

LSTART

برنامه LSTART نسخه تصحیح شده یک کد اتمی است. این کد با استفاده از تقریب LSDA به حل نسبیتی معادله دیراک-فوک می پردازد.

ورودیهای این برنامه case.struct و case.inst و خروجیهای آن، case.in1، case.in0، case.outputst، case.vsp، case.rsp، case.in2، case.inc و case.inm است. برنامه LSTART پتانسیلهای اتمی را درون گرههای موافین-تین تولید می کند (case.vsp). این برنامه چگالیهای اتمی را نیز تولید می کند (case.rsp)، که این چگالیها توسط برنامه DSTART مورد استفاده قرار گرفته تا یک چگالی اولیه برای مرحله حل خودسازگار تولید کند. در این مرحله الکترونیهای ظرفیت (ظرفیت + شبه مغزه) باید از الکترونیهای مغزه تفکیک شوند، که این تفکیک با انرژی جداسازی به عنوان یک پارامتر ورودی انجام می شود. براساس انرژی جداسازی مقادیر ویژه اتمی و ورودی برنامه های مرحله حل خودسازگار یعنی case.in0، case.in1، case.in2، case.inc و case.inm تولید می شوند. بنابراین انتخاب انرژی

جداسازی (S.E.) از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا مبنای محاسبات مرحله خود سازگار و در نتیجه نتایج نهایی در همین مرحله پایه ریزی می شود. برای تعیین انرژی جداسازی به صورت زیر عمل می کنیم:

الف) به ازای یک مقدار معین از انرژی جداسازی (-6.0Ry) برنامه LSTART را اجرا می کنیم.

ب) ویژه مقادیر تولید شده در فایل خروجی case.outputst را به صورت زیر مورد بررسی قرار می دهیم:

-	-
514.09504	514.09427
-60.04156	-60.96008
-51.73511	-51.67440
-50.81845	-50.75597
-6.80000	-6.61035
-4.38376	-4.19666
-4.27103	-4.08485
-0.47568	-0.30733
-0.46495	-0.29712
-0.37634	-0.30776

ستون سمت چپ ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای با اسپین بالا و ستون سمت راست ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای با اسپین پایین را بر حسب Ry برای اتم Fe نمایش می دهند، (واحد انرژی در حین اجرای برنامه eV می باشد ولی خروجی آن به واحد Ry تبدیل می شود. علت این امر این است که واحد انرژی در برنامه وین Ry است در حالی که این واحد از ابتدا در برنامه اولیه تصحیح نشده اتمی eV بوده است). ویژه مقادیر انرژی فوق به ترتیب مربوط به حالت های اتمی زیر از اتم آهن می باشند:

$1s, 2s, 2p^*, 2p, 3s, 3p^*, 3p, 3d^*, 3d, 4s$

که در آنها “*” به حالت هایی با عدد کوانتومی نسبیتی متفاوت اشاره می کند.

ج) مقایسه انرژی جداسازی داده شده ($-6.0Ry$) با ویژه مقادیر حالت های اتمی نشان می دهد که دو الکترون حالت $3s$ به عنوان الکترونیهای مغزه اختیار شده اند. علت مغزه بودن دو الکترون $3s$ آن است که انرژی الکترون اسپین بالای این حالت، $-6.8000Ry$ ، و انرژی الکترون اسپین پایین آن، $-6.61035Ry$ ، کمتر از انرژی

جداسازی، -6.0Ry می باشند. این بدان معنی است که اگر به جای عدد -6.0Ry عدد -7.0Ry به عنوان انرژی جداسازی اختیار گردد، آنگاه دو الکترون حالت $3s$ الکترونیهای ظرفیت به حساب خواهند آمد.

د) در این مرحله باید تحقیق شود که آیا دو الکترون حالت $3s$ رفتاری همانند الکترونیهای مغزه دارند یا رفتار آنها بیشتر شبیه به الکترونیهای ظرفیت (ظرفیت یا نیمه مغزه) است. برای این منظور باید بار کل و بار کل درون کره به ازای هر دو انرژی جداسازی (-6.0Ry , -7.0Ry) با هم مقایسه شوند. این مقایسه میزان نشت بار از درون کره را نشان خواهد داد. اگر الکترونیهای حالت $3s$ الکترونیهای مغزه باشند، نباید از درون کره به بیرون نشت کنند. اگر الکترونیهای حالت $3s$ الکترونیهای ظرفیت (ظرفیت یا نیمه مغزه) باشند، می توانند از درون کره به بیرون نشت کنند. بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی -6.0Ry در خروجی case.outputs به صورت زیر نوشته شده است:

TOTAL
12.00000000005831

CORE-CHARGE:

TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:
11.99785897382221

که معادل با نشتی 0.00214 الکترون به خارج از کره است.
بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی 7.0Ry- در
خروجی case.outputs به صورت زیر نوشته شده است:

