i s_{ij}}] c_j^{\lambda} = 0 \quad (36-2)$$

اگر بخواهیم انرژی کل سیستم در تقریب RHF را بر حسب ماتریس چگالی بنویسیم، به صورت زیر عمل می کنیم. می دانیم ρ_{ii} احتمال حضور الکترونها روی اتم i است.

$$\rho_{ii} = 2 \sum_{\lambda=1}^{\frac{N}{2}} |c_i^{\lambda}|^2$$

ضریب ۲ به خاطر در نظر گرفتن اسپین است. با در نظر گرفتن رابطه (۲-۳۲) داریم.

$$E^{RHF} = 2 \sum_{\lambda} \langle \varphi_{\lambda} | h | \varphi_{\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} [4\varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}) \varphi_{\mu}^*(\vec{r}') \varphi_{\mu}(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') - 2\varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\mu}^*(\vec{r}') \varphi_{\lambda}(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}')]]$$

$$E^{RHF} = 2 \sum_{\lambda} \sum_{ij} c_i^{*\lambda} c_j^{\lambda} \langle b_i | h | b_j \rangle + \sum_{\lambda, \mu} \sum_{ijkl} [2 \left(\frac{2}{2} c_i^{*\lambda} c_j^{\lambda} \times \frac{2}{2} c_k^{*\mu} c_l^{\mu} \langle b_i | b_j \rangle \langle b_k | b_l \rangle V(\vec{r} - \vec{r}') \right) - \frac{2}{2} c_i^{*\lambda} c_l^{\mu} \times \frac{2}{2} c_k^{*\mu} c_j^{\lambda} \langle b_i | b_l \rangle \langle b_k | b_j \rangle V(\vec{r} - \vec{r}')] \quad (37-2)$$

$$E^{RHF} = \sum_{ij} \rho_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \rho_{ij} \rho_{kl} (u_{ij,kl} - \frac{1}{2} u_{il,kj}) \quad (37-2)$$

۲-۵-۲) تقریب هارتری - فوک محدود نشده UHF

در این تقریب حالت‌های اسپینی \uparrow, \downarrow هم تراز نیستند. به همین دلیل ممکن است تعداد این اسپینها مساوی نبوده در نتیجه مغناطش داشته باشیم و ماده فرو مغناطیس باشد. اما اگر تعداد اسپینها مساوی بود، مغناطش کل صفر است. برای بدست آوردن انرژی کل سیستم در تقریب UHF، ابتدا باید معادله هارتری - فوک را با در نظر گرفتن اسپین بنویسیم.

$$h\varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) + \sum_{\mu\sigma'} \int \frac{\varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) |\varphi_{\mu\sigma'}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \sum_{\mu\sigma'} \delta_{ss'} \int \frac{\varphi_{\mu\sigma'}(\vec{r}) \varphi_{\mu\sigma'}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}') d\vec{r}' = g_{\lambda\sigma} \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) \quad (38-2)$$

$\delta_{ss'}$ در پتانسیل تبدالی به خاطر وجود λ, μ است که هر کدام یک نوع اسپین دارند. تنها در صورتیکه $s = s'$ باشد این جمله غیر صفر است. در نتیجه هامیلتونی تنها به یک نوع اسپین بستگی دارد و رابطه ای بین اسپین \uparrow, \downarrow وجود ندارد. به این معنی که در ماتریس چگالی، اسپینها یا $\uparrow\uparrow$ هستند یا $\downarrow\downarrow$ و مولفه های $\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ صفر هستند.

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \rho_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$$

¹ Unrestricted Hartree Fock

می خواهیم انرژی کل سیستم را با استفاده از تقریب UHF بدست آوریم. باید از معادله (۲-۳۸) استفاده کرده و طرفین آنرا در $\varphi_{\lambda\sigma}^*(\vec{r})$ ضرب کنیم و روی $d\vec{r}$ انتگرال بگیریم.

$$\int \varphi_{\lambda\sigma}^*(\vec{r}) h \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{\mu\sigma'} \iint \frac{|\varphi_{\mu\sigma'}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\lambda\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' - \sum_{\mu\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\varphi_{\mu\sigma'}^*(\vec{r}') \varphi_{\lambda\sigma'}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \varphi_{\lambda\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{\mu\sigma'}(\vec{r}) d\vec{r} = g_{\lambda\sigma} \int \varphi_{\lambda\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (۲-۳۹)$$

$\varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r})$ متشکل از دو قسمت فضایی و اسپینی است. چون انتگرال وابسته به اسپین نیست، قسمت اسپینی بیرون می آید.

$$\int \varphi_{\lambda\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) | \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) \rangle = \langle \chi(\sigma') | \chi(\sigma) \rangle \langle \varphi_{\lambda}(\vec{r}) | \varphi_{\lambda}(\vec{r}) \rangle$$

$$\delta_{\sigma\sigma'} h_{\lambda} + \sum_{\mu\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \iint \frac{|\varphi_{\mu\sigma'}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' |\varphi_{\lambda}(\vec{r})|^2 d\vec{r} - \sum_{\mu\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma'\sigma'} \iint \frac{\varphi_{\mu\sigma'}^*(\vec{r}') \varphi_{\lambda\sigma'}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\lambda}(\vec{r}) d\vec{r} = g_{\lambda\sigma} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (۲-۴۰)$$

می بینیم که هامیلتونی هارتزی - فوک بخاطر وجود $\delta_{\sigma\sigma'}$ باید روی پایه های اسپینی قطری باشد یعنی باید $\sigma = \sigma'$ باشد و عناصر غیرقطری صفراند. اگر در رابطه (۲-۳۹) قرار دهیم، با در نظر گرفتن رابطه $\varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) = \sum_i c_i^{\lambda\sigma} |b_i\rangle$ خواهیم داشت.

$$\sum_{ij} c_i^{*\lambda\sigma} c_j^{\lambda\sigma} h_{ij} + \sum_{ijkl} \sum_{\sigma'} \sum_{\mu} c_i^{\lambda\sigma} c_j^{\lambda\sigma} c_k^{*\mu\sigma'} c_l^{\mu\sigma'} u_{ij,kl} - \sum_{\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{\mu} \sum_{ijkl} c_i^{*\lambda\sigma} c_k^{*\mu\sigma'} c_l^{\mu\sigma'} c_j^{\lambda\sigma} u_{il,kj} = g_{\lambda\sigma} \sum_{ij} c_i^{*\lambda\sigma} c_j^{\lambda\sigma} \delta_{ij} = g_{\lambda\sigma} \sum_i |c_i^{\lambda\sigma}|^2 \quad (۲-۴۱)$$

با فرض اینکه روابط زیر برقرارند.

$$\rho_{ij}^\sigma = \sum_{\lambda} c_i^{*\lambda\sigma} c_j^{\lambda\sigma}, \quad \rho_{ij} = \sum_{\mu\sigma} C_i^{*\mu\sigma} C_j^{\mu\sigma} \quad (42-2)$$

$$\rho_{ij} = \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} = \rho_{ij}^{\uparrow} + \rho_{ij}^{\downarrow}$$

طرفین رابطه (۴۱-۲) را روی \mathcal{L} و σ جمع می‌زنیم.

$$\sum_{ij} \rho_{ij} h_{ij} + \sum_{ijkl} \rho_{ij} \rho_{kl} u_{ij,kl} - \sum_{ij} (\rho_{ij}^{\uparrow} \rho_{kl}^{\uparrow} + \rho_{ij}^{\downarrow} \rho_{kl}^{\downarrow}) u_{il,kj} = \sum_{\lambda,\sigma} g_{\lambda\sigma} \quad (43-2)$$

فرض می‌کنیم که $\Phi_{\lambda\sigma}$ و $\Phi_{\lambda\sigma}^*$ بر هم عمودند.

$$\int |\Phi_{\lambda\sigma}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$$

از طرفی بدست می‌آوریم:

$$\rho_{kl} \rho_{ij} = (\rho_{kl}^{\uparrow} + \rho_{kl}^{\downarrow})(\rho_{ij}^{\uparrow} + \rho_{ij}^{\downarrow}) = \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} + \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\bar{\sigma}} \quad (44-2)$$

با استفاده از رابطه (۲۴-۲) انرژی کل به صورت زیر می‌شود.

$$E^{U.H.F} = \sum_{\lambda,\sigma} g_{\lambda\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left[\rho_{ij} \rho_{kl} u_{ij,kl} - \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} u_{il,jk} \right]$$

با توجه به رابطه (۲۱-۲)، معادله بالا به رابطه زیر تبدیل می‌شود.

$$\Rightarrow E^{U.H.F} = \sum_{ij} \rho_{ij} h_{ij} + \sum_{ijkl} [\rho_{ij} \rho_{kl} u_{ij,kl} - \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} u_{il,jk}] -$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left[\rho_{ij} \rho_{kl} u_{ij,kl} - \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} u_{il,jk} \right]$$

$$\Rightarrow E^{U.H.F} = \sum_{ij} \rho_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} [\rho_{ij} \rho_{kl} u_{ij,kl} - \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} u_{il,jk}] \quad (45-2)$$

برای ماتریسهای مغناطش $M_{ij} M_{kl}$ نیز روابط زیر برقرار است.

$$M_{ij} M_{kl} = (\rho_{ij}^{\uparrow} - \rho_{ij}^{\downarrow})(\rho_{kl}^{\uparrow} - \rho_{kl}^{\downarrow}) = \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} - \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\bar{\sigma}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} M_{ij} M_{kl} = \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} - \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\bar{\sigma}} \\ \rho_{ij} \rho_{kl} = \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} + \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\bar{\sigma}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}(M_{ij}M_{kl} + \rho_{ij}\rho_{kl}) = \sum_{\sigma} \rho_{ij}^{\sigma} \rho_{kl}^{\sigma} \quad (46-2)$$

با استفاده از رابطه (46-2) در رابطه (45-2)، خواهیم داشت.

$$E^{U.H.F} = \sum_{ij} \rho_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \rho_{ij} \rho_{kl} u_{ij,kl} - \frac{1}{4} \sum_{ij,kl} M_{ij} M_{kl} u_{il,kj} - \frac{1}{4} \sum_{ij,kl} \rho_{ij} \rho_{kl} u_{il,kj}$$

و در نهایت انرژی کل حالت پایه سیستم به دست می آید.

$$E^{U.H.F} = \sum_{ij} \rho_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left[\rho_{ij} \rho_{kl} (u_{ij,kl} - \frac{1}{2} u_{il,jk}) - \frac{1}{4} M_{ij} M_{kl} u_{il,kj} \right] \quad (47-2)$$

حال می خواهیم معادله ویژه مقدراری تقریب UHF را به دست آوریم. با در نظر گرفتن اینکه

$$\psi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) = \varphi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) \chi_{\lambda}(\sigma) = \sum_i c_i^{\lambda\sigma} |b_i\rangle \chi_{\lambda}(\sigma)$$

$$\sum_i c_i^{\lambda\sigma} \langle b_j | h | b_i \rangle + \sum_{\mu\sigma'} \int \sum_{j_1 j_2} c_i^{\lambda\sigma} c_{j_1}^{\mu\sigma'} c_{j_2}^{*\mu\sigma'} \langle b_{j_2} | b_{j_1} \rangle \langle b_j | V(\vec{r} - \vec{r}') | b_i \rangle d\vec{r}' -$$

$$\sum_{\mu\sigma'} \delta_{\mu\sigma'} \sum_{j_1 j_2} \int c_{j_1}^{\mu\sigma'} c_{j_2}^{*\mu\sigma'} c_i^{\lambda\sigma} \langle b_{j_2} | b_{j_1} \rangle \frac{\langle b_j | b_{j_1} \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \sum_i c_i^{\lambda\sigma} g_{\lambda\sigma} \langle b_j | b_i \rangle = 0$$

$$\sum_i c_i^{\lambda\sigma} \left\{ h_{ij} + \sum_{j_1 j_2} \left(\sum_{\mu\sigma'} u_{j_1 j_2, j_1} c_{j_1}^{\mu\sigma'} c_{j_2}^{*\mu\sigma'} - \sum_{\mu} c_{j_1}^{\mu\sigma} c_{j_2}^{*\mu\sigma} u_{j_2, j_1} \right) - g_{\lambda\sigma} M_{ij} \right\} = 0$$

با استفاده از رابطه (42-2) رابطه بالا به صورت زیر نوشته می شود.

$$\Rightarrow \sum_i c_i^{\lambda\sigma} \left\{ h_{ij} + \sum_{j_1 j_2} (\rho_{j_1 j_2} u_{j_1 j_2, j_1} - \rho_{j_1 j_2}^{\sigma} u_{j_2, j_1}) - g_{\lambda\sigma} M_{ij} \right\} = 0$$

$$M_{ij} \text{ و با توجه به اینکه } \rho_{ij}^{\sigma} = \frac{1}{2} \left[\overbrace{\rho_{ij}^{\sigma} + \rho_{ij}^{\sigma}}^{\rho_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \left[\overbrace{\rho_{ij}^{\sigma} - \rho_{ij}^{\sigma}}^{M_{ij}} \right]$$

ماتریس مغناطش است، معادله ویژه مقدراری تقریب UHF به صورت زیر به دست می آید.

$$\sum_i c_i^{\lambda\sigma} \left\{ h_{ij} + \sum_{j_1 j_2} \left(\rho_{j_1 j_2} u_{j_1 j_2, j_1} - \frac{1}{2} (\rho_{j_1 j_2} + M_{ij}) u_{j_2, j_1} \right) - g_{\lambda\sigma} S_{ij} \right\} = 0$$

$$\sum_{i=1}^P c_i^{\lambda\sigma} \left\{ h_{ij} + \sum_{j_1 j_2=1}^P \rho_{j_1 j_2} \left(u_{j_1 j_2, ij} - \frac{u_{ij_2, j j_1}}{2} \right) - \frac{1}{2} M_{ij} u_{ij_2, j j_1} - g_{\lambda\sigma} s_{ij} \right\} = 0 \quad (48-2)$$

رابطه بالا معادله ویژه مقداری تقریب UHF است که در آن تعداد پایه های سیستم مورد نظر است.

فصل سوم

کاربرد تقریب هارتری - فوک در محاسبات مدلی

در این فصل با بررسی چند مدل ساده با استفاده از تقریب هارتری - فوک به جنبه های کاربردی این تقریب در گاز الکترون آزاد و مولکولها می پردازیم. در ابتدا نشان می دهیم که این تقریب در مورد گاز الکترون آزاد جوابهای نادرستی را در روی سطح فرمی می دهد. از آنجایی که گاز الکترون آزاد اساس اکثر مدلهایی است که در مورد فلزات بیان می شود، این تقریب برای فلزات عمدتاً جوابهای خوبی نمی دهد. در مدلهای مربوط به هیدروژن، هدف بیشتر درک بهتر معادلات خودسازگار هارتری - فوک می باشد. اما در کنار آن می توان به بررسی اثرات مختلف برهم کنش کولنی در تقابل با جمله جهش و انرژی اتمی هر جایگاه پرداخت.

۳-۱) مدل گاز الکترون آزاد سه بعدی در تقریب هارتری - فوک [۱]

گاز الکترون آزاد که دارای پایه هایی به صورت $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\lambda \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}$ هستند و هامیلتونی ای که فقط شامل

جمله انرژی جنبشی $h = \frac{p^2}{2m}$ می باشد، را در تقریب هارتری - فوک بررسی خواهیم کرد. برای یافتن

انرژی حالت پایه سیستم به صورت زیر عمل می کنیم. با استفاده از رابطه (۲-۲۱) انرژی تراز l ام را به صورت زیر می نویسیم.

$$g_l = \langle \varphi_l(\vec{r}) | h | \varphi_l(\vec{r}) \rangle + \sum_{\lambda} \frac{1}{\Omega^2} \int e^{-i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{l} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{l} \cdot \vec{r}} V(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \\ - \sum_{\lambda} \frac{1}{\Omega^2} \int V(\vec{r} - \vec{r}') e^{-i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{l} \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{l} \cdot \vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1-3)$$

با تغییر مختصات، به مختصات مرکز جرم

$$\begin{cases} \vec{r} - \vec{r}' = \vec{r}_0 \\ \vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}') \end{cases} \\ d\vec{r} d\vec{r}' \rightarrow d\vec{r}_0 d\vec{R}$$

و با استفاده از تبدیل فوریه زیر

$$\hat{V}(q) = \frac{1}{\Omega} \int e^{iq \cdot x} v(x) dx \quad (2-3)$$

رابطه (۱-۳) به صورت زیر نوشته می شود.

$$g_l = \varepsilon_l^0 + \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\lambda} \int v(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 \int d\vec{R} - \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\lambda} \int e^{i(\lambda-l) \cdot \vec{r}_0} v(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 \int d\vec{R} \\ g_l = \varepsilon_l^0 + \sum_{\lambda} [\hat{v}(q=0) - \hat{v}(\lambda-l)] \quad (3-3)$$

انتگرال پتانسیل تبدیلی به شکل زیر محاسبه می شود.

$$\frac{1}{\Omega} \int v(\vec{r}_0) e^{i(\lambda-l) \cdot \vec{r}_0} d\vec{r}_0 = \frac{1}{\Omega} e^2 \int \frac{e^{i(\lambda-l) \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0|} d\vec{r}_0$$

این انتگرال را باید در مختصات کروی در سه بعد حل کنیم.

$$d\vec{r}_0 = dv = r^2 \sin \theta d\theta d\phi d\vec{r} = -2\pi r^2 d(\cos \theta) dr$$

$$\frac{1}{\Omega} \int v(\vec{r}_0) e^{i(\lambda-l) \cdot \vec{r}_0} d\vec{r}_0 = \frac{1}{\Omega} e^2 \int \frac{e^{i(\lambda-l) \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi e^2}{\Omega(\lambda-l)^2}$$

در نتیجه رابطه (۳-۳) به شکل زیر تبدیل می شود.

