

حل خود-سازگار معادلات پتانسیل موثر بهینه برای خوشه های فلزی در الگوی ژله ای

پیامی شبستر، محمود^۱؛ محمودی، طاهره^۲ و^۳

^۱ بخش فیزیک نظری و ریاضیات، مرکز تحقیقات هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

^۳ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد

چکیده

در این مقاله، با استفاده از تابعی تبدیلی وابسته به اوربیتال، پتانسیل موثر بهینه را با استفاده از روش تکراری ساده به دست آورده ایم. با این روش، معادلات خودسازگار کوهن-شم را برای خوشه های فلزی ساده دارای لایه های کامل آلومینیوم، لیتیوم، سدیم، پتاسیم، و سزیم در چارچوب الگوی ژله ای حل کرده و انرژی حالت پایه آنها را محاسبه کرده ایم. نتایج محاسبات ما توافق بسیار خوبی با نتایج دیگران، که از روش متفاوت استفاده کرده اند، دارد.

Self-consistent solution of the optimized effective potential equations for metal clusters in jellium model

Payami Shabestar, Mahmoud¹; Mahmoodi, Tahereh^{1,2,3}

¹Center for Theoretical Physics and Mathematics, Atomic Energy Organization of Iran, P. O. Box 11365-8486, Tehran

²Physics Department, Islamic Azad University, Branch of Sciences and Research, Tehran

³Physics Department, Faculty of Sciences, Islamic Azad University, Branch of Mash'had

Abstract

In this work, using the exchange-only orbital dependent functional, we have obtained the optimized effective potential using a simple iterative method. Using this method, we have solved the self-consistent Kohn-Sham equations for closed-shell simple metal clusters of Aluminum, Lithium, Sodium, Potassium, and Cesium in the context of the jellium model. Our results are in good agreement with other works which use a different method.

PACS No.: 7100

از تابعی تبدیلی-همبستگی وابسته به اوربیتال می باشد. با در دست داشتن یک تابعی تبدیلی-همبستگی (E_{xc}) وابسته به اوربیتال، اولین قدم محاسبه پتانسیل تبدیلی-همبستگی (V_{xc}) می باشد. این پتانسیل موضعی بوده و در معادلات کوهن-شم (KS) [2] استفاده می شود. به این کمیت پتانسیل موثر بهینه (OEP) می گویند [۳].

پتانسیل موثر بهینه شده

مقدمه

امروزه، اهمیت انتخاب تابعی تبدیلی-همبستگی درست جهت محاسبه خواص سیستمهای همبسته قوی بر هیچ یک از محققین نظریه تابعی چگالی (DFT) [1] پوشیده نیست. نتیجه بررسی های گوناگون نشان داده است که احتساب درست تصحیح خود-انرژی یکی از عوامل مهم در پیش بینی درست خواص چنین سیستمها است. یک راه برای احتساب درست خود-انرژی، استفاده

می باشند. $\varepsilon_{i\sigma}$ ویژه مقادیر معادلات KS هستند که در معادله زیر صادقند:

$$(\hat{h}_{KS\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = 0 \quad (10)$$

و داریم:

$$u_{xc\sigma}(\vec{r}) = \frac{e^2}{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r})} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}) \int d^3r' \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{j\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (11)$$

$$\bar{v}_{xc\sigma} = \int d^3r \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) v_{xc\sigma}(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (12)$$

$$\bar{u}_{xc\sigma} = \int d^3r \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) u_{xc\sigma}(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (13)$$

برای حل معادلات به صورت خود-سازگار، ابتدا با استفاده از یک تابع آزمون $v_{xc\sigma}(\vec{r})$ معادلات KS را به صورت خود-سازگار حل کرده و $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ ها و $\varepsilon_{i\sigma}$ ها را به دست می آوریم. سپس با حل معادله (۶)، $\psi_{i\sigma}^*(\vec{r})$ ها را به دست می آوریم. در قدم بعدی، کمیت

$$S_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) + c.c. \quad (14)$$

را محاسبه می کنیم که میزان دوری آن از مقدار صفر نشان دهنده دور بودن از پتانسیل خود-سازگار است. با در دست داشتن این کمیت می توان به صورت زیر پتانسیل بهتری به دست آورد:

$$v_{xc\sigma}^{new}(\vec{r}) = v_{xc\sigma}^{old}(\vec{r}) + c S_\sigma(\vec{r}) \quad (15)$$

با استفاده از این پتانسیل جدید معادلات (۶) را دوباره حل کرده و این عمل را آنقدر تکرار می کنیم تا $S_\sigma(\vec{r})$ به اندازه کافی کوچک شود. پس از آن معادلات (۱۰) را حل می کنیم تا اوربیتالها و ویژه مقادیر جدید به دست آیند. با تکرار این اعمال، اوربیتالهای خود-سازگار KS به دست می آیند که با آنها می توان انرژی حالت پایه سیستم را محاسبه کرد.