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l^0 + N\hat{v}(q=0) - \frac{1}{\Omega} \sum_{\lambda < \lambda_f} \frac{4\pi e^2}{(\lambda - l)^2} \quad (4-3)$$

جمله دوم معرف خود انرژی مربوط به یک توزیع الکترونی یکنواخت است که زمینه مثبت را خنثی می‌کند و بیانگر برهمکنش هر الکترون با خودش است که اشاره کردیم که در تقریب H.F الکترون نمی‌تواند با خودش برهمکنش داشته باشد. بنابراین از این جمله صرفنظر می‌کنیم. برای تبدیل \sum به انتگرال برای تابعی از k رابطه زیر را داریم.

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_k f(k) = \int \frac{d^3k F(k)}{(2\pi)^3}$$

$$\sum_{\lambda < \lambda_f} \frac{1}{(\lambda - l)^2} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\lambda}{(\lambda - l)^2}$$

$$\varepsilon_l = \frac{P^2}{2m} - \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\lambda < \lambda_f} \frac{d^3\lambda}{(\lambda - l)^2}$$

بعد از حل انتگرال، رابطه بالا به شکل زیر نوشته می‌شود.

$$\varepsilon_l = 2 \sum_{\lambda < \lambda_f} \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m} - \frac{e^2 \lambda_f}{\pi} \left[1 + \frac{\lambda_f^2 - l^2}{2l\lambda_f} \text{Ln} \left[\frac{\lambda_f + l}{\lambda_f - l} \right] \right] \quad (5-3)$$

جمله اول انرژی جنبشی هر الکترون در تراز l ام است که معادل مجموع انرژی جنبشی الکترونها در همه ترازها تا تراز فرمی می‌باشد و عدد ۲ به دلیل این است که الکترون با دو اسپین \uparrow, \downarrow هر تراز را اشغال می‌کند. جمله بعد نیز انرژی ناشی از برهمکنش تبادلی الکترونها با هم تا تراز فرمی است. چگالی حالات انرژی الکترونها نیز از رابطه زیر تعیین می‌شود.

$$\text{DOS}(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{ds_\varepsilon}{|\vec{\nabla}_l \varepsilon|} \quad (6-3)$$

که در آن ds_ε المان سطح انرژی ثابت است و $\vec{\nabla}_l \varepsilon$ مشتق انرژی نسبت به l است.

$$\vec{\nabla}_l \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial l} \Big|_{l=\lambda_f} = \infty \quad (7-3)$$

پس $\vec{\nabla}_l \varepsilon \rightarrow \infty$ در نتیجه $\text{DOS}(\varepsilon) \rightarrow 0$. این بدین معناست که در نزدیکی سطح فرمی $\text{DOS}(\varepsilon)$ صفر می‌شود که این خلاف واقعیت است چون در گاز الکترون آزاد سه پس بعدی $\text{DOS}(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ است. یعنی

در نزدیکی سطح فرمی یک گاف انرژی داریم که این در مورد رساناها صدق نمی‌کند. پس مدل هارتری-فوک در این مورد با واقعیت تطابق ندارد. از این رو تقریب هارتری-فوک در مورد فلزات مشکل دارد و در مورد نیمه رساناها و عایقها، گاف انرژی را بیشتر از حد واقعی پیش بینی می‌کند. این تقریب تنها برای اتمها و مولکولهای ساده به خوبی جواب می‌دهد. این تکنیکی در $\lambda = \lambda_f$ بسط زامرفلد را نامعتبر می‌کند، چون از بسط زامرفلد نتیجه می‌شود که باید $C_V = \infty$ باشد، در صورتیکه در اینجا $C_V \propto \frac{T}{\ln T}$ می‌شود. از آنجایی که تبدیل فوریه $\frac{e^2}{|\vec{r}|}$ می‌شود $\frac{4\pi e^2}{\lambda^2}$ ، در $\lambda = 0$ واگرایی داریم. اما اگر بجای پتانسیل کولنی $\frac{e^2}{|\vec{r}|}$ داشته باشیم $e^2 \frac{e^{-\lambda_0 \cdot \vec{r}}}{|\vec{r}|}$ ، تبدیل فوریه اش $\frac{4\pi e^2}{\lambda^2 + \lambda_0^2}$ می‌شود و دیگر در $\lambda = 0$ واگرا و بینهایت نمی‌شود. این پتانسیل نشان دهنده پدیده استتار است. یعنی اگر یک پتانسیل خارجی (مثلا یک الکترون یا یک بار مثبت) وارد گاز الکترونی کنیم، تعدادی از الکترونها، اطراف آنرا می‌گیرند و الکترونهای دیگری که خارج از این طول استتار هستند، به جای اینکه پتانسیل خارجی را به صورت $\frac{1}{|\vec{r}|}$ ببینند، به شکل $\frac{e^{-\lambda_0 \cdot \vec{r}}}{|\vec{r}|}$ خواهند دید. از آنجا که در تقریب هارتری-فوک اثر استتار را در نظر نگرفته بودیم، اشکالات مذکور ایجاد شده بود و اگر در پتانسیل کولنی یک λ_0 به مخرج اضافه کنیم، مشکلات حل خواهند شد.

می‌دانیم که انرژی جنبشی بر حسب انرژی فرمی به صورت زیر است [۱].

$$2 \sum_{\lambda < \lambda_f} \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m} = N \frac{3}{5} \varepsilon_f$$

در نتیجه رابطه (۳-۵) به شکل زیر تبدیل می‌شود.

$$E = N \left[\frac{3}{5} \varepsilon_f - \frac{3}{4} \frac{e^2 \lambda_f}{\pi} \right] \quad (۸-۳)$$

به طور قراردادی می‌توان این نتیجه را برحسب ثابت ریذبرگ $R_y = 13.6\text{eV}$ و پارامتر $\frac{r_s}{a_0}$ بنویسیم که شعاع کره فرضی است که برای هر الکترون آزاد در نظر گرفتیم و a شعاع بوهر، اولین مدار است که الکترون در آن حرکت می‌کند.

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (\lambda_r a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (\lambda_r a_0) \right] = \left[\frac{2.21}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2} - \frac{0.916}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} \right] R_y \quad (9-3)$$

از آنجایی که $\frac{r_s}{a_0}$ برای فلزات در حدود ۲ تا ۶ است جمله دوم در معادله بالا از نظر بزرگی با جمله اول

کاملاً قابل مقایسه است. اگر چه در جمله اول، $\frac{r_s}{a_0}$ در مخرج از توان ۲ است، ولی صورتش بزرگ است.

در جمله دوم که $\frac{r_s}{a_0}$ از توان ۱ است، صورتش نیز کوچکتر است. بنابراین این دو جمله با هم قابل قیاسند.

در نتیجه نمی‌توان از تقریب برهمکنش تبادلی الکترون - الکترون در تخمین انرژی الکترون در گاز الکترون آزاد صرف‌نظر کرد. نکته جالب این است که اگر چگالی را در گاز الکترونی زیاد کنیم، به جای اینکه برهمکنش تبادلی الکترون - الکترون اهمیت بیشتری داشته باشد، در نظر گرفته نمی‌شود. چون در رابطه قبل اگر جمله دوم را بر جمله اول تقسیم کنیم،

$$\frac{0.916 / \left(\frac{r_s}{a_0}\right)}{2.21 / \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2} = \frac{r_s}{a_0} \quad (10-3)$$

و با توجه به رابطه زیر (۳-۱۱)، r_s با چگالی n رابطه عکس دارد. پس هر چه چگالی زیاد شود، r_s کوچکتر می‌شود. بنابراین تاثیر جمله دوم یعنی پتانسیل بر همکنشی تبادلی قابل صرف‌نظر کردن است.

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (11-3)$$

تقریب بعدی این است که، متوسط تغییر انرژی یک الکترون از $\frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m}$ به خاطر جمله پتانسیل تبدالی است

و می توان E/N انرژی بر ذره را بصورت زیر نوشت.

$$\frac{E}{N} = \langle \mathcal{E}^{exch} \rangle = -\frac{3 e^2 \lambda_f}{4 \pi} = \frac{-0.916}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right) R_y}$$

این بدین معناست که بطور تقریبی همه الکترونها، به یک الکترون در یک تراز مشخص انرژی میانگینی معادل انرژی بالا را وارد می کنند. البته این یک تقریب است. چون واضح است که بخاطر برهمکنش الکترونها نمی توان انرژی دقیقی را که هر الکترون به الکترون دیگر وارد می کند بدست آورد. این انرژی مانند قضیه میدان متوسط است که اسلیتر را به این سمت هدایت کرد که در سیستمهای غیریکنواخت، در حالت خاص برای پتانسیل تناوبی شبکه، می توان به جای جمله پتانسیل تبدالی در معادله (۱-۲۴) دو برابر انرژی $\langle \mathcal{E}^{exch} \rangle$ ، به خاطر اسپینهای \uparrow, \downarrow ، جایگزین کرد. او معادله ای را پیشنهاد کرد که اثر جمله پتانسیل تبدالی، بصورت یک جمله هارتیری $u^{el}(\vec{r})$ به $\langle \mathcal{E}^{exch} \rangle$ اضافه می شد که در آن r_s با استفاده از رابطه (۳-۱۱) بر حسب n چگالی نوشته می شود.

$$\langle \mathcal{E}^{exch} \rangle = \frac{-0.916}{(3)^{\frac{1}{3}}} R_y (4\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) = -2.95 a_0^3 n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) R_y$$

این روش در محاسبات ساختار نواری مفید است. در اینجا اشکالاتی نیز وجود دارد. این تقریب در چگالیهای بالا درست جواب نمی دهد.

(۳-۲) مدل مولکول سه اتمی هیدروژن با دو الکترون با استفاده از تقریب RHF

با استفاده از تقریب R.H.F ویژه مقادیر انرژی و ویژه حالات یک مولکول سه اتمی هیدروژن H_3^+ با دو الکترون را با معلوم بودن پارامترهای مسئله V و J و t و U تعیین می کنیم. لذا انرژی و چگالی بار حالت پایه نیز در پی آن بدست می آیند. تابع موج هارتیری - فوک بر حسب توابع پایه تک ذره ای بسط داده می شوند.

$$|\psi_\lambda\rangle = \sum_{i=1}^p C_i^\lambda |\varphi_i\rangle$$

معادلات ویژه مقدراری هارتری - فوک در تقریب R.H.F را به صورت زیر می نویسیم.

$$\sum_{j=1}^p \left\{ h_{ij} + \sum_{j_1, j_2=1}^p (U_{ij, j_1 j_2} - \frac{1}{2} U_{j_1, j_2}) (2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} C_{j_2}^{*\lambda} C_{j_1}^\lambda) - g_{ij} s_{ij} \right\} C_j^i = 0 \quad (12-3)$$

که در آن N تعداد الکترونها (که ۲ تاست) و P تعداد پایه های استفاده شده در اینجا ۳ می باشد. ماتریس هامیلتونی هارتری - فوک ۳*۳ می باشد. فرم معادله ویژه مقدراری هارتری - فوک را به صورت $\sum_j (H_{H.F}) C_j^L = \sum_j g_{L S_{ij}} C_j^L$ می توان نشان داد. این معادلات در پایه های مناسب به شکل ماتریس می شوند. در این صورت مسئله به حل یک سری ماتریسها و یافتن ضرایب بسط محدود می شود. ماتریس چگالی را می توان به شکل زیر تعریف نمود.

$$D_{i_1 j_2} = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} C_{j_2}^{*\lambda} C_{i_1}^\lambda \quad (13-3)$$

بدون اینکه عمومیت مسئله کم شود، برای سادگی انرژیهای اتمی روی جایگاههای اتمی را مساوی صفر در نظر گرفته و تمامی جملات جهش بدلیل تقارن مولکول با هم برابرند.

$$h_{11} = h_{22} = h_{33} = \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$$

$$h_{12} = h_{13} = h_{23} = \dots = h_{32} = h_{31} = t_{12} = t_{23} = \dots = t$$

انتگرالهای کولنی نیز با پارامترهای U (جمله برهم کنش کولنی الکترونها روی یک جایگاه-جمله هبارد) و V (جمله برهم کنش کولنی الکترونها در جایگاههای همسایه) و J (جمله برهم کنش تبدالی الکترونها) مشخص شده اند.

$$U_{11,11} = U_{22,22} = U_{33,33} = U_1 = U_2 = U_3 = U$$

$$U_{11,22} = U_{11,33} = U_{22,33} = V_{12} = V_{13} = V_{23} = V$$

$$U_{11,12} = U_{22,32} = U_{33,13} = \dots = 0$$

مقادیری از انتگرالهای کولنی که صفر گذارده شده اند، از همپوشانی اندک توابع موج مربوطه حکایت دارد. با مفروضات فوق اینک ماتریس هامیلتونی هارتری - فوک را می نویسیم.

$$\begin{pmatrix} U|c_1|^2 + (2V - J)(|c_2|^2 + |c_3|^2) & t + (3J - V)c_1^*c_2 & t + (3J - V)c_1^*c_3 \\ t + (3J - V)c_1^*c_2 & U|c_2|^2 + (2V - J)(|c_1|^2 + |c_3|^2) & t + (3J - v)c_2^*c_3 \\ t + (3J - V)c_1^*c_3 & t + (3J - V)c_2^*c_3 & U|c_3|^2 + (2V - J)(|c_1|^2 + |c_2|^2) \end{pmatrix}$$

چون c ها را حقیقی فرض می کنیم $C_1^*C_2 = C_2^*C_1$. از آنجایی که سه جایگاه اتمها، چه از نظر انرژیهای اتمی و نیز دیگر پارامترها، دارای تقارن می باشند، می توان قبل از حل خود سازگار حدسی روی ضرایب بسط زد. در واقع این تقارن ملزم می دارد که احتمال حضور الکترون روی هر سه جایگاه اتمی به صورت یکسانی $c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ باشد. لذا تابع موج حالت پایه این سیستم هم برابر است با:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle + |\varphi_3\rangle)$$

البته برنامه کامپیوتری این مسئله نیز نوشته شده است که برنامه کامپیوتری و نتایج آن در ضمیمه ۳ ذکر شده اند. گرچه که پس از فرایند خودسازگاری، نتیجه برنامه حدس فوق را تایید می کند. با این حدس به سادگی ویژه مقادیر هامیلتونی هارتری - فوک (g_{L_s}) بدست می آیند. انرژی کل را بر حسب ضرایب بسط می توان پس از کمی محاسبه به شکل زیر بدست آورد.

$$E^{R.H.F} = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} g_{\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{N/2} \sum_{i, j, k, l=1}^3 C_i^{*\lambda} C_j^{\lambda} C_l^{\mu} C_k^{*\mu} (4U_{ij,kl} - 2U_{il,kj})$$

با جایگذاری مقادیر بدست آمده، انرژی کل هارتری - فوک بر حسب پارامترهای موجود در مسئله به شکل زیر استخراج می شود.

$$E^{R.H.F} = 2g_1 - \frac{1}{3}[u + 2(2J + v)]$$

چگالی الکترونی نیز می تواند به عنوان نتیجه محاسبه شود.

$$\rho(r) = \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}(r)|^2 = \sum_{\lambda} \sum_{ij} C_i^{*\lambda} C_j^{\lambda} \varphi_i(r) \varphi_j^*(r)$$

و نهایتاً عناصر قطری ماتریس چگالی، چگالی روی اتم i ام را نشان می دهد.

$$D_{ii} = 2 \sum_{\lambda} C_i^{\lambda} C_j^{*\lambda} \quad \therefore D_{ii} = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} |C_i^{\lambda}|^2$$

ضریب ۲ بواسطه اسپین گذارده شده است. از آنجایی که $N=2$ ، لذا در جمع فوق تنها یک جمله $D_{ii} = 2|C_i|^2$ دخیل است. بنابراین $D_{ii} = \frac{2}{3} \rightarrow C_i = \frac{1}{3}$ ، احتمال حضور الکترون روی هر اتم مساوی $\frac{2}{3}$ می باشد. تعداد الکترونها مساوی تعداد اتمها در احتمال حضور هر الکترون روی آن اتم ($3 \times \frac{2}{3} = 2$) می باشد.

۳-۳) بررسی یک سیستم دو حالتی با استفاده از مدل هبارد

هدف از بررسی این سیستم، درک تاثیر پارامترهای گوناگون موجود در مسئله از جمله برهم کنش هبارد، در پدیده انتقال بار بین این دو حالت می باشد. در صورتیکه در معادله هارتری - فوک (۳-۱۲)، تنها جمله کولنی ای غیرصفر باشد که در آن بر هم کنش الکترونها با یکدیگر فقط روی یک جایگاه صورت گیرد، مسئله به مدل هبارد تعبیر می شود.

$$U_{ij,kl} = \begin{cases} U \neq 0 & \therefore i = j = k = l \\ = 0 & \therefore \text{otherwise} \end{cases}$$

بنابراین رابطه (۳-۱۲) با استفاده از تعریف ماتریس چگالی (۳-۱۳) به رابطه زیر کاهش می یابد.

$$\sum_{j=1}^p \left\{ h_{ij} + \delta_{ij} \frac{1}{2} U_{ii,ii} D_{ii} - g_L \delta_{ij} \right\} C_j^L = 0$$

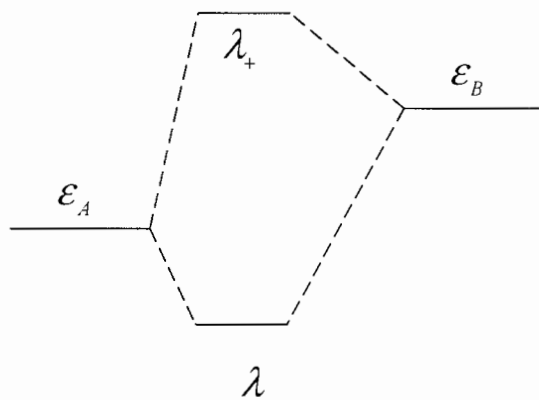
جهت سادگی، یک سیستم دو حالتی را در نظر می گیریم. این سیستم می تواند، مولکول هیدروژن اتمی باشد. فرض کرده ایم ماتریس همپوشانی ماتریسی یکه باشد. از آنجا که عناصر قطری ماتریس چگالی، چگالی بار روی جایگاه را نشان می دهند، جمله $U \delta n$ به عناصر قطری هامیلتونی مختل نشده اضافه می شود. $\delta n = n - n_0$ میزان چگالی بار اضافه شده نسبت به بار اولیه روی جایگاه اتمی می باشد.

ویژه مقدار و ویژه تابع حالت پایه سیستم، چگالی بار روی هر جایگاه بعد از تشکیل این سیستم دو حالتی و نهایتاً حد پیوند کووالانسی و یونی را مشخص می کنیم. هامیلتونی سیستم به صورت ساده زیر است.

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 + U(n_1 - n_0) & t \\ t & \epsilon_2 + U(n_2 - n_0) \end{pmatrix} \quad (3-14)$$

که در آن t جمله جهش و \mathcal{E}_i ها انرژی های اتمی و n_0 چگالی بار اولیه روی جایگاههای اتمی می باشند. گرچه معادله (۳-۱۴) می بایستی به صورت خودسازگار حل شود، اما تحلیل عام سیستم دو حالتی که فرایند یک مرحله را بررسی می کند، به پیش بینی نتایج کمک خواهد کرد. سیستم دو حالتی بواسطه سادگی اش، قابلیت بررسی تحلیلی دارد. اینک ویژه مقادیر و ویژه توابع هامیلتونی عام سیستم دو حالتی زیر را می توان به صورت تحلیلی بدست آورد.

$$H = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_A & t \\ t & \mathcal{E}_B \end{pmatrix}$$



شکل ۳-۱: ترازه های انرژی یک مولکول در اثر اتصال دو اتم به یکدیگر

ویژه مقادیر و ویژه توابع آن با اندکی محاسبه به صورت زیر استخراج می شوند.

$$\lambda_{\pm} = \frac{(\mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B) \pm \sqrt{(\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B)^2 + (2t)^2}}{2}$$

$$C_1 = \frac{t}{\sqrt{t^2 + (\lambda - \mathcal{E}_A)^2}} ; C_2 = \frac{\lambda - \mathcal{E}_A}{\sqrt{t^2 + (\lambda - \mathcal{E}_A)^2}}$$

این روابط در دو حد پیوند یونی و کووالانسی می توانند بررسی شوند. هرگاه $\frac{t}{\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B} \ll 1$ آنگاه در حد

پیوند یونی قرار می گیریم. در این حالت ویژه مقادیر انرژی و ویژه توابع پس از بسط اختلالی به شکل زیر ساده می شوند.

$$\lambda_{\pm} = \mathcal{E}_{A/B} \pm \frac{t^2}{\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B} ; \quad \psi^+ \propto \frac{\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B}{t} \varphi_1 + \varphi_2 \quad (۳-۱۵)$$

در تابع موج بالا، وزن φ_1 خیلی بیشتر از φ_2 است و این بدین معنی است که سیستم یونیزه است و احتمال حضور الکترون روی یکی از اتمها بیشتر از دیگریست. بنابراین این پیوند را پیوند یونی گویند. در حالیکه هرگاه که $\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{t} \ll 1$ ، در حد پیوند کوالانسی بوده و ویژه مقادیر و ویژه توابع آن به صورت زیر محاسبه می شوند.

$$\lambda_{\pm} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \pm t \quad ; \quad \psi^+ \propto \frac{1}{\frac{\Delta}{2t} + 1} \varphi_1 + \varphi_2 \approx \varphi_1 + \varphi_2 \quad (16-3)$$

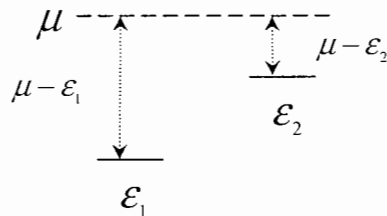
پس در پیوند کوالانسی دو تابع موج سهم یکسانی دارند و احتمال حضور الکترونها روی هر دو حالت یکسان می باشد.

حال هامیلتونی هبارد معادله (۱۴-۳) را در نظر می گیریم. از آنجا که این هامیلتونی خود تابعی از چگالیهای $n_1 = |c_1|^2$ ، $n_2 = |c_2|^2$ و در نتیجه ویژه توابع خود هامیلتونی می باشد، لذا بایستی مساله بصورت خودسازگار حل شود. بنابراین برای حل عددی مساله در ابتدا با چگالیهای حدسی ورودی n_1 ، n_2 فرایند خودسازگاری شروع می شود. در این مساله، تاثیر پارامترهای گوناگون از جمله انرژیهای اتمی، پتانسیل هبارد و انرژی جهش را روی پدیده انتقال بار بین دو حالت بررسی خواهیم نمود. برنامه کامپیوتری این مساله در ضمیمه ج آورده شده است. ابتدا در غیاب پتانسیل کولنی هبارد ($U=0$)، روابط استخراج شده فوق را بطور عددی مورد محک قرار می دهیم. در این حالت کافیسیت هامیلتونی را تنها یکبار قطری نموده و ویژه مقادیر و ویژه توابع را استخراج می کنیم. پارامترهای ثابت در کل حل این مساله، انرژی جهش ($t=-1$) و چگالی اولیه بار الکترونی روی اتمها ($n_1=0,5$) می باشند. گرچه در این حالت که جمله هبارد صفر است، چگالی اولیه بار الکترونی روی اتمها تاثیری در حل مساله ندارد.

جدول (۱-۳) انواع پیوندها در انرژیهای گوناگون جایگاههای اتمی بدون برهم کنش

ε_1	ε_2	n_1	n_2	λ_-	λ_+	نوع پیوند
۰	۰	۰,۵	۰,۵	-۱	۱	کاملاً کوالانسی
۰	۱	۰,۷۲	۰,۲۸	-۰,۶	۱,۶	کوالانسی-یونی
۰	۵	۰,۹۶	۰,۰۴	-۰,۱۹	۵,۱۹	کاملاً یونی

همانطور که در جدول فوق ملاحظه می شود، روی اتمهای با انرژی اتمی پایین تر بار بیشتری قرار می گیرد. این بدان دلیل است که فاصله این انرژیهای اتمی با تراز پتانسیل شیمیایی (μ) زیادتر می باشد.



شکل ۲-۳: نمودار انرژی اتمها تا سطح پتانسیل شیمیایی مولکول

زمانیکه انرژی اتمی هر دو جایگاه با هم برابر باشد، بار بطور مساوی روی هر کدام از جایگاههای اتمی توزیع می شود. دو حد کوالانسی و یونی در جدول با روابط تحلیلی بالا انطباق دارد.

در حضور پتانسیل کولنی هبارد ($U \neq 0$)، تا مادامیکه میدان خودسازگار (در اینجا چگالی الکترونی) همگرا نشده است، هامیلتونی در هر مرحله خودسازگاری قطری و چگالی مجدداً محاسبه می شود. در چنین حالتی تاثیر جمله کولنی هبارد را روی حالت‌های مندرج در جدول (۱-۳) بررسی می کنیم. فرض کرده ایم در ابتدا هر اتم به میزان $n_i = 0.5$ بار دارند. با اتصال این دو اتم به یکدیگر بار رد و بدل می شود. به این ترتیب طی فرایند خودسازگاری آنقدر بار رد و بدل می شود تا پتانسیل شیمیایی دو اتم یکی شود. جوابهای همگرا شده در جدول زیر آورده شده اند.

جدول (۲-۳) اثر بر هم کنش روی پیوند های اتمی

ϵ_1	ϵ_2	U	n_1	n_2	λ_-	λ_+	نوع پیوند
۰	۰	۵	۰,۵	۰,۵	-۱,۰۳	۰,۹۶	کوالانسی کامل
۰	۵	۱	۰,۹۵	۰,۰۵	۰,۲	۴,۸	پیوند کاملاً یونی
۰	۵	۵	۰,۸۳	۰,۱۷	۱,۱۵	۳,۸	پیوند کاملاً کوالانسی
۰	۵	۴۰	۰,۵۶	۰,۴۴	۱,۲۱	۳,۲۲	

در حالتی که انرژیهای اتمی مساوی هستند، ملاحظه می شود که حضور پتانسیل کولنی هبارد، تاثیری روی چگالیهای بار ندارد و پیوند همچنان کوالانسی باقی می ماند. در صورتیکه اختلاف انرژیهای اتمی نسبت به انرژی جهش بزرگ شود، آنگاه پیوند کاملاً یونی است. اما به واسطه وجود برهم کنش کولنی هبارد، مقدار بار کمتری از اتم با انرژی بیشتر به سمت اتم با انرژی کمتر سرازیر می شود. زیرا پتانسیل کولنی، مقاومتی در برابر انتقال بار ایجاد می کند. در واقع انرژی اتمی، آن اتمی که بار می گیرد به اندازه $U\delta n$ بالا رفته و تراز انرژی اتمی که بار می دهد نیز به همین اندازه پایین می آید. با افزایش نسبت پتانسیل کولنی به اختلاف انرژی اتمها، هزینه انتقال بار افزایش یافته و انتقال بار کمتری صورت می گیرد. لذا پتانسیل کولنی باعث فریز شدن بارهای اولیه روی اتمها می شود. در حالت کلی که چگالی اولیه بار روی اتمها برابر نیست نیز پتانسیل کولنی چنین نقشی را داراست. اهمیت مطالعه چنین سیستمی، از آن جهت مهم تلقی می شود که در بررسی سیستمهای نانومتری، پدیده انتقال بار از منابع به یک سیم یا نقطه کوانتومی مورد توجه می باشد.

فصل چهارم

محاسبه انرژی حالت پایه اتمهای با پوسته الکترونی کامل در تقریب RHF

اگر اتم هلیوم با عدد اتمی $z = 2$ را یک اتم هیدروژن گونه فرض کنیم، به طوری که هر الکترون به طور جداگانه هسته ای با ۲ بار مثبت را ببیند و پایه ها را همان توابع موج اتم هیدروژن گونه در نظر بگیریم، انرژی کل با مقدار واقعی فاصله زیادی خواهد داشت. زیرا اثر پوششی الکترونها را در نظر نگرفته ایم. بنابراین اگر انرژی حالت پایه اتم هلیوم را با روش وردشی و با استفاده از تابع موج آزمون اتم هیدروژن گونه با بار z^* محاسبه کنیم، مشاهده خواهیم کرد که انرژی در $z^* = z - \frac{5}{16}$ کمینه خواهد شد که در اینجا اثر پوششی الکترونها روی بار هسته در نظر گرفته شده است. این توابع هیدروژن گونه $(R_{10}(r) = 2Z^{\frac{3}{2}}e^{-Zr})$ با بار z^* را می توان به عنوان پایه های اسلیتر (STO) مربوط به اتم هلیوم در نظر گرفت که مقدار انرژی حالت پایه ای معادل $-78.38(eV)$ را پیشنهاد می کنند [۶].

همان طور که در فصل دوم اشاره شد، ویژه تابع هارتری- فوک یک ویژه تابع تک ذره ای به صورت زیر است:

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{i=1}^p c_i^i |b_i\rangle \quad (1-4)$$

که بر حسب یک سری ویژه توابع تک ذره ای بسط داده شده است. این توابع تک ذره ای همان توابع موج اسلیتر (STO) هستند که ویژه تابع هارتری-فوک را برحسب آنها به صورت زیر بسط می دهیم:

$$|\varphi_\lambda\rangle = \sum_{i=1}^p c_i^\lambda |\varphi_i^{STO}\rangle \quad (2-4)$$

احتمال حضور الکترون روی ویژه تابع اسلیتر i ام می باشد که بسته به تابع STO می تواند نوع s یا p باشد. هر کدام از این اربیتالهای نوع s یا p ، خود شامل چند پایه هستند که دارای نمای اربیتالی مختلفند. زیرا هر چه تعداد پایه های (STO) بیشتر باشند، توابع موج هارتری-فوک به صورت دقیقتری به دست آورده می شوند و به نتایج مطلوبتری دست خواهیم یافت.

4-1) توابع پایه اسلیتر

پایه هایی که معمولاً برای محاسبات هارتری - فوک اتمی استفاده می شوند توابع اربیتالی نوع اسلیتر هستند که بصورت زیر تعریف می شوند.

$$\frac{\left[2\zeta/a_0\right]^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_L^m(\theta, \varphi) \quad (3-4)$$

تابع فوق شکل نرمالیزه شده می باشد. این توابع با مقادیر n, L, m صحیح و ζ مثبت مجموعه کاملی را تشکیل می دهند. پارامتر ζ نمای اربیتالی نامیده می شود. برای اینکه نمایش دقیقی از اربیتالهای هارتری - فوک داشته باشیم باید بسطی شامل تعداد نامحدودی از این اربیتالهای اسلیتر داشته باشیم. ولی در عمل می توان با تعداد کمی از این اربیتالها نتایج دقیقی گرفت. به عنوان مثال طبق مقاله [7] تابع موج حالت پایه اتم هلیوم در تقریب هارتری - فوک بصورت زیر است.

$$f(1)f(2).2^{-\frac{1}{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

که در آن α و β حالت‌های اسپینی \downarrow و \uparrow هستند و $f(1)$ و $f(2)$ توابع اربیتال می باشند. جمله $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ تابع موج اسپینی singlet است. در این مقاله تابع موج اربیتال f را بصورت ترکیبی از ۵ تابع موج STO بصورت زیر در نظر گرفتند.

$$f = \pi^{-\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^5 c_i \left(\frac{\zeta_i}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\zeta_i r/a_0}$$

که ضرایب بسط c_i و ζ_i ها در مقاله آمده است. همانطور که می دانیم می توان انرژی حالت پایه اتم هلیم را با استفاده از روش وردشی بدست آورد. بزرگترین جمله در بسط فوق دارای نمای اربیتال می باشد که بسیار به نمای اربیتال حاصل از روش وردشی نزدیک است. انرژی کل اتم هلیم 77.9 eV - بدست می آیند که در مقایسه با انرژی واقعی 79 - عدد بسیار نزدیکی است. انرژی اربیتال $1s$ منطبق با تابع اربیتال f ، 25 eV - گزارش شده است در حالی که انرژی یونیزاسیون هلیم آزمایشگاهی 24.6 eV می باشد.

برای حالت پایه اتم لیتیم در همان مقاله، سری پایه هایی را استفاده کردند که در آن دو پایه STO مربوط به $1s$ با نماهای متفاوت و ۴ پایه STO مربوط به $2s$ می باشند. اربیتالهای هارتری - فوک $1s$ و $2s$ اتم لیتیم هر کدام بصورت ترکیب خطی از این شش تابع باید بیان شوند. انرژی هارتری - فوک - 202.3 eV بدست می آید در حالی که انرژی واقعی 203.5 eV - است.

در صورتی که مولکولهای چنداتمی داشته باشیم حضور بیش از دو اتم باعث می شود که حل انتگرالهای کولنی دشوارتر شوند. برای یک مولکول سه اتمی بایستی انتگرالهای تک مرکزی، دو مرکزی و سه مرکزی را حل نمود.

برای حل انتگرالهای مولکولی، استفاده از توابع نوع گوسی GTO بجای STOها پیشنهاد شد. یک تابع گوسی در مختصات کارتزین که به مرکزیت اتم a تعریف شده، بصورت زیر می باشد.

$$g_{ijk} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2}$$

که در آن N ثابت نرمالیزاسیون و i و j و k اعداد غیرمنفی هستند و α نمای دیجیتالی مثبتی می باشد. زمانی که $i+j+k=0$ باشد یعنی $i=j=k=0$ است و GTO یک تابع گاوسی نوع S نامیده می شود و هنگامی که $i+j+k=1$ باشد یک تابع گاوسی نوع p خواهیم داشت.