حل معادلات OEP برای خوشه ها

ما با استفاده از الگوی ژله ساده و هندسه کروی، معادلات OEP را برای خوشه های N -اتمی آلومینیم، لیتیم، سدیم، پتاسیم، و سزیم به ازای $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40$ به صورت خود-سازگار حل کرده و کمیتهای انرژی حالت پایه، انرژی تبادل، و ویژه مقادیر بالاترین تراز اشغال شده KS را به دست آورده ایم. جزئیات فرمولبندی برای خوشه های فلزی کروی

تابعی دقیق تبدلی در DFT به صورت رابطه فوق بر حسب اوربیتالهای KS بیان می شود:

$$E_x = -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i,j=1}^{N_\sigma} \int d^3r d^3r' \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{j\sigma}(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1)$$

سمت راست معادله فوق یک تابعی ضمنی از چگالی می باشد. پس از یک سری عملیات، معادله انتگرالی OEP برای این تابعی به دست می آید:

$$\int d^3r' \chi_s(\vec{r}, \vec{r}') v_x(\vec{r}') = \Lambda_x(\vec{r}) \quad (2)$$

که در آن

$$\delta n(\vec{r}) / \delta v_{eff}(\vec{r}') = \chi_s(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3)$$

و

$$\Lambda_x(\vec{r}) = -\sum_k \int d^3r' \left[\varphi_k^*(\vec{r}) \sum_{l \neq k} \frac{\varphi_l(\vec{r}) \varphi_l^*(\vec{r}')}{\varepsilon_l - \varepsilon_k} \frac{\delta E_x}{\delta \varphi_k^*(\vec{r}')} + c.c. \right] \quad (4)$$

می باشند. φ_i و ε_i ها به ترتیب اوربیتال و ویژه مقادیر KS می باشند. به خاطر پیچیدگی حل معادلات انتگرالی OEP، از آنها تنها برای سیستمهای یک بعدی استفاده شده است.

اخیراً/ستفان کومل و جان پردو روشی ابداع کرده اند [۴]

که می توان با استفاده از آن پتانسیل OEP را برای سیستمهای سه بعدی محاسبه نمود. در این روش ابتدا نشان داده می شود که معادله انتگرالی OEP معادل معادله زیر می باشد:

$$\sum_{i=1}^{N_\sigma} \psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) + c.c. = 0 \quad (5)$$

که در آن "شیفت اوربیتالی" نامیده می شود و از حل معادله غیر همگن زیر به دست می آید:

$$(\hat{h}_{KS\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) \psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) = -[v_{xc\sigma}(\vec{r}) - u_{xc\sigma}(\vec{r}) - (\bar{v}_{xc\sigma} - \bar{u}_{xc\sigma})] \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \quad (6)$$

در معادله فوق،

$$\hat{h}_{KS\sigma} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_{eff\sigma}(\vec{r}) \quad (7)$$

$$v_{eff\sigma}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc\sigma}(\vec{r}) \quad (8)$$

$$v_H(\vec{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (9)$$

در مراجع [۵ و ۶] آمده است. در این محاسبات مقادیر F_s به ترتیب برابر ۲،۰۷، ۳،۲۸، ۳،۹۳، ۴،۹۶، و ۵،۶۳ در نظر گرفته شده اند. حاصل محاسبات در جدول ۱ درج شده است.

جدول ۲: مقادیر انرژی برای خوشه های N-اتمی آلومینیوم، سدیم و سزیم مرجع [۷].

جدول ۱: مقادیر انرژی برای خوشه های N-اتمی.