مجموعه پایه های اسلیتر با زتای دوگانه^۱ از جایگزینی یک مجموعه پایه های کمینه STO با دو پایه STO برای هر اربیتال (یک پایه به ازای هر اسپین) که نمای زتای آنها (ζ) متفاوت است، بدست می آید. این افزایش تعداد پایه ها برای بالا بردن دقت نتایج می باشد. مجموعه پایه های کمینه شامل یک پایه STO برای هر اربیتال است. مثلاً برای هلیوم یک پایه STO و برای کربن ۵ پایه STO (برای $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) در نظر گرفته می شود. در مجموعه پایه های اسلیتر با زتای دوگانه، برای مثال برای هلیوم دو تا STO ی ($1s$) و برای کربن دو تا $1s$ و دو تا $2s$ و ... در نهایت ۱۰ تا STO در نظر می گیریم. مثال تحلیلی اتم هلیوم با پایه های اسلیتر با زتای دوگانه در بخش بعد حل شده است. ابتدا با استفاده از روش تقریبی، جزئیات فرایند خود سازگاری مطرح می شود. این بخش به کسب یک طرح کلی از فرایند خود سازگاری کمک می کند. سپس نتایج عددی کامپیوتری مربوط به حل این معادلات خود سازگار هارتری-فوک ارائه می شوند.

۲-۴ حل تقریبی اتم هلیوم

در این مثال (رجوع کنید به [۸])، به ازای هر الکترون که با اسپین \uparrow و \downarrow است، یک پایه جداگانه در نظر می گیریم. پس برای اتم هلیوم، ۲ پایه نوع اسلیتر در نظر گرفته که ماتریس هامیلتونی آن روی این پایه ها 2×2 می شود. حالا برای اتم هلیوم انرژی حالت پایه را با فرض توابع پایه اسلیتر با زتای دوگانه حل کنیم. با استفاده از مقاله [۹] زتای توابع STO، $\zeta_1 = 1.45$ و $\zeta_2 = 2.91$ می باشند. توابع مربوط به این زتاها به ترتیب $\varphi_1 = 2\zeta_1^{\frac{3}{2}} e^{-\zeta_1 r} Y_{00}$ و $\varphi_2 = 2\zeta_2^{\frac{3}{2}} e^{-\zeta_2 r} Y_{00}$ می باشند. که در آنها C یک ثابت است. با استفاده از تقریب RHF ابتدا باید این توابع موج ارتونرمال باشند.

^۱ Double Zeta Function STO

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$$

یعنی ماتریس همپوشانی S_{ij} همان δ_{ij} باشد.

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \\ \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \end{pmatrix}$$

اما چون اینجا ما برای هر الکترون یک پایه جداگانه در نظر گرفتیم، φ_1 و φ_2 در یک تراز هستند و با هم همپوشانی دارند، پس $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \neq 0$ خواهد شد. در صورتی که در روش قبلی چون هر پایه مربوط به یک تراز جداگانه بود با هم هیچ همپوشانی نداشتند. عنصر غیر قطری ماتریس همپوشانی به شکل زیر محاسبه می شود.

$$s_{12} = 4\zeta_1^{\frac{3}{2}}\zeta_2^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} r^2 dr = 0.8366$$

ابتدا ماتریس هامیلتونی غیرمختل ($H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{2}{r}$) را روی این پایه ها بدست می آوریم:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -1.8488 & -1.8826 \\ -1.8826 & -1.5860 \end{pmatrix}$$

جهت انجام محاسبات نیاز به یک حدس اولیه از ضرایب بسط توابع STO داریم. البته می توان هامیلتونی هارتری - فوک را بر حسب ماتریس چگالی نوشت. لذا سعی می کنیم حدس معقولی از ماتریس چگالی بزنیم. از آنجایی که در روش وردشی برای یافتن انرژی حالت پایه، نمای اربیتال بهینه یا همان بار استتار شده یعنی مقدار $z^* = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} = 1.6875$ به ζ_1 نزدیکتر است لذا ضریب بسط تابع φ_1 در تابع موج هارتری - فوک (مربوط به انرژی حالت پایه) بزرگتر از ضریب بسط تابع φ_2 می باشد.

$$\psi_1 = c_{11}\varphi_1 + c_{21}\varphi_2$$

به عنوان حدس اولیه فرض کنیم $\frac{c_{11}}{c_{21}} \approx 2$ است. شرط نرمالیزاسیون مجاب می دارد که :

$$\int |\psi_1|^2 d\tau = 1 ; \quad c_{21} = (1 + k^2 + 2ks_{12})^{-\frac{1}{2}} \quad (4-4)$$

که در آن $k = \frac{c_{11}}{c_{21}}$ می باشد. با محاسبه $S_{12} = 0.8366$ ، ضرایب حدسی $c_{21} \approx 0.3461$ و $c_{11} = 2c_{21} = 0.6922$

نیز استخراج می شوند. با این حدس اولیه ماتریس چگالی $D_{11} = 2|c_1|^2 = 0.9583$ و $D_{12} = 2c_1^*c_2 = 0.4791$ و $D_{22} = 2|c_2|^2 = 0.2396$ نیز محاسبه می شوند. معادله ویژه مقدراری هارتری - فوک در تقریب RHF را می توان بر حسب ماتریس چگالی به صورت زیر نوشت :

$$\sum_{j=1}^p [h_{ij} + \sum_{j_1=1}^p \sum_{j_2=1}^p [(u_{ij,j_1j_2} - \frac{1}{2}u_{ij,j_2})D_{j_1j_2}] - g_l s_{ij}] c_j^l = 0 \quad (5-4)$$

که در آن $D_{mm} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} c_{ij}^* c_{mj}$ و $u = 1, \dots, D$; $t = 1, \dots, D$ می باشند. جملات هامیلتونی به صورت زیرند.

$$H_{11} = h_{11} + \sum_{j_1=1}^p \left[(u_{11,j_1} - \frac{1}{2}u_{1,j_1,11})D_{j_1} + (u_{11,j_2} - \frac{1}{2}u_{1,j_2,12})D_{j_2} \right]$$

$$= h_{11} + \frac{1}{2}u_{11,11}D_{11} + u_{11,12}D_{12} + (u_{11,22} - \frac{1}{2}u_{12,12})D_{22}$$

$$H_{12} = h_{12} + \frac{1}{2}u_{12,11}D_{11} + (\frac{3}{2}u_{12,12} - \frac{1}{2}u_{11,22})D_{12} + \frac{1}{2}u_{12,22}D_{22}$$

$$H_{21} = h_{21} + \frac{1}{2}u_{21,11}D_{11} + (\frac{3}{2}u_{21,12} - \frac{1}{2}u_{22,11})D_{12} + \frac{1}{2}u_{21,21}D_{22}$$

$$H_{22} = h_{22} + (u_{22,11} - \frac{1}{2}u_{21,21})D_{11} + u_{22,12}D_{12} + \frac{1}{2}u_{22,22}D_{22}$$

انتگرالهای کولنی به راحتی قابل انتگرال گیری بوده و نهایتاً پس از جایگذاری مقادیر D و u ها در روابط فوق، ماتریس هامیلتونی خواهد شد:

$$H_{11} \approx -0.813 ; H_{12} \approx -0.892 ; H_{22} \approx -0.07$$

برای اینکه معادله اصلی RHF جواب داشته باشد باید درمیان ضرایب آن صفر شود یعنی:

$$\det[H_{H,F} - g_l S_{ij}] = 0$$

$$\begin{vmatrix} -0.813 - g_l & -0.893 - 0.8366g_l \\ -0.892 - 0.8366g_l & -0.07 - g_l \end{vmatrix} = 0 \rightarrow g_1 \approx -0.854, g_2 \approx 2.885$$

حال به ازای کمترین ویژه مقدار (حالت پایه $g_l = g_1$) باید ویژه تابع را پیدا کنیم:

$$\begin{pmatrix} A-g_l & B-Cg_l \\ B-Cg_l & D-g_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{pmatrix} = 0 \rightarrow (A-g_l)c_{11} + c_{21}(B-Cg_l) = 0 \rightarrow k = \frac{c_{11}}{c_{21}} \approx 4.42$$

که در آن A,B,C,D ثابتند. با جایگذاری مقادیر k و S_{12} در معادله (۴-۴)، $c_{11} \approx 0.839$; $c_{21} = 0.189$ بدست می آیند. با جایگذاری این ضرایب در ماتریس چگالی داریم:

$$D_{11} \approx 1.398, D_{12} = D_{21} \approx 0.316, D_{22} \approx 0.071$$

و از آنجا مجدداً ماتریس هامیلتونی بدست می آید.

$$H_{11} = 0.880 ; H_{22} \approx 0.124 ; H_{12} = H_{21} = -0.94$$

و باز با جایگذاری این مقادیر جدید در $\text{Det}|H - s_{ij}g_l| = 0$ ویژه مقادیر انرژی بدست می آیند.

$$g_1 = -0.918 ; g_2 = 2.810$$

و باز با این g_1 جدید، مقادیر $c_{11} \approx 0.842$; $c_{21} = 0.183$ بدست می آیند. این c ها همان c های مرحله قبل هستند (بسیار مقادیرش نزدیک است) و D ها نیز به این صورت زیر می باشند.

$$D_{11} \approx 1.418, D_{12} = D_{21} \approx 0.308, D_{22} \approx 0.067$$

پس از حلقه خارج می شویم. نهایتاً تابع موج هارتری - فوک به صورت نهایی زیر می باشد.

$$\psi = 0.842\phi_1 + 0.183\phi_2$$

انرژی کل نیز از فرمول زیر در تقریب RHF بدست می آید.

$$E^{RHF} = \sum_{\lambda=1}^{N/2} g_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^{\mu} D_{\eta} h_{\eta} = g_1 + \frac{1}{2} [D_{11}h_{11} + D_{12}h_{12} + D_{21}h_{21} + D_{22}h_{22}] \quad (۴-۶)$$

که N و p برابر ۲ می باشند. پس از جایگذاری انرژی کل بسیار به مقدار واقعی نزدیک است.

$$E_{RHF} = -2.86 \text{ (Hartree)}$$

۳-۴) محاسبه عددی انرژی حالت پایه اتمهای با پوسته الکترونی کامل

حال می خواهیم انرژی حالت پایه یک سیستم بس ذره ای را با استفاده از تقریب RHF محاسبه کنیم. پایه هایی که در اینجا انتخاب می کنیم، مجموعه پایه های STO هستند. زیرا نسبت به توابع موج واقعی اتم، ساده تر و بدون گره هستند. شکل کلی این توابع به صورت (۴-۳) است. که در آن ζ نمای اربیتال، a_0 شعاع بوهر که در واحد هارتری معادل یک است و n شماره تراز اشغال شده می باشند. لازم به ذکر است که در واحد هارتری $e = \hbar = m = 1$ است. آنچه در مراجع ذکر می شود، ζ های مربوط به قسمت شعاعی توابع موج STO است. زیرا قسمت زاویه ای مانند توابع موج اتمی برای اربیتالهای

مختلف مشخص است، که همان هارمونیک های گروهی هستند. جهت تولید تابع موج اتمی، می توان از ترکیب خطی چند پایه STO استفاده نمود. هر چه تعداد این پایه ها بیشتر باشد، تابع موج هارتری-فوک دقیقتری را تولید می کند.

برای بدست آوردن مقادیر انرژی، معادله ویژه مقادری RHF (۲-۳۶) را حل می کنیم. ابتدا باید ماتریس هامیلتونی را به دست آوریم. از آنجایی که در این رابطه هامیلتونی خود تابعی از ویژه تابع سیستم است، مساله باید به صورت خود سازگار حل شود. با استفاده از برنامه نویسی به زبان Fortran۹۰ یک برنامه می نویسیم که در آن معادلات RHF به طور خود سازگار حل می شوند. یکی از ورودیهای این برنامه ویژه توابع حدسی می باشند که می توان در ابتدا با یک ماتریس یکه شروع کرده، و نهایتاً در صورت همگرا شدن برنامه، ویژه تابع به دست آمده در آخرین حلقه را به عنوان ماتریس ویژه تابع حدسی ورودی در نظر گرفت. ورودیهای دیگر برنامه، هامیلتونی مختل نشده، ماتریس همپوشانی و انتگرالهای کولنی می باشند که به طور جداگانه با استفاده از نرم افزار Mathematica محاسبه می شوند.

برای یافتن ماتریس هامیلتونی مختل نشده روی پایه های اسلیتر، با توجه به معادله (۴-۳) ابتدا نماهای ζ را از روی جدول ۱ در مقاله [10] استخراج نموده و پایه های STO را می سازیم. آنگاه بر اساس پایه های به دست آمده و با استفاده از روشی که در ضمیمه پ گفته شده است، عناصر ماتریس هامیلتونی مختل نشده را به دست می آوریم. ابعاد این ماتریس معادل تعداد پایه های STO می باشد. همچنین در حل خود سازگار معادله (۲-۳۶) نیاز به یکسری انتگرالهای کولنی داریم که بر اساس پایه های STO استخراج شده از جدول ۱ در مقاله [۱۰] با استفاده از برنامه ای که در ضمیمه ب توضیح داده شده است، آنها را محاسبه می کنیم. محاسبه ماتریس همپوشانی نیز در ضمیمه پ ذکر شده است. ابعاد این ماتریس نیز معادل تعداد پایه های STO است.

روند اجرای برنامه بدین گونه است که در اولین مرحله پس از دریافت ویژه تابع حدسی، معادله ویژه مقادری را حل کرده و ویژه تابع جدیدی به ما می دهد که در حلقه بعد، از آن به عنوان ویژه تابع حدسی جدید استفاده می شود. این عمل تا جایی ادامه پیدا می کند که تفاضل ویژه تابع جدید و ویژه تابع حدسی در هر حلقه از یک مقدار کوچکی که با $Tolerance = 10^{-7}$ مشخص شده، کوچکتر شود. در آن

صورت از حلقه خارج شده و در نهایت ویژه مقادیر ماتریس هامیلتونی مختل شده به ترتیب از کمترین مقدار تا بیشترین انرژی مرتب می شوند و ویژه تابع متناظر با هر ویژه مقدار در یک بردار N بعدی (که N تعداد پایه های سیستم است) به دست می آید. در نهایت انرژی کل حالت پایه سیستم بر اساس معادله (۲-۳۵) محاسبه می شوند.

بر اساس ویژه توابع به دست آمده از ماتریس هامیلتونی مختل، می توان نوع اربیتالها را نیز مشخص نمود. بدین گونه که وزن هر کدام از توابع موج STO در ویژه تابع هارتری-فوک بیشتر باشد، ویژه تابع هارتری-فوک از نوع اربیتالی همان تابع STO می باشد. جزئیات بیشتر در مثالهایی که متعاقباً بیان خواهند شد، توضیح داده می شوند.

لازم به ذکر است، ویژه تابع حدسی ورودی و ضریب mix استفاده شده مختلف، جهت خودسازگاری برنامه می توانند به نتایج متفاوتی منجر شود. لذا باید آنها را به گونه ای انتخاب کرد که جوابهای دقیقتری بدهند. زیر برنامه mixing، ویژه تابع حدسی قدیمی را با ویژه تابع محاسبه شده در هر مرحله به نسبت ضریب mix به ۱-mix مخلوط می کند تا به آرامی از شرایط اولیه حدسی دور شویم. مثلاً اگر این ضریب مقدار ۰/۹ انتخاب شود به این معنی است که در هر مرحله ۹۰٪ از ویژه تابع محاسبه شده مرحله قبل و ۱۰٪ از ویژه تابع محاسبه شده مرحله جدید با هم مخلوط شده و ویژه تابع حدسی برای مرحله بعد را فراهم می کند. حال به عنوان مثال انرژی حالت پایه چند اتم از جدول تناوبی را با استفاده از این محاسبه کامپیوتری بدست می آوریم. برنامه کامپیوتری در ضمیمه ب آورده شده است.

۴-۳-۱) اتم هلیوم

ابتدا اتم هلیوم را به عنوان ساده ترین اتم چند ذره ای مورد بررسی قرار می دهیم. با استفاده از نماهای ζ در مقاله [۱۰] مساله را به طور تحلیلی بررسی کردیم. برای محاسبه کامپیوتری ابتدا در ورودی برنامه خودسازگار، تعداد الکترونها که برابر ۲ تاست و عدد اتمی $Z=2$ را وارد می کنیم. ضرایب $\zeta_1 = 1.45$ و $\zeta_2 = 2.91$ به عنوان ورودی برنامه ای می باشند که با Mathematica نوشته شده است و

همایلتونی غیر مختل، ماتریس همپوشانی و انتگرالهای کولنی بر اساس آنها در این برنامه محاسبه می شوند.

همانگونه که در جدول ۱ دیده می شود انرژی کل محاسبه شده با استفاده از برنامه نوشته شده و مقدار واقعی گزارش شده در مرجع [۶] در حدود ۰/۲ هارتزی اختلاف دارند که خطای نسبی آن حدود ۶٪ می باشد. لازم به ذکر است که هر هارتزی، ۲۷/۲ eV می باشد. انرژی محاسبه شده (۸۳/۳۴۵ -) الکترون ولت در مقایسه با انرژی واقعی که (۷۸/۹۷۵ eV -) قرار می گیرد. این تبدیل واحد می تواند بر اساس استدلال زیر قابل بیان باشد. انرژی الکترون در اتم هیدروژن گونه به صورت زیر است.

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \quad (۷-۴)$$

که در آن n شماره تراز و $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ می باشند. در مورد اتم هیدروژن داریم:

$$E_1 = -\frac{1}{2} mc^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \rightarrow 2E_1 = -\frac{me^4}{\hbar^2} = -1 \text{ (Hartree)} \quad (۸-۴)$$

که در واحد اتمی (مقیاس هارتزی) $e = \hbar = m = 1$ می باشد. می دانیم انرژی حالت پایه اتم هیدروژن ۱۳/۶ eV - می باشد. لذا هر هارتزی، ۲۷/۲ eV - می باشد.

۴-۳-۲) اتم بریلیوم

بریلیوم نیز اتمی سبک و دارای پوسته کامل با عدد اتمی $Z=4$ و دارای ۴ الکترون می باشد. همانطور که قبلاً گفته شد، نماهای ζ را از مقاله [۱۰] استخراج کرده و پایه های STO مربوطه را می سازیم. از جدول ۱ در مقاله [۱۰] دیده می شود که برای اتم Be تعداد پایه های ۱S، ۲، تا و تعداد پایه های ۲S، ۴ تا در نظر گرفته شده است که جمعاً تعداد پایه های سیستم ۶ تا می باشد.

با چنین پایه هایی، همایلتونی غیر مختل و انتگرالهای کولنی محاسبه شده و به عنوان ورودی به برنامه فرترن داده می شوند. در نهایت پس از اجرای برنامه، ویژه مقادیر انرژی مرتب شده دارای پایین ترین مقدار معادل ۴/۴۸۱۶- هارتزی می باشند که بر اساس ویژه تابع مربوط به این ویژه مقدار، دارای ماکزیمم

احتمال (۰/۹۹۱۶) روی اربیتال ۱S می باشد. لذا حالت پایه بس الکترونی اتم نوع اربیتالی S دارد. انرژی می نیمم بعدی برابر ۰/۱۷- هارتزی است که ویژه تابع متناظر با این ویژه مقدار، دارای بیشترین احتمال حضور الکترون روی اربیتال ۲S است. یعنی اربیتال ۲S انرژی بالاتری دارد. پس ۲ الکترون با اسپینهای \uparrow و \downarrow در S ۱ قرار می گیرند. سپس ۲ الکترون دیگر اربیتال ۲S را پر می کنند. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود، انرژیهای محاسبه شده در مقایسه با انرژیهای مندرج در جدول شماره ۲ مقاله [۱۰]، ۷٪ خطای نسبی در انرژی کل دارند (جدول ۱). گرچه که انرژی تراز ۲S خطای نسبی نسبتاً بالای ۴۳٪ با مقدار مقاله دارد، اما تراز ۱S خطایی کمتر از ۵٪ دارد (جدول ۲).

عوامل عمده این اختلاف از مقادیر مقاله می توانند عبارت باشند از: تعداد پایه ها، حدس ورودی مناسب برای توابع موج و روش استفاده شده برای مخلوط کردن توابع موج قدیم و جدید طی فرایند خودسازگاری. تغییر هر یک از این عوامل می تواند منجر به نتیجه ای متفاوت شده و برنامه به مقادیر متفاوتی همگرا شود.

همانگونه که قبلاً بیان شد، همگرایی در جایی حاصل می شود که میدان خودسازگاری^۱ قدیم و جدید به سمت هم میل کنند.

$$C_{new} - C_{old} \rightarrow 0 \quad (9-4)$$

در حقیقت مسئله، یافتن می نیمم مطلق در فضای پارامتری C ها (توابع موج) می باشد. دو روش استفاده شده برای Mixing، روش خطی و Broyden می باشند. در روش خطی که قبلاً نیز اشاره شد، با طول گام ثابت به سوی می نیمم مطلق رهنمون می شویم. این روش برای توابعی که پیچیدگی کمی دارند مناسب است. ولی در توابع پیچیده تر روش Broyden کارا هست. در روش خطی به دلیل اینکه از می نیمم مطلق عبور نکنیم، طول گام را کوچک اختیار می کنیم. اما در این صورت احتمال گیر افتادن در می نیمم های نسبی به دلیل طول گام کوچک وجود دارد. همچنین زمان رسیدن به همگرایی بسیار طولانی خواهد شد. روش Broyden به طور هوشمند طول گام را در هر گام برای گام بعدی تنظیم می کند. این تنظیم بر اساس محاسبه شیب تابع و حرکت به سوی می نیمم مطلق با طول گام متناسب با شیب و

^۱ Self-Consistent Field

جهتی که با شیب بیشتر نمایانگر است، صورت می پذیرد. همگرایی در این روش بسیار سریعتر از روش خطی می باشد.

۴-۳-۳) اتم بور

با استفاده از تقریب RHF نیز می توان اتم های با پوسته ناکامل را بطور تقریبی بررسی کرد، اما جهت یافتن انرژیهای دقیق و نیز مغناطش اتم باید از تقریب UHF استفاده نمود که می تواند به عنوان کارهای بعدی انجام گیرد. اتم بعدی جدول تناوبی که پوسته ناکامل نیز دارد، اتم بور با ۵ الکترون و $Z=5$ است.

مطابق با روال قبلی، از مرجع اصلی این پایان نامه [۱۰] برای استخراج نماهای اربیتالی استفاده می کنیم. در مورد جدول مرجع اصلی باید خاطر نشان کرد که برای اتمهای با عدد اتمی بین ۴ تا ۱۰، علاوه بر پایه های ۱s و ۲s، چهار پایه نیز مربوط به ۲p اضافه می شود. در واقع قسمت شعاعی پایه های نوع ۲p برای $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$ یکسان می باشند. لذا برای اینکه پایه کاملتری منظور کنیم، لازم است ۱۲ پایه برای اربیتال ۲p در نظر گرفته شود که برای هر یک از حالت های $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$ ، چهار پایه به طور مستقل در نظر گرفته می شود که دارای قسمت های شعاعی یکسان می باشند.

در مورد اتم بور نیز ۲ پایه برای ۱s و ۴ پایه برای ۲s و ۴ پایه برای $2p_x$ در نظر گرفته شده است که نهابتاً ۱۰ پایه داریم. البته با این تعداد پایه به جواب دقیقی از نظر انرژی کل نخواهیم رسید. برای رسیدن به جواب دقیقتر بایستی از تعداد پایه های بیشتری در محاسبه انرژی استفاده کرد. بنابراین در ابتدا با ۱۴ پایه حل کرده و سپس ۴ پایه $2p_y$ به آن می افزاییم. پس از اجرای برنامه خواهیم دید که با توجه به ویژه توابع مربوط به مقادیر انرژی ترازه ها از مقادیر پایین به زیاد، کمترین انرژی مربوط به تراز ۱s بعد ۲s و بعد $2p_y$ می باشد. نتیجه اینکه، انرژی کل ۲۶/۹۶۲۳۳- هارتزی در مقایسه با ۲۴/۵۲۹۰۵- هارتزی دارای ۹٪ خطای نسبی است. در حالیکه اگر تعداد پایه ها را ۱۸ تا در نظر بگیریم، خطای نسبی به ۷٪ کاهش می یابد. در این حالت، تعداد ۴ پایه برای $2p_z$ نیز در نظر می گیریم که نتایج در جدول ۲و۱ مرتب شده اند.

۴-۳-۴) اتم کربن

این اتم دارای ۶ الکترون و پوسته کامل می باشد. ابتدا مساله را با ۱۰ پایه یعنی تعداد ۲ پایه برای ۱s و ۴ پایه برای ۲s و ۴ پایه برای ۲p_x حل می کنیم. پس از اجرای برنامه کامپیوتری خواهیم دید که کمترین انرژی مربوط به ترازه ۱s و انرژی بعدی مربوط به ۲p_x و نهایتاً اربیتال ۲s می باشد. این نتیجه گرچه منطبق بر قاعده هوند نیست اما با افزایش تعداد پایه ها علاوه بر کاهش خطای نسبی در انرژی کل (حدود ۱۴٪ با ۱۰ پایه)، به اصل هوند نیز نزدیک می شویم. با منظور نمودن ۴ پایه برای ۲p_y و ۲ پایه هم برای ۲p_z، تعداد کل پایه ها به ۱۸ افزایش می یابد. در چنین حالتی منطبق بر اصل هوند، ترازه ها به صورت ۱s و ۲s و ۲p_y از انرژی کم به زیاد مرتب شده و خطای نسبی در انرژی کل نیز به ۷٪ کاهش می یابد (جدول ۳و۱).

لازم به ذکر است که تعداد انتگرالهای کولنی به صورت N^4 (که N تعداد پایه هاست) با افزایش تعداد پایه ها زیاد می شود. لذا زمان محاسبه این انتگرالها به شدت به تعداد پایه ها وابسته می باشد. البته می توان با یافتن تقارنهایی در آنها از محاسبه انتگرالهای مشابه اجتناب کرد. اما در هر صورت زمان محاسبه انتگرالهای کولنی با استفاده از پایه های STO از محدودیتهای پیش رو می باشد.

جدول ۴-۱: مقایسه انرژی کل محاسبه شده با انرژی کل موجود در مقاله [۱۰]. تمامی انرژیها بر حسب هارتری هستند.

نوع اتم	تعداد پایه	انرژی کل محاسبه شده	انرژی کل در مقاله [۱۰]	خطای نسبی در انرژی کل
هلیوم	۲	-۳/۱	-۲/۹۰۳۵	۶/۳٪
بریلیم	۶	-۱۵/۷۷	-۱۴/۵۷	۷/۶٪
بور	۱۴	-۲۶/۹۶۲۳	-۲۴/۵۲۹۰۵	۹٪
بور	۱۸	-۲۶/۴۲۶۲	-۲۴/۵۲۹۰۵	۷٪
کربن	۱۰	-۴۳/۹۲۰۸	۳۷/۵۴۹۵۴	۱۴/۵٪

			-	
کربن	۱۸	-۴۰/۶۸۰	۳۷/۵۴۹۵۴	٪۷/۶
			-	

جدول ۴-۲: مقایسه انرژی تراز های محاسبه شده با انرژیهای موجود در مقاله [۱۰]. تمامی انرژیها بر حسب هارتری هستند

نوع اتم	تعداد پایه	انرژی ۱S محاسبه شده	انرژی ۱S در مقاله [۱۰]	انرژی ۲S محاسبه شده	انرژی ۲S در مقاله [۱۰]	انرژی ۲P محاسبه شده	انرژی ۲P در مقاله [۱۰]
هلیوم	۲	-۰/۶۷۱۴۳	_____	_____	_____	_____	_____
بریلیم	۶	-۴/۴۸۱۶	-۴/۷۳۲	-۰/۱۷	-۰/۳	_____	_____
بور	۱۴	-۶/۶۹۰۱۷	-۷/۶۹۵۲۸	-۰/۲۰۸۵	-۰/۴۹۴۶۸	-۰/۱۱۵۱	-۰/۳۰۹۸۷
بور	۱۸	-۷/۷۱۴۱	-۷/۶۹۵۲۸	-۰/۶۶۸۳	-۰/۴۹۴۶۸	-۰/۵۱۶۱	-۰/۳۰۹۸۷
کربن	۱۰	-۱۲/۱۹۹۵	-۱۱/۳۹۱۱	-۱/۴۰۸۸	-۰/۷۳۹۴	-۲/۷۷۷۲	-۰/۳۰۹۸۴
کربن	۱۸	-۱۲/۱۵۳	-۱۱/۳۹۱۱	-۱/۳۰۵	-۰/۷۳۹۴	-۱/۱۶۶	-۰/۳۰۹۸۴

جدول ۴-۳: ضرایب بسط توابع موج هارتری - فوک بر حسب توابع پایه اسلیتر به تفکیک انرژی هر تراز.

پایه	کربن (۱۸ پایه)	کربن (۱۰ پایه)	بور (۱۸ پایه)	بور (۱۴ پایه)	بریلیم (۶ پایه)
	انرژی ۱۲/۱۵۳-	انرژی ۱۲/۱۹۹۵-	انرژی ۷/۷۱۴۱-	انرژی ۶/۶۹۰۲-	انرژی ۴/۴۸۱۶-
۱S	۰,۹۹۱۵۳۰	۰,۹۹۲۵۶۸	۰,۹۹۲۴۷۱	۰,۹۹۴۳۳۷	۰,۹۹۱۶۰۰
۱S	۰,۰۶۹۰۴۱	۰,۰۸۵۲۴۶	۰,۰۸۹۲۴۴	۰,۰۸۹۷۲۶	۰,۱۰۳۲۵۳
۲S	۰,۰۰۲۷۴۷	۰,۰۰۲۶۱۳	۰,۰۰۷۲۹۸	۰,۰۰۶۲۹۳	۰,۰۱۶۸۴۳
۲S	۰,۰۱۶۶۴۹	۰,۰۰۵۱۲۲	۰,۰۱۶۸۹۴	۰,۰۱۴۴۷۶	۰,۰۳۰۰۳۷
۲S	۰,۰۰۸۹۰۹	۰,۰۰۹۴۹۲	۰,۰۲۲۲۶۴	۰,۰۱۸۱۵۵	۰,۰۲۴۵۹۲
۲S	۰,۰۴۹۹۲۸	۰,۰۳۴۷۳۲	۰,۰۵۷۳۴۲	۰,۰۵۱۶۵۴	۰,۰۶۵۴۶۳
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۲۰۹۳۱	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۲۷۵۶۸	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۷	۰,۰۰۰۰۰۰
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۱۳۳۷۴	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۳	۰,۰۰۰۰۰۰

$2P_x$	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۵۳۳۷۰	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۲	
$2P_y$	۰,۰۰۰۱۷۶۷		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۳۱	
$2P_y$	۰,۰۰۰۴۹۶۳		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۱۲۴	
$2P_y$	۰,۰۰۰۶۷۴۹		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۷۷	
$2P_y$	۰,۰۰۰۸۴۶۶		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۶۱	
$2P_z$	۰,۰۰۰۶۳۳۷		۰,۰۰۰۸۹۲۱		
$2P_z$	۰,۰۰۰۱۴۷۷۱		۰,۰۲۴۲۱۴		
$2P_z$	۰,۰۰۰۷۶۶۶		۰,۰۱۷۶۲۹		
$2P_z$	۰,۰۰۰۵۶۰۱۳		۰,۰۴۴۰۲۸		
	انرژی ۱/۳۰۵-	انرژی ۷۷۷۲ -۲/	انرژی ۰/۶۶۸۳-	انرژی ۰/۲۰۸۵-	انرژی ۰/۱۷-
۱S	۰,۱۳۴۴۴۷	۰,۰۴۱۳۵۴	۰,۱۸۴۹۲۳	۰,۲۰۶۲۱۶	۰,۱۰۰۶۰۴
۱S	۰,۲۵۵۳۴۸	۰,۰۰۱۳۵۶	۰,۰۲۰۰۶۸	۰,۰۲۲۴۸۵	۰,۰۱۵۸۹۲
۲S	۰,۰۲۸۳۹۰	۰,۰۰۰۸۶۳۷	۰,۱۱۳۳۹۰	۰,۷۱۷۴۶۵	۰,۹۵۲۶۵۲
۲S	۰,۵۶۶۳۲۵	۰,۰۲۰۴۳۹	۰,۸۶۰۶۴۰	۰,۴۸۰۵۳۵	۰,۱۸۴۸۰۸
۲S	۰,۱۸۷۴۹۰	۰,۰۷۷۲۴۰	۰,۳۷۹۳۱۰	۰,۴۳۳۰۱۶	۰,۲۰۳۰۹۷
۲S	۰,۱۱۴۳۵۳	۰,۰۰۵۲۹۹	۰,۱۴۱۴۷۵	۰,۱۵۴۷۰۲	۰,۰۸۱۷۱۲
$2P_x$	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۸۲۴۸۰۳	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۷۵۲	
$2P_x$	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۲۸۷۳۲۳	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۱۱۹	
$2P_x$	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۴۷۸۱۷۹	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۷۰	
$2P_x$	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۱۵۷۹۶	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۱۲	
$2P_y$	۰,۰۲۸۹۱۱		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۱۵۰۱	
$2P_y$	۰,۱۶۴۰۳۲		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۱۵۷۴	
$2P_y$	۰,۰۲۴۶۶۶		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۳۸	
$2P_y$	۰,۰۰۰۶۶۳۹		۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۷۲	
$2P_z$	۰,۰۰۰۷۴۶۲		۰,۰۶۰۳۹۶		
$2P_z$	۰,۲۳۵۰۴۱		۰,۱۸۷۵۰۰		
$2P_z$	۰,۰۰۱۵۶۸		۰,۰۹۸۱۱۹		
$2P_z$	۰,۰۰۰۱۵۷۴		۰,۰۰۰۷۳۷۰		
	انرژی ۱/۱۶۶-	انرژی ۱/۴۰۸۸-	انرژی ۰/۵۱۶۱-	انرژی ۰/۱۱۵۱-	