اتم	N	$-E_{tot}$ (Ry)	$-E_x$ (Ry)	$-\epsilon_{HOMO}$ (Ry)
Al	2	0.0557	0.7016	0.5973
	8	-0.0653	3.0248	0.5417
	18	-0.5998	7.0987	0.4600
	20	-0.5480	7.8071	0.4316
	34	-1.4354	13.7535	0.4027
Na	40	-1.6001	15.8913	0.3955
	2	0.1988	۰،۴۴۲۸	۰،۳۶۲۶
	8	0.7470	۱،۷۵۹۸	۰،۳۲۵۲
	18	1.6148	۴،۰۳۵۴	۰،۲۸۸۸
	20	1.7956	۴،۳۹۷۴	۰،۲۶۰۰
Cs	34	3.0494	۷،۶۸۷۰	۰،۲۶۶۲
	40	3.4920	۸،۸۰۳۶	۰،۲۴۱۴
	2	0.1907	0.3335	0.2669
	8	0.7345	1.2777	0.2378
	18	1.6307	2.9043	0.2132
20	1.7980	3.1553	0.1925	
34	3.0974	5.5020	0.1974	
40	3.5465	6.2763	0.1795	

اتم	N	$-E_{tot}$ (Ry)	$-E_x$ (Ry)	$-\epsilon_{HOMO}$ (Ry)
Al	2	۰،۰۵۵۷	0.7016	0.5973
	8	-0.0653	3.0248	0.5416
	18	-0.5998	7.0987	0.4599
	20	-0.5480	7.8070	0.4326
	34	-1.4354	13.7536	0.4027
Li	40	-1.6000	15.8915	0.3956
	2	0.1866	0.5074	0.4203
	8	0.6714	2.0591	0.3781
	18	1.3952	4.7475	0.3328
	20	1.5689	5.1843	0.2999
Na	34	2.6040	9.0780	0.3036
	40	2.9865	10.4203	0.2782
	2	0.1988	0.4377	0.3581
	8	0.7470	1.7367	0.3209
	18	1.6148	3.9806	0.2852
K	20	1.7956	4.3371	0.2555
	34	3.0493	7.5807	0.2628
	40	3.4920	8.6813	0.2378
	2	0.1970	0.3693	0.2979
	8	0.7557	1.4321	0.2659
Cs	18	1.6685	3.2643	0.2382
	20	1.8431	3.5496	0.2133
	34	3.1662	6.1949	0.2211
	40	3.6247	7.0766	0.1990
	2	0.1907	0.3335	0.2669
Cs	8	0.7345	1.2779	0.2378
	18	1.6307	2.9048	0.2137
	20	1.7980	3.1561	0.1918
	34	3.0974	5.5034	0.1991
	40	3.5462	6.2788	0.1791

نتیجه گیری

در این کار ما از الگوی ژله ای و تابعی تبادل و وابسته به اوربیتال استفاده کرده و انرژی خوشه های با لایه کامل آلومینیوم، لیتیم، سدیم، پتاسیم و سزیم را محاسبه کرده ایم. برای محاسبه پتانسیل موضعی تبدلی، معادلات انتگرالی پتانسیل موثر بهینه را به روش تکراری حل کرده ایم. نتایج به دست آمده توافق خوبی با نتایج به دست آمده از روش دیگر [۷] دارد. روش اتخاذ شده در این کار به سادگی قابلیت اعمال به بیش از یک بعد را دارد که در دست انجام است.

سیاسگزاری

یکی از مولفین (م. پ. ش) از پروفیسور جان پردو به خاطر بحث و ملاحظه نتایج سیاسگزاری می کند. او همچنین از پروفیسور ابرهارد انگل به خاطر در اختیار گذاردن نتایج چاپ نشده برای آلومینیوم و سزیم قدردانی می کند.

در جدول فوق مقادیر انرژی کل برای تمام خوشه های آلومینیم (به جز $N=2$) مثبت شده است که یکی از اشکالات الگوی ژله ساده است. در جدول ۲ نتایج کار دیگران [۷] با روش متفاوت برای آلومینیوم، سدیم و سزیم درج شده است که توافق خوبی با مقادیر به دست آمده از روش ما دارد.

مرجع‌ها

- [1]- Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [2]- Kohn, W. and Sham, L. J., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3]- Talman, J. D. and Shadwick, W. F., *Phys. Rev. A* **14**, 36 (1976).
- [4]- Kümmel, S. and Perdew, J. P., *Phys. Rev.Lett* **90**, 43004 (2003).
- [5]- M. Payami and T. Mahmoodi, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 75 (2006).
- [6]- M. Payami, *Phys. Rev. B* **73**, 113106 (2006).
- [7]- Engel, E. and Vosko, L. H., *Phys. Rev. B* **50**, 10498 (1994).