۱S	۰,۰۲۷۱۲۶	۰,۱۹۳۶۶۵	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۲۱۹
۱S	۰,۰۰۴۷۸۳	۰,۰۲۴۸۸۱	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۱۲
۲S	۰,۲۷۹۹۵۴	۰,۱۴۴۵۹۴	۰,۰۰۰۰۱۵	۰,۰۰۰۲۴۱۲
۲S	۰,۲۱۲۱۸۳	۰,۷۹۲۳۹۲	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۱۹۸۶
۲S	۰,۰۱۳۶۷۸	۰,۴۸۷۰۵۱	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۳۶۹
۲S	۰,۰۲۸۵۷۵	۰,۲۱۳۴۶۷	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۱۰۰
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۱۲۵۴۴۶	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۱۹
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۲۰۲۵۸	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۲۰
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۱۱۶۸۱۶	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۱۵
۲P _x	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۲۱۰۰۹	۰,۰۰۰۰۰۰	۰,۰۰۰۰۰۰۲
۲P _y	۰,۳۴۳۵۳۱		۰,۲۷۶۲۳۳	۰,۹۵۳۰۶۵
۲P _y	۰,۱۴۹۳۷۰		۰,۹۴۴۹۷۵	۰,۲۵۶۶۸۷
۲P _y	۰,۰۱۵۹۴۹		۰,۱۶۵۸۳۴	۰,۱۵۹۴۹۶
۲P _y	۰,۰۱۳۸۵۲		۰,۰۵۷۰۲۱	۰,۰۲۵۸۹۷
۲P _z	۰,۱۴۷۳۴۹		۰,۰۰۰۰۰۰	
۲P _z	۰,۱۹۹۸۷۸		۰,۰۰۰۰۰۰	
۲P _z	۰,۱۰۰۹۵۰		۰,۰۰۰۰۰۰	
۲P _z	۰,۰۱۷۴۶۸		۰,۰۰۰۰۰۰	

جدول ۴-۴: نماهای اربیتال توابع پایه اسلیتر مستخرج از جدول ۱ مقاله [۱۰]

پایه	کربن	بور	بریلیوم	لیتیوم
۱S	۵,۳۸۴۲	۴,۴۶۶۱	۳,۴۷۰۳	۲/۴۸۰۳
۱S	۹,۰۶۰۰	۷,۸۵۰۰	۶,۳۶۸۱	۴/۷۰۷۱
۲S	۱,۲۱۰۰	۰,۸۳۲۰	۰,۷۵۱۶	۰/۳۵۰۰
۲S	۱,۵۹۲۹	۱,۱۵۶۵	۰,۹۰۸۴	۰/۶۶۰۰
۲S	۲,۵۹۶۴	۱,۹۱۲۰	۱,۴۲۳۶	۱,۰۰۰۰
۲S	۴,۲۵۰۰	۳,۵۲۱۳	۲,۷۶۱۶	۱,۷۳۵۰
۲P	۱,۱۰۶۰	۰,۸۷۸۳		
۲P	۰,۵۰۷۴	۱,۳۵۴۳		
۲P	۲,۳۵۹۰	۲,۲۲۹۶		
۲P	۶,۲۰۰۰	۳,۳۶۶۵		

(۴-۴) نتایج حاصل از پایه های مقاله [۱۱]:

محاسبات با استفاده از پایه های مقاله ای قدیمی [۱۱] نیز انجام شد تا اختلاف فاحش انرژیهای حاصل از این مقاله با نتایج واقعی آشکار شود. تعداد پایه های STO بسیار کم، دلیل این اختلاف می باشد، به طوریکه برای هر اربیتال تنها یک پایه در نظر گرفته شده است.

۴-۴-۱) اتم بور

قسمت شعاعی توابع موج STO، برای اربیتالهای ۱s و ۲s و ۲p به این گونه تعریف شده اند.

$$1S: 20.26 r e^{-4.73r}$$

$$2S: 5.11 r e^{-5.94r} - 2.08 r^2 e^{-1.25r}$$

$$2P: r^2 (1.54 e^{-1.82r} + 0.47 e^{-0.79r})$$

تعداد کل پایه ها ۵ است که ۱ پایه برای ۱s و ۱ پایه برای ۲s و ۳ پایه برای ۲p_x، ۲p_y و ۲p_z در نظر گرفته شده است. با استفاده از این توابع شعاعی، انتگرالهای کولنی و ماتریس هامیلتونی غیر مختل و همپوشانی محاسبه شده و پس از حل خودسازگار معادلات هارتری - فوک، مقادیر انرژی ترازها و انرژی کل بدست می آیند. این مقادیر که بر حسب هارتری هستند در جدول زیر با مقادیر مقاله [۱۰] مقایسه شده اند. تفاوت در انرژی کل بسیار زیاد است. اما مطابق جدول ۶، ترتیب اربیتالها بر حسب انرژی منطبق بر اصل هوند می باشد.

جدول ۴-۵: ویژه مقادیر انرژی ترازها در اتم بور

تراز	انرژی محاسبه شده بر اساس پایه های مقاله [۱۱]	انرژی محاسبه شده بر اساس پایه های مقاله [۱۰]
۱S	-۵/۰۴۵۶۳	-۷/۶۹۵۲۸
۲S	-۰/۷۲۴۳۰۶	-۰/۴۹۴۶۸
۲P _y	-۰/۳۳۲۴۷۵	-۰/۳۰۹۸۷
انرژی کل	-۱۳/۳۵۳۲۱	-۲۴/۵۲۹۰۵

۴-۴-۲) کربن

توابع شعاعی STO در مقاله [۴] برای کربن با آرایش $(1s^2 2s^2 2p^2)$ به صورت زیر تعریف شده اند:

$$1S: 25.14 r e^{-5.48r}$$

$$2S: 5.92 r e^{-4.89r} - 3.94 r^2 e^{-1.62r}$$

$$2P: r^2(3.55 e^{-2.58r} + 1.26 e^{-1.26r})$$

در اینجا نیز مشابه اتم بور، تعداد پایه ها ۵ تا است که در آن یک پایه برای ۱s و یک پایه برای ۲s و ۳ پایه برای ۲p_x و ۲p_y و ۲p_z در نظر گرفته شده است. نتایج در جدول زیر با نتایج مندرج در مقاله [۱۰] مقایسه شده اند.

جدول ۴-۶: ویژه مقادیر ترازهای انرژی در اتم کربن

ترازه	انرژی محاسبه شده بر اساس پایه های مقاله [۱۱]	انرژی محاسبه شده بر اساس پایه های مقاله [۱۰]
۱S	-۷/۶۸۱	-۱۱/۳۹۱۱۲
۲S	-۱/۳۱۹	-۰/۷۳۹۳۶
۲P _y	-۱/۲۴۲	-۰/۳۰۹۸۴
انرژی کل	-۲۱/۰۵۵	-۳۷/۵۴۹۵۴

که باز هم می بینیم مقادیر محاسبه شده اختلاف زیادی از مقادیر موجود در مقاله [۱۰] (حدود ۴۰٪ در انرژی کل) دارند. در اینجا ملاحظه می شود که توزیع احتمال حضور الکترون برای انرژی اول روی تراز ۱s بیشتر است. انرژی بعدی مربوط به تراز ۲s می باشد ولی به ازای انرژی سوم، توزیع احتمال روی هر دو تراز ۲p_y و ۲p_z مقدار قابل توجهی دارد. البته روی ۲p_z بیشتر است اما به طور مشخص روی یک تراز خاص نیست (جدول ۶).

جدول ۴-۷: ضرایب بسط توابع موج هارتری - فوک بر حسب توابع پایه اسلیتر

پایه	کربن (۵ پایه)	بور (۵ پایه)
	انرژی -۷/۶۸۱	انرژی -۵/۰۴۵۶۳
۱S	۰.۹۸۸۱۵۷	۰.۹۹۹۹۹۹
۲S	۰.۰۱۴۷۶۵	۰.۰۰۱۵۷۲
۲P _x	۰.۰۰۲۰۶۴	۰.۰۰۰۰۰۰

$2P_y$	۰,۰۱۹۸۳۵	۰,۰۰۰۰۰۰
$2P_z$	۰,۰۲۸۰۸۷	۰,۰۰۰۰۱۰۴
	انرژی $-1/319$	انرژی $-0/724306$
1S	۰,۴۱۰۵۴۴	۰,۵۴۱۵۴۸
2S	۰,۸۴۱۶۲۳	۰,۸۳۲۳۷۹
$2P_x$	۰,۰۷۵۳۵۸	۰,۰۰۰۰۰۰
$2P_y$	۰,۰۱۱۲۴۷	۰,۰۰۰۰۰۰
$2P_z$	۰,۲۲۲۴۳۷	۰,۱۱۷۷۸۳
	انرژی $-1/242$	انرژی $-0/332475$
1S	۰,۰۴۳۲۶۸	۰,۰۰۰۰۰۰
2S	۰,۰۸۶۹۵۳	۰,۰۰۰۰۰۰
$2P_x$	۰,۰۰۵۴۴۹	۰,۰۰۰۰۰۰
$2P_y$	۰,۳۷۳۰۷۳	۱,۰۰۰۰۰۰
$2P_z$	۰,۵۹۸۶۴۵	۰,۰۰۰۰۰۰

مقایسه با نتایج نرم افزار Gaussian ۹۸ :

یکی از روشهای حل سیستمهای مولکولی بس الکترونی که در این نرم افزار استفاده می شود، تقریب هارتری - فوک محدود شده و محدود نشده می باشد که بر اساس پایه های اسلیتر به علاوه گوسی کار می کند. این نرم افزار امروزه کاربرد وسیعی در محاسبه ساختار الکترونی مولکولها، پلیمرها و توده های اتمی پیدا کرده است. در اینجا به مقایسه نتایج حاصل از این نرم افزار با نتایج مندرج در مقاله [۱۰]، که بسیار به یکدیگر نزدیک می باشند، می پردازیم. کربن با اسپین صفر را با استفاده از تقریب RHF در این نرم افزار حل نموده که ویژه مقادیر انرژی بسیار نزدیک به ویژه مقادیر انرژی مقاله [۱۰]، می باشند. برای اتم بور و دیگر اتمها نیز این ویژه مقادیر بسیار نزدیک به ویژه مقادیر مرجع به دست می آیند.

جدول ۴-۸: مقایسه نتایج حاصل از نرم افزار Gaussian ۹۸ با مقادیر مرجع

C	نتیجه Gaussian ۹۸	انرژی در مقاله [۱۰]
1S	-۱۰,۹۱۰۱۲	-۱۱/۳۹۱۱
2S	-۰,۵۹۷۶۱	-۰/۷۳۹۴
$2P_x$	-۰,۲۱۹۲۲	-۰/۳۰۹۸۴

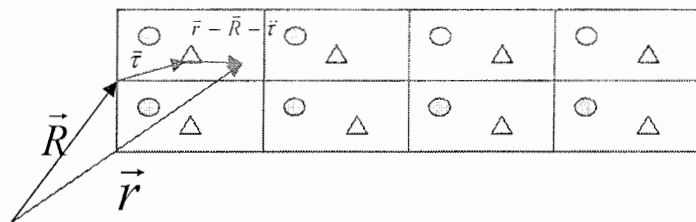
نتیجه گیری و پیشنهادات

با استفاده از تقریب هارتری - فوک طیف انرژی اتمها می تواند به طور دقیق محاسبه گردد، به شرط اینکه پایه های مناسبی از نظر تعداد و نوع آنها انتخاب شود. مشکلی که در این تقریب در اتمهای سنگینتر با آن مواجه می شویم، حل انتگرالهای کولنی است که بیشترین زمان محاسبه کامپیوتری را به خود اختصاص می دهند. می توان با استفاده از روشهای پیشرفته تری مانند روش مونت - کارلو زمان محاسبه انتگرالهای کولنی را کاهش داد. همچنین می توان علاوه بر پایه های اسلیتر سری پایه های دیگری مانند پایه های گوسی را نیز به مساله وارد نمود، تا به جوابهای دقیقتری برسیم. این مساله به آسانی قابل تعمیم به تقریب هارتری - فوک محدود نشده جهت محاسبه طیف انرژی اتمهای مغناطیسی و نیز محاسبه مغناطش آنها می باشد. با استفاده از توابع پایه پیچیده تر که در آنها محاسبه انتگرالهای کولنی چند مرکزی امکان پذیر باشد، می توان این تقریب را در مورد مولکولها و یا پلیمرها نیز به کار برد. با توجه به اهمیت روز افزون محاسبه طیف انرژی مولکولها در ترابرد الکترونی از میان پلیمرها، از این تقریب می توان برای محاسبه اثر بر همکنش الکترون - الکترون بر منحنی جریان - ولتاژ استفاده نمود.

ضمیمه الف

ساختار نواری الکترونی در تقریب بستگی قوی

اگر فرض کنیم $\varphi_{i\alpha}(\vec{r})$ پایه های اتمی باشند که $i = \vec{R}, \vec{\tau}$ موقعیت اتم i که \vec{R} موقعیت سلول و $\vec{\tau}$ موقعیت اتم داخل سلول با پایه چند اتمی است. α شماره اربیتال اتمی روی هر اتم است.



شکل A-1: نمایش مختصات اتمهای درون سلول واحد اولیه

در نتیجه تابع موج کل بلور به صورت زیر است:

$$\varphi_{\vec{K}, \vec{\tau}, \alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}) \quad (\text{الف-1})$$

برای بدست آوردن انرژی باید مقدار میانگین هامیلتونی را نسبت به این توابع بدست آوریم:

$$\langle \varphi_{\vec{k}, \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{\vec{k}', \vec{\tau}', \alpha'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}' - i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \varphi_{\vec{R}, \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{\vec{R}', \vec{\tau}', \alpha'} \rangle \quad (\text{الف-۲})$$

با تغییر مبدا مختصات به $\vec{R}'' = \vec{R} - \vec{R}'$ داریم:

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}''} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R} - \vec{R}'') - i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha}(\vec{r}) | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'}(\vec{r}) \rangle =$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \underbrace{e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}}}_{\delta_{\vec{k}, \vec{k}'}} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}''} \langle \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle =$$

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}''} \langle \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle \quad (\text{الف-۳})$$

و از آنجا داریم:

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \langle \varphi_{0, \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle + \sum_{\vec{R}'' \neq 0} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}''} \langle \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle \quad (\text{الف-۴})$$

می دانیم که:

$$H = H_a + \Delta u(\vec{r}) \quad (\text{الف-۵})$$

H_a هامیلتونی یک اتم منفرد در هر نقطه شبکه است و $\Delta u(\vec{r})$ شامل همه تصحیحاتی است که روی پتانسیل اتمی انجام می شود تا پتانسیل تناوبی بلور را ایجاد کند.

$$\langle \varphi_{0, \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle = \varepsilon_a \delta_{\vec{\tau}, \vec{\tau}'} + \alpha$$

که $\alpha = - \int \varphi_{0, \vec{\tau}, \alpha}^*(\vec{r}) \Delta u \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'}(\vec{r}) d\vec{r}$ و Δu منفی است.

$$\langle \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha} | H | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle = \varepsilon_a \langle \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha} | \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'} \rangle - \beta_{\vec{R}''}$$

که در آن $\beta_{\vec{R}''} = - \int \varphi_{\vec{R}'', \vec{\tau}, \alpha}(\vec{r}) \Delta u \varphi_{0, \vec{\tau}', \alpha'}(\vec{r}) d\vec{r}$ در نتیجه داریم:

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_a - \alpha - \sum_{\vec{R}'' \neq 0} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}''} \beta_{\vec{R}''}$$

ضمیمه ب

محاسبه انتگرالهای کولنی

در اینجا به عنوان نمونه یکی از انتگرالهای کولنی اتم بریلیم را محاسبه می کنیم.

$$u_{1111} = \iint \frac{|\varphi_{1s}^{STO}(\vec{r})|^2 |\varphi_{1s}^{STO}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (ب-۱)$$

با استفاده از جدول ۱ مقاله [۱]، تابع موج اسلیتر نوع ۱s دارای دو زتای متفاوت می باشد. تابع موج اسلیتر مربوط به زتای اول با توجه به رابطه (۳-۴) به صورت زیر است.

$$\varphi_{1s}^{STO}(\vec{r}) = R_{1s}^{STO}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{[2(3.4703)]^{\frac{3}{2}}}{(2!)^{\frac{1}{2}}} r e^{-3.4703r} \right) \quad (ب-۲)$$

$$d^3\vec{r} = r^2 dr d\Omega = r^2 dr d(\cos(\theta)) d\varphi$$

با استفاده از هارمونیکهای کروی پتانسیل $V(\vec{r} - \vec{r}')$ را به شکل زیر می نویسیم.

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(r <)^l}{(r >)^{l+1}} P_l(\cos(\theta))$$

برای سادگی کار، بردار \vec{r} را در جهت محور Z ها در نظر می گیریم. در این صورت θ زاویه \vec{r} با محور Z ها صفر و θ' زاویه \vec{r}' محور Z ها مساوی θ خواهد شد.

$$\begin{cases} \theta = 0 \\ \theta' = \theta \end{cases}$$

در نتیجه انتگرال (ب-۱) به صورت زیر نوشته می شود.

$$u_{1111} = \frac{1}{(4\pi)^2} \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r'^4 \left[\frac{[2(3.4703)]^{\frac{3}{2}}}{(2!)^{\frac{1}{2}}} e^{-3.4703r'} \right]^2 \left[\frac{[2(3.4703)]^{\frac{3}{2}}}{(2!)^{\frac{1}{2}}} e^{-3.4703r} \right]^2 \frac{(r <)^l}{(r >)^{l+1}} dr dr' \int P_l(\cos(\theta)) d\Omega \int d\Omega' \quad (ب-۳)$$

در انتگرال بالا ابتدا باید قسمت زاویه ای را حل کنیم تا مقدار مربوط به l مشخص شود. در صورت غیر صفر بودن آن، قسمت شعاعی را حل می کنیم. شرط نرمالیزاسیون منجر به رابطه زیر می شود.

$$\int \int P_l(\cos(\theta)) d\Omega d\Omega' = (4\pi) \int_{-1}^1 P_l(\cos(\theta)) (2\pi) d(\cos(\theta)) = 8\pi^2 (2\delta_{l0}) \quad (ب-۴)$$

با توجه به اینکه به ازای $l = 0$ جمله غیر صفر داریم، لذا با توجه به روابط بالا انتگرال (ب-۳) به شکل زیر است.

$$u_{11,11} = \left[\frac{[2(3.4703)]^{\frac{3}{2}}}{(2!)^{\frac{1}{2}}} \right]^4 \int_0^{\infty} e^{-2 \times 3.4703 r'} r'^4 dr' \left[\int_0^{\infty} e^{-2 \times 3.4703 r} \frac{r'^{l+4}}{r'^{l+1}} dr + \int_0^{\infty} e^{-2 \times 3.4703 r} \frac{r'^l}{r'^{l-3}} dr \right]$$

پس از حل انتگرالهای شعاعی بالا، پتانسیل کولنی $u_{11,11}$ برابر با مقدار زیر است.

$$u_{11,11} = 2.16894$$

پتانسیل های کولنی و تبدالی دیگر نیز به همین ترتیب قابل محاسبه می باشند. به دلیل اینکه محاسبه به این روش زمان زیادی می گیرد، با استفاده از نرم افزار Mathematica برنامه ای را نوشته ایم که ورودی آن توابع موج اسلیترمی باشند. پس از اجرای این برنامه، تمامی انتگرالهای کولنی محاسبه شده و در یک فایل ذخیره می شوند.

```
SetDirectory["F:\Vajihe\integral"]; Directory[];
STM = OpenWrite["Integral (C) .dat", FormatType -> OutputForm];
Clear[ξ1, ξ2, ξ3, ξ4, ξ5, ξ6, ξ7, ξ8, ξ9, ξ10, n, m, AO, R1, R2, result, YM, A, radius, 1]
(*Boron (Tutihasi1947)*) (*ξ=20.26;α=4.73;ε=5.11;β=5.94;τ=2.08;γ=1.25;μ=1.54;
δ=1.82;ξ=0.47;ε=0.79;*)
(*Boron (clementi1962)*) (*ξ=4.4661;α=7.8500;ε=0.8320;β=1.1565;τ=1.9120;
γ=3.5213;μ=0.8783;δ=1.3543;ξ=2.2296;ε=5.3665;*)
(*Berelium (L=S, 2 s+1=1 (2 (1 s), 4 (2 s) (Clementi1962)*)
(*ξ1=3.4703;ξ2=6.3681;ξ3=0.7516;ξ4=0.9084;ξ5=1.4236;ξ6=2.7616;
n=1;m=2;AO=6;*)
(*Carbon (L=S, 2 s+1=1) (2 (1 s) 4 (2 s) 4 (2 p) (Clementi1962)*)
ξ1 = 5.4125; ξ2 = 9.2863; ξ3 = 1.0311; ξ4 = 1.5020; ξ5 = 2.5897; ξ6 = 4.2595; ξ7 = 0.9554;
ξ8 = 1.4209; ξ9 = 2.5873; ξ10 = 6.3438;
n = 1; m = 2; AO = 18;
R1s1[r_] = (2 * ξ1)^(n+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * n]] r^(n-1) * Exp[-ξ1 * r];
R1s2[r_] = (2 * ξ2)^(n+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * n]] r^(n-1) * Exp[-ξ2 * r];
R2s1[r_] = (2 * ξ3)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ3 * r]; R2s2[r_] = (2 * ξ4)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ4 * r];
R2s3[r_] = (2 * ξ5)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ5 * r];
R2s4[r_] = (2 * ξ6)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ6 * r];
```

```

R2p1[r_] =  $\frac{(2 * \zeta 7)^{m + \frac{1}{2}}}{\sqrt{\text{Factorial}[2 * m]}}$  rm-1 * Exp[- $\zeta 7 * r$ ];
R2p2[r_] =  $\frac{(2 * \zeta 8)^{m + \frac{1}{2}}}{\sqrt{\text{Factorial}[2 * m]}}$  rm-1 * Exp[- $\zeta 8 * r$ ];
R2p3[r_] =  $\frac{(2 * \zeta 9)^{m + \frac{1}{2}}}{\sqrt{\text{Factorial}[2 * m]}}$  rm-1 * Exp[- $\zeta 9 * r$ ];
R2p4[r_] =  $\frac{(2 * \zeta 10)^{m + \frac{1}{2}}}{\sqrt{\text{Factorial}[2 * m]}}$  rm-1 * Exp[- $\zeta 10 * r$ ];
Y1s[ $\theta$ _,  $\phi$ _] = SphericalHarmonicY[0, 0,  $\theta$ ,  $\phi$ ];
Y2s[ $\theta$ _,  $\phi$ _] = SphericalHarmonicY[0, 0,  $\theta$ ,  $\phi$ ];
Y2px[ $\theta$ _,  $\phi$ _] = SphericalHarmonicY[1, 1,  $\theta$ ,  $\phi$ ] + SphericalHarmonicY[1, -1,  $\theta$ ,  $\phi$ ];
Y2py[ $\theta$ _,  $\phi$ _] = SphericalHarmonicY[1, 1,  $\theta$ ,  $\phi$ ] - SphericalHarmonicY[1, -1,  $\theta$ ,  $\phi$ ];
Y2pz[ $\theta$ _,  $\phi$ _] = SphericalHarmonicY[1, 0,  $\theta$ ,  $\phi$ ];
(*****)

R11 = {R1s1[r1], R1s2[r1], R2s1[r1], R2s2[r1], R2s3[r1], R2s4[r1], R2p1[r1],
      R2p2[r1], R2p3[r1], R2p4[r1], R2p1[r1], R2p2[r1], R2p3[r1], R2p4[r1], R2p1[r1],
      R2p2[r1], R2p3[r1], R2p4[r1]};
R22 = {R1s1[r2], R1s2[r2], R2s1[r2], R2s2[r2], R2s3[r2], R2s4[r2], R2p1[r2],
      R2p2[r2], R2p3[r2], R2p4[r2], R2p1[r2], R2p2[r2], R2p3[r2], R2p4[r2], R2p1[r2],
      R2p2[r2], R2p3[r2], R2p4[r2]};
YM = {Y1s[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y1s[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2s[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2s[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2s[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2s[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2px[ $\theta$ ,  $\phi$ ],
      Y2px[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2px[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2px[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2py[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2py[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2py[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2py[ $\theta$ ,  $\phi$ ],
      Y2pz[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2pz[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2pz[ $\theta$ ,  $\phi$ ], Y2pz[ $\theta$ ,  $\phi$ ]};
Do[
  F[r1_, r2_] = R11[[i]] * R11[[j]] * R22[[m]] * R22[[n]];
  Y[ $\theta$ _,  $\phi$ _] = Conjugate[YM[[i]]] * YM[[j]] * Conjugate[YM[[m]]] * YM[[n]];
  A = Table[Integrate[Sin[ $\theta$ ] LegendreP[1, Cos[ $\theta$ ]] Y[ $\theta$ ,  $\phi$ ], { $\theta$ , 0,  $\pi$ }, { $\phi$ , 0, 2  $\pi$ }, {1, 0, 5}];
  result = 0;
Do[
  If[A[[k]]  $\neq$  0, l = k - 1;
  radius = NIntegrate[ $\frac{y^{1+2}}{x^{1-1}}$  F[x, y], {x, 0,  $\infty$ }, {y, 0, x}] +
  NIntegrate[ $\frac{x^{1+2}}{y^{1-1}}$  F[x, y], {x, 0,  $\infty$ }, {y, x,  $\infty$ };
  result = result + 4  $\pi$  * A[[k]] * radius;
  , {k, 1, 6}]
  (*Print[i, j, m, n, " ----> " , result*]; Write[STM, result];
  , {i, 1, AO}, {j, 1, AO}, {m, 1, AO}, {n, 1, AO}]
Close[STM];

```

ضمیمه پ

محاسبه هامیلتونی مختل نشده

در رابطه (۲-۳۶)، h_{ij} هامیلتونی مختل نشده سیستم تک ذره ای است، چون هامیلتونی سیستم N الکترونی را معادل با مجموع هامیلتونی سیستم های تک ذره ای در نظر گرفته ایم.

$$h_{ij} = \langle b_i | h | b_j \rangle, \quad h = H^{(1)}$$

$$H^{(1)} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{ze^2}{|\vec{r} - R|}$$

که در آن R مکان هسته و \vec{r} مکان الکترونهاست. مبدا مختصات را روی هسته اتم در نظر می گیریم.

همانطور که از رابطه (۲-۲۵) مشاهده می کنیم، $|b_i\rangle$ ها پایه های اسلیتر گونه سیستم تک ذره ای می باشند که ما توابع موج هارتری - فوک را بر اساس آنها بسط می دهیم. در اینجا به عنوان نمونه h_{11} را برای اتم بریلیم، محاسبه خواهیم کرد.

$$h_{11} = \langle b_1 | -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} | b_1 \rangle - ze^2 \langle b_1 | \frac{1}{r} | b_1 \rangle \quad (پ-۱)$$

می دانیم لاپلاسیان در مختصات کروی به صورت زیر است.

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

با استفاده از رابطه (ب-۲) در ضمیمه ب، رابطه (پ-۱) را به دست می آوریم. چون در واحد اتمی کار می کنیم، $\hbar = e = m = 1$ در نظر می گیریم.

$$h_{11} = -\frac{[2(3.4703)]^3}{16\pi} \int re^{-3.4703r} \bar{\nabla}^2 (re^{-3.4703r}) r^2 dr \int d\Omega - 4 \times \frac{[2(3.4703)]^3}{8\pi} \int_0^\infty r^3 e^{-2 \times 3.4703r} dr \int d\Omega$$

$$-\frac{[2(3.4703)]^3}{4} \int_0^\infty re^{-3.4703r} \frac{\partial}{\partial \bar{r}^2} [\bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}^2} (re^{-3.4703r})] dr - 2 \times [2(3.4703)]^3 \int_0^\infty r^3 e^{-2 \times 3.4703r} dr = -7.85971$$

به همین ترتیب بقیه عناصر ماتریس هامیلتونی مختل نشده نیز محاسبه خواهند شد. برنامه ای که در ذیل آورده شده است، با استفاده از نرم افزار Mathematica نوشته شده که برای به دست آوردن جمله اول رابطه (ب-۱) می باشد.

```
SetDirectory["F:\Vajihe\integral"]; Directory[];
STM = OpenWrite["H0S(B18AO).dat", FormatType -> OutputForm];
Clear[ξ1, ξ2, ξ3, ξ4, ξ5, ξ6, ξ7, ξ8, ξ9, ξ10, Z, k, result, smatrix, i, j, AO, n, m,
T1, T2, T3, a, b]; Clear[R1s1, R1s2, R2s1, R2s2, R2s3, R2s4, R2p1, R2p2, R2p3, R2p4,
Ψ1, Ψ2, Ψ3, Ψ4, Ψ5, Ψ6, Ψ7, Ψ8, Ψ9, Ψ10];
(*Helium (2 (1 s)) (Roetti&Clementi1974)*)
(*ξ1=1.45;ξ2=2.91;Z=2;AO=2;n=1;m=1;*)
(*Boron (Tutihasi1947)*) (*ξ=20.26;α=4.73;ε=5.11;β=5.94;τ=2.08;γ=1.25;μ=1.54;
δ=1.82;ξ=0.47;ε=0.79;Z=5;*)
(*Boron (clementi1962)*) (*ξ=4.4661;α=7.8500;ε=0.8320;β=1.1565;τ=1.9120;
γ=3.5213;μ=0.8783;δ=1.3543;ξ=2.2296;ε=5.3665;Z=5;*)
(*Berelium (L=S, 2 s+1=1 (2 (1 s)), 4 (2 s)) (Clementi1962)*)
(*ξ1=3.4703;ξ2=6.3681;ξ3=0.7516;ξ4=0.9084;ξ5=1.4236;ξ6=2.7616;
n=1;m=2;AO=6;Z=4;*)
(*Carbon (L=S, 2 s+1=1) (2 (1 s)) 4 (2 s) 4 (2 p)) (Clementi1962)*)
(*ξ1=5.4125;ξ2=9.2863;ξ3=1.0311;ξ4=1.5020;ξ5=2.5897;ξ6=4.2595;ξ7=0.9554;
ξ8=1.4209;ξ9=2.5873;ξ10=6.3438;
n=1;m=2;AO=18;Z=6;*)
(*boron*)
ξ1 = 4.4661; ξ2 = 7.85; ξ3 = 0.8320; ξ4 = 1.1565; ξ5 = 1.9120; ξ6 = 3.5213; ξ7 = 0.8783;
ξ8 = 1.3543; ξ9 = 2.2296; ξ10 = 5.3665;
n = 1; m = 2; AO = 18; Z = 5;
R1s1[r_] = (2 * ξ1)^(n+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * n]] r^(n-1) * Exp[-ξ1 * r];
R1s2[r_] = (2 * ξ2)^(n+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * n]] r^(n-1) * Exp[-ξ2 * r];
R2s1[r_] = (2 * ξ3)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ3 * r]; R2s2[r_] = (2 * ξ4)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ4 * r];
R2s3[r_] = (2 * ξ5)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ5 * r]; R2s4[r_] = (2 * ξ6)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ6 * r];
R2p1[r_] = (2 * ξ7)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ7 * r];
R2p2[r_] = (2 * ξ8)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ8 * r];
R2p3[r_] = (2 * ξ9)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ9 * r];
R2p4[r_] = (2 * ξ10)^(m+1/2) / Sqrt[Factorial[2 * m]] r^(m-1) * Exp[-ξ10 * r];
```

```

Y1s[θ_, φ_] = SphericalHarmonicY[0, 0, θ, φ];
Y2s[θ_, φ_] = SphericalHarmonicY[0, 0, θ, φ];
Y2px[θ_, φ_] = SphericalHarmonicY[1, 1, θ, φ] + SphericalHarmonicY[1, -1, θ, φ];
Y2py[θ_, φ_] = SphericalHarmonicY[1, 1, θ, φ] - SphericalHarmonicY[1, -1, θ, φ];
Y2pz[θ_, φ_] = SphericalHarmonicY[1, 0, θ, φ];
Ψ1[r_, θ_, φ_] = R1s1[r] * Y1s[θ, φ]; Ψ2[r_, θ_, φ_] = R1s2[r] * Y1s[θ, φ];
Ψ3[r_, θ_, φ_] = R2s1[r] * Y2s[θ, φ]; Ψ4[r_, θ_, φ_] = R2s2[r] * Y2s[θ, φ];
Ψ5[r_, θ_, φ_] = R2s3[r] * Y2s[θ, φ]; Ψ6[r_, θ_, φ_] = R2s4[r] * Y2s[θ, φ];
Ψ7[r_, θ_, φ_] = R2p1[r] * Y2px[θ, φ]; Ψ8[r_, θ_, φ_] = R2p2[r] * Y2px[θ, φ];
Ψ9[r_, θ_, φ_] = R2p3[r] * Y2px[θ, φ]; Ψ10[r_, θ_, φ_] = R2p4[r] * Y2px[θ, φ];
Ψ11[r_, θ_, φ_] = R2p1[r] * Y2py[θ, φ]; Ψ12[r_, θ_, φ_] = R2p2[r] * Y2py[θ, φ];
Ψ13[r_, θ_, φ_] = R2p3[r] * Y2py[θ, φ]; Ψ14[r_, θ_, φ_] = R2p4[r] * Y2py[θ, φ];
Ψ15[r_, θ_, φ_] = R2p1[r] * Y2pz[θ, φ]; Ψ16[r_, θ_, φ_] = R2p2[r] * Y2pz[θ, φ];
Ψ17[r_, θ_, φ_] = R2p3[r] * Y2pz[θ, φ]; Ψ18[r_, θ_, φ_] = R2p4[r] * Y2pz[θ, φ];
(*****
Ψ = {Ψ1[r, θ, φ], Ψ2[r, θ, φ], Ψ3[r, θ, φ], Ψ4[r, θ, φ], Ψ5[r, θ, φ], Ψ6[r, θ, φ],
      Ψ7[r, θ, φ], Ψ8[r, θ, φ], Ψ9[r, θ, φ], Ψ10[r, θ, φ], Ψ11[r, θ, φ], Ψ12[r, θ, φ],
      Ψ13[r, θ, φ], Ψ14[r, θ, φ], Ψ15[r, θ, φ], Ψ16[r, θ, φ], Ψ17[r, θ, φ], Ψ18[r, θ, φ]};
Do[
  T1[r_, θ_, φ_] = r^2 * D[Ψ[[j]], r];
  T2[r_, θ_, φ_] = Sin[θ] * D[Ψ[[j]], θ];
  T3[r_, θ_, φ_] = 1 / (r^2 Sin[θ]^2) * D[Ψ[[j]], {φ, 2}];
  F[r_, θ_, φ_] = 1 / r^2 * Derivative[1, 0, 0][T1][r, θ, φ] +
    1 / (r^2 Sin[θ]) * Derivative[0, 1, 0][T2][r, θ, φ] + T3[r, θ, φ];
  a = Integrate[-0.5 * r^2 * Sin[θ] * Conjugate[Ψ[[i]]] * F[r, θ, φ], {φ, 0, 2 * π}, {θ, 0, π},
    {r, 0, ∞}];
  b = Integrate[r * Sin[θ] * Conjugate[Ψ[[i]]] * Ψ[[j]], {φ, 0, 2 * π}, {θ, 0, π}, {r, 0, ∞}];
  smatrix = Integrate[r^2 * Sin[θ] * Conjugate[Ψ[[i]]] * Ψ[[j]], {φ, 0, 2 * π}, {θ, 0, π}, {r, 0, ∞}];
  result = a - Z * b; Print[i, " ", j, " ----> ", result, " ", smatrix];
  Write[STM, i, " ", j, " ", result, " ", smatrix];
  , {i, 1, AO}, {j, 1, AO}]
Close[STM];

```

ضمیمه ت

برنامه کامپیوتری حل خودسازگار معادلات هارتری – فوک

این برنامه که دارای تعدادی زیر برنامه می باشد، از یک قسمت اصلی تشکیل شده است. در حلقه مرکزی که با SELF_CONSISTENT_LOOP مشخص شده است، پس از محاسبه عناصر هامیلتونی توسط ویژه مقادیر حدسی ورودی در زیر برنامه set_Hamiltonian، هامیلتونی قطری شده و ویژه مقادیر و ویژه توابع آن در زیر برنامه eigen_value حساب می شوند. در نهایت با مخلوط کردن ویژه مقادیر قدیم و محاسبه شده در این مرحله در زیر برنامه mixing، ویژه مقادیر جدید برای مرحله بعد تعیین می شوند.

```
module params
```

```
integer N,Number_Electrons,Z,LDH,LDEVEC,maxit,domain,count,mixflag
```

```
real( $\lambda$ ) mix,tolerance,error,E_HF
```

```
integer , allocatable :: indices(:)
```

```
complex , allocatable :: H(:,:),Evector(:,:),Smatrix(:,:)
```

```
real( $\lambda$ ) , allocatable :: c_guess(:,:),c_new(:,:),Evalue(:),h $\circ$ (:,:),U(:,:,:),Rho(:,:)
```

```
end module params
```

**!This program self-consistently computes eigen values and eigen vectors of closed-shell atoms
!in the Restricted Hartree - Fock Approximation . N is number of basis set.**

```
program RHF  
implicit none
```

```
call read_params  
call write_inputs
```

```
count=0
```

```
error=1d5
```

```
SELF_CONSISTENT_LOOP : Do while(error > tolerance)
```

```

        count=count+1
        print*,count,error
        if (count > maxit)then
            print*,'error decreases slowly,or iterations is exceeded from max iteration=',maxit
            stop
        end if
        call set_Hamiltonian
        call eigen_value
        call mixing
        call write_output

        c_guess=c_new
    end do SELF_CONSISTENT_LOOP

    write(r*,*)' Total Energy (eV)   = ',E_HF*(r,r(
end program RHF

```

INPUTS

```

subroutine read_params
implicit none
integer i,j,k,l,a,b,c,d

open(1,file='input(C).dat')
open(r,file='output(C\AO).dat')
open(r,file='integral(C\AO).dat')
open(f,file='H·S(C\AO).dat')

read(1,*)Number_electrons,N,Z
read(1,*) maxit,tolerance,mix,mixflag

allocate (indices(N),H(N,N),Evector(N,N),Smatrix(N,N),c_guess(N,N)&
, &c_new(N,N),Evalue(N),h·(N,N),U(N,N,N,N),Rho(N,N))

read(1,*) ((c_guess(i,j),j=1,N),i=1,N)

Do i=1,N
    Do j=1,N
        read(f,*)a,b,h·(i,j),Smatrix(i,j)
    enddo
enddo

Do i=1,N
    Do j=1,N
        Do k=1,N

```

```

    Do l=1,N
        read(r,*),a,b,c,d,U(i,j,k,l)
    end do
end do
end do
end do
end do

LDH=N
LDEVEC=N
domain=N*N
end subroutine read_params

!
!           HAMILTONIAN & EIGENVALUES & EIGENVECTORS
!
subroutine set_Hamiltonian
implicit none
integer i,j,k,l,landa
real(lam) sum1,sumr,fermi_dirac

!Calculation of Rho(i,j)=r*Sum{C(i,landa)*C(j,landa)} over landa
Do k=1,N
    Do l=1,N
        sum1=.
        Do landa=1,Number_Electrons/r
            sum1=sum1+c_guess(k,landa)*c_guess(l,landa)
        end do
        Rho(k,l)=r.*sum1
    end do
end do
!           Setting Hamiltonian : H(i,j)=h.(i,j)+Sum{[U(i,j;k,l)-.delta*U(i,k;j,l)]*Rho(k,l)} over
(k,l)

Do i=1,N
    Do j=1,N
        sumr=.
        Do k=1,N
            Do l=1,N
                sumr=sumr+(U(i,j,k,l)-.delta*U(i,k,j,l))*Rho(k,l)
            end do
        end do
    end do

    H(i,j)=h.(i,j)+sumr
end do
end do

!           Calculation of Total Energy of Hartree Fock

```

```

sum1=.
Do i=1,Number_Electrons/r
    sum1=sum1+Evalue(indices(i))
enddo
sumr=.
Do i=1,N
    Do j=1,N
        sumr=sumr+Rho(i,j)*h.(i,j)
    enddo
enddo

E_HF = sum1+.Δ*sumr

end subroutine set_Hamiltonian
!-----!

subroutine eigen_value
implicit none
integer i,j
complex Eval(N),alpha(N),beta(N)
call GVCCG (N, H, LDH, Smatrix, LDH, ALPHA, BETA, EVECTOR, LDEVE)
DO i=1, N
    EVAL(i) = ALPHA(i)/BETA(i)
enddo

Evalue =Real(Eval)
call SortIndex(Evalue,N,indices)

Do i = 1,N
c_new(:,i)=Evector(:,indices(i)) ! Align eigen vectors versus its respected energy
Enddo

ΔΔformat ('%x,f%e,%e')
end subroutine eigen_value
!-----!

!      MIXING ( LINEAR )
!-----!

subroutine mixing
use params
use bro
implicit none
real(λ) c_new_line(domain),c_guess_line(domain)
integer i

c_new=mix*c_new+(1-mix)*c_guess
error= sum(abs(c_new - c_guess))

end subroutine mixing

```

ضمیمه ث

برنامه کامپیوتری مدل مولکول سه اتمی هیدروژن با دو الکترون

مولکول سه اتمی با شکل مثلثی و انرژی اتمی صفر در نظر بگیرید. برنامه زیر ویژه مقادیر و ویژه توابع و چگالی بار و انرژی کل حالت پایه را حساب می کند. همانطور که در خروجی دیده می شود، احتمال حضور الکترون روی هر سه اتم یکسان استخراج می شود. این نتیجه منطبق بر حدس تحلیلی موجود در بخش (۲-۳) می باشد.

INPUTS:

t=-۱. U=۲. V=۱. JXC=۰.۱

۰.۲ ۱.۵ -۰.۶ Gaussed eigen vector

!

OUTPUTS:

Ground state energy of H.F Hamiltonian= -۱.۸۶۶۶۶۷

eigen vector of ground state H.F= ۰.۵۷۷۳۵۰۲ ۰.۵۷۷۳۵۰۴ ۰.۵۷۷۳۵۰۳

Total density = ۲.۰۰۰۰۰۰

Density on atom = ۰.۶۶۶۶۶۶۵

Total energy of the ground state($\sum e_i \text{value} - (U + \sum V + \sum J) / 3$)= -۵.۲۰۰۰۰۰

!

!Consider a triatomic hydrogen molecule of triangular shape with onsite energy .

!and hopping integral t. This program solves the H_3^+ problem within the Restricted Hartree-Fock

!approximation, (call the onsite Coulomb integrals U, the interatomic Coulomb integrals V,

!and the exchange integrals J). By solving, we obtain the eigenvalues

! and eigenstates, the ground state charge density and total energy

!*****

module params

real U,V,JXC,t,Ground_state_energy,Density

!real ,parameter :: U=۲.,t=-۱.,JXC=۰.۱,V=۱.

INTEGER LDA,LDEVEC, N,m

PARAMETER (N=۳,LDA=۳,LDEVEC=۳)

```

real EVALUE(N),c(r),c_new(r),sr,Emin
complex Hamiltonian(N,N), EVECTOR(N,N)
end module params
!*****
program Hr_rElectron
implicit none
real telorance,error
integer i,j,count
sr=sqrt(r,.)
open(r,File='output.r.r')
call read_params
count=.
error=1d9
telorance=1d-6
do while(error > telorance)
  count=count+1
  print*,count
  call Calculating_Eigenvalues
  Emin=minval(EVALUE)
  do i=1,N
    if(Emin == EVALUE(i)) m=i
  enddo
  do i=1,N
    c_new(i)=EVECTOR(i,m)
  enddo
  error=sum(abs(c_new-c))
  c=c_new
enddo
call write_output
end program Hr_rElectron
!*****
subroutine calculating_eigenvalues

  call set_hamiltn
  CALL EVCHF (N, Hamiltonian, LDA, EVALUE, EVECTOR, LDEVEC)
  CALL WRRRN ('EVALUE', 1, N, EVALUE, 1, .)
  CALL WRCRN ('EVECTOR', N, N, EVECTOR, LDEVEC, .)

end subroutine calculating_eigenvalues
!*****
subroutine set_hamiltn

Hamiltonian(1,1)=U*c(1)**r+(r*V-JXC)*(c(r)**r+c(r)**r)
Hamiltonian(1,r)=t+r*(JXC-V)*c(1)*c(r)
Hamiltonian(r,1)=t+r*(JXC-V)*c(1)*c(r)
Hamiltonian(r,1)=Hamiltonian(1,r)
Hamiltonian(r,r)=U*c(r)**r+(r*V-JXC)*(c(1)**r+c(r)**r)
Hamiltonian(r,r)=t+r*(JXC-V)*c(r)*c(r)

```



```

Hamiltonian(r,1)=Hamiltonian(1,r)
Hamiltonian(r,r)=Hamiltonian(r,r)
Hamiltonian(r,r)=U*c(r)**r+(r*V-JXC)*(c(1)**r+c(r)**r)
end subroutine set_hamiltn
!*****
subroutine read_params
open(1,File='input_Hr,r.r')
! HOPPINGS
read(1,*)t,U,V,JXC
read(1,*)(c(i),i=1,N)
!c1=sr**1
!cr=c1
!cr=c1
end subroutine read_params

```

ضمیمه ج

برنامه کامپیوتری بررسی یک سیستم دو حالت با استفاده از مدل هبارد

سیستم دو حالت ای را در نظر بگیرید که الکترونها روی هر جایگاه دارای بر هم کنش کولنی با هم باشند. هر جایگاه در ابتدا دارای بار اولیه می باشد. پس از اتصال دو اتم به هم می توان میزان بار موجود روی هر اتم را بررسی کرد. نتایج منتج از این برنامه به تفصیل در بخش (۳-۳) بحث شده است.

```
module params
integer N,LDH,LDEVEC
parameter (N=۲,LDH=N,LDEVEC=N)
real c(N),c_new(N),Emin,t,u,Evalue(N),n0,mix,tolerance,onsite(N)
complex H(N,N),Evector(N,N)
integer m,e,maxit
end module params
!
!This program computes eigen values and eigen vectors of two states system at RHF Approximation !as
!a self-consistently. This program is in fact the investigation of charge transfer phenomena by !using
!HUBBARD model.
!
program H۲
implicit none
integer i,count
real error
call read_params
count=۰
error=۱d۵
write(۲۰,*) 'count,error,(c_new(i),i=۱,N)'
do while(error>tolerance)
count=count+۱
!print*,count,error
if (count > maxit)then
print*,'error decreases slowly,or iterations is exceeded from max iteration=',maxit
stop
end if
call set_Hamiltonian
call eigen_value
call mixing
write(۲۰,*) count,error,(c_new(i),i=۱,N)
error=sum(abs(c_new-c))
```

```

        c=c_new
end do
call write_output
end program Hγ

!-----
subroutine read_params
implicit none
integer i
open(λ.,file='inputλ.dat')
open(γ.,file='output.dat')
read(λ.,*) t,u,n·
read(λ.,*) (c(i),i=λ,N)
read(λ.,*) maxit,tolorance,mix
read(λ.,*) (onsite(i),i=λ,N)
write(γ.,*) 'initial guess of c(N)=',(c(i),i=λ,N)
end subroutine read_params
!-----

subroutine set_Hamiltonian
implicit none
H(λ,λ)=(u*(c(λ)**γ-n·))+onsite(λ)
H(λ,γ)=t
H(γ,λ)=t
H(γ,γ)=(u*(c(γ)**γ-n·))+onsite(γ)
end subroutine set_Hamiltonian
!-----

subroutine eigen_value
implicit none
integer i
call EVCHF (N, H, LDH, Evalue,Evector, LDEVEC)
!do i=λ,N
!Evalue(i)=((H(λ,λ)+H(γ,γ))/γ)-(-λ)**i*sqrt(((H(λ,λ)-H(γ,γ))/γ)**γ+H(λ,γ)**γ)
!Evector(λ,i)=(H(λ,γ)/sqrt((Evalue(i)-H(λ,λ))**γ+(H(λ,γ))**γ))
!Evector(γ,i)=(Evalue(i)-H(λ,λ))*Evector(λ,i)/H(λ,γ)
!enddo
Emin=minval(Evalue)
do i=λ,N
if(Emin==Evalue(i)) then
m=i
else
e=i
end if
end do
do i=λ,N
c_new(i)=Evector(i,m)
end do
end subroutine eigen_value

```

```
!-----  
subroutine mixing  
implicit none  
c_new=mix*c+(1-mix)*c_new  
end subroutine mixing
```

مراجع

- [۱] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College, ۱۹۷۶
- [۲] H. Akbarzadeh, Regional Workshop on Computational Condensed Matter Physics (ICTP), ۱۵-۲۵ April (۲۰۰۲), Isfahan, IRAN
- [۳] G. Grosso, G. P. Parravicin, "Solid State Physics", Academic Press, ۲۰۰۰
- [۴] J.P.Perdew and A.Zenger,Phys.Rev.B,۵۰۴۸۱(۱۹۸۱)
- [۵] J.C.Slater,"The Self – consistent field for molecules and solids,Vo۱۴,Hc.Grawhill.(۱۹۷۴)
- [۶] S .Gasiorowicz, " Quantum Mechanics", John Wiley&Sons,۱۹۹۶
- [۷] E.Clementi and C. Roetti , At. Data Nucl. Data tables, ۱۴, ۱۷۷ (۱۹۷۴)
- [۸] Ira. N. Levine, "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, (۱۹۹۱)
- [۹] C. Roetti, E. Clementi, J. Chem. Phys, ۶۰, ۴۷۲۵ (۱۹۷۴)
- [۱۰] E.Clementi and C.C.J.Roothan and M.Yoshimine,"Accurate Analytical Self-Consistent Field functions for atoms", Phys.Rev. vol ۱۲۷,No ۵.۱۶۱۸(۱۹۶۲)
- [۱۱] S. Tutihasi, "Analytical Expression of Self-consistent Wave Functions for Lithium, Boron, Carbon and Oxygen", Appl. Phys. Rev. Vol ۷, ۱۳۵, (۱۹۴۷)
- [۱۲] K. Esfarjani, " Special Course of Computation Methods in Nano Physics of Condensed Matter ", Kashan, Iran, (۲۲-۲۳ May ۲۰۰۲); Notes of K. Esfarjani in Condensed Matter Course in Sharif University of Technology (۲۰۰۲).

Abstract

By using the Restricted Hartree-Fock Approximation, we solve a many electron system as an atom with full-filled shell. The Hartree-Fock (HF) equations can be derived by variation of energy versus antisymmetric wave functions. For solving HF equations, Slater type orbitals (STO) have been considered. Coulomb integrals, non-perturbative Hamiltonian and overlap integrals can be calculated by using STO's. Then, HF equations are solved by self-consistent calculation. After an appropriate convergent process, the Eigen values and Eigen functions and also total energy of the ground state are being extracted. Finally, the results are compared with references values.

Application of this approximation in molecules has been also investigated in triangle molecule. Hubbard model which is special case of HF equations in the simple case of two state systems is being studied. The effect of Coulomb potential on charge transfer phenomena between these two states has been investigated.

Shahroud University of Technology

Science Faculty

The calculation of the eigen values spectrum of
atoms with the full-filled electron shells in the
Restricted Hartree-Fock Approximation

Thesis submitted for the degree of
Master of Science

By:

Vajihe Chegeni

Thesis Advisor:

Dr. Mohammad Reza Sarkardei

December ۲۰۰۵