TOTAL CORE-CHARGE:
10.00000000005758
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:
9.999999992285076

که معادل با نشتی 0.0000000008 الکترون به خارج از کره است.
مقایسه این دو نشتی نشان می دهد که عدد 7.0Ry- عدد مناسبتری
برای انرژی جداسازی است. این بدان معنی است که الکترونهای
3s اتم آهن رفتاری شبیه به الکترونهای ظرفیت دارند، که اگر بر
آنها با انرژی 6.0Ry- تحمیل شود که وارد مغزه گردند، آنگاه به
دلیل ماهیت ظرفیت بودنشان از درون کره به خارج نشت خواهند
کرد که مطلوب نیست. به عکس اگر با انتخاب انرژی مناسبتر -
7.0Ry به الکترونهای 3s اجازه داده شود که به عنوان الکترون

ظرفیت ایفای نقش کنند، آنگاه الکترونهاى باقى مانده قبل از حالت $3s$ که واقعا الکترونهاى مغزه هستند هیچ تمایلى به نشت به خارج از کره از خود نشان نمى دهند که مطلوب است. هر چند اکنون واضح است اما ذکر آن خالى از لطف نیست که تعداد الکترونهاى مغزه با انتخاب انرژی جداسازى 6.0Ry - برابر دوازده الکترون است (چون دو الکترون $3s$ اکنون درون مغزه مى باشند) که به اندازه 2 الکترون بیشتر از ده الکترون مغزه با انتخاب انرژی جداسازى 6.0Ry - است (چون دو الکترون $3s$ اکنون خارج مغزه مى باشند).

انرژی کل هر اتم نیز یکی دیگر از اطلاعات حاصل از برنامه LSTART است، که از آنها مى توان برای محاسبه انرژی همبستگی اتمهای سبک استفاده کرد. برای محاسبه انرژی همبستگی اتمهای سنگین که در آنها برهمکنش اسپین- مدار اهمیت دارد روش ابر یاخته توصیه شده است. در حالت کلی انرژیهای محاسبه شده به روشهای مختلف مى توانند با هم قابل مقایسه نباشند. این بدان معنی است که انرژی کل بلورى محاسبه شده به روش LAPW مى تواند با انرژیهای اتمی محاسبه شده به روش اتمی دیراک- فوک سازگار نباشد به گونه ای که نتوان از

آنها برای یک محاسبه دقیق انرژی همبستگی استفاده کرد. این عدم سازگاری به ویژه با اعمال بر همکنش اسپین – مدار تشدید می گردد. در روش ابر یاخته هم انرژی بلوری و هم انرژی اتمی به روش LAPW محاسبه می شوند. در این روش برای هر اتم یک ابر یاخته ساخته می شود و انرژی کل آن اتم به روش LAPW محاسبه می گردد. اگر چه این ابر یاخته می تواند از هر نوعی باشد ولی تجربه نشان داده است که یک ابر یاخته از نوع fcc با ثابت شبکه مناسب برای این منظور مطلوبتر است. برای تعیین یک ثابت شبکه مناسب با ید به ازای ثابتهای شبکه متفاوت انرژی کل را محاسبه کرد. اگر ثابت شبکه به اندازه کافی بزرگ اختیار شود به گونه ای که اتمها انقدر از یکدیگر دور باشند که با هم هیچ نوع برهمکنشی نداشته باشند، به ثابت شبکه مناسب دست یافته ایم. ذکر این نکته مفید است که افزایش ثابت شبکه حجم محاسبات را افزایش می دهد، پس کمینه ثابتهای شبکه ای که شرط عدم برهمکنش اتمهای درون ابر سلول را برآورده کند یک ثابت شبکه بهینه به شمار می آید.

ورودی دیگر برنامه LSTART تعیین نوع تقریب برای پتانسیل تبادلی – همبستگی است که می تواند هر یک از موارد متعارف زیر

LSDA (Perdew & Wang 92), GGA (Perdew 96),
GGA (Perdew 92)

و یا موارد دیگر زیر باشد:

جدول: انواع پتانسیلهای موجود در کد WIEN2k

Potential option	Potential name
11	HPBE GGA-X-Energy, PBE-C-Energy, PBE potential
12	HPBE GGA-XC-Energy, PBE potential
27	TPSS meta GGA-XC-Energy, PBE potential
43	Van Voorhis+G.Scuseria M-GGA (PBE potential)
44	HPBE GGA-X-Energy + KCIS-C energy, PBE potential
13	PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 96 GGA
14	Perdew-Wang 91 GGA

15	Engel-Vosko 93 GGA exchange with Perdew-Wang 91 GGA correlation term
16	Leeuwen exchange potential with Perdew-Wang 91 GGA correlation term
17	Lembarki exchange potential with Perdew-Wang 91 GGA correlation term
18	TH1 (Tozer-Handy 98) GGA
19	TH2 (Tozer-Handy 98) GGA
20	HCTH (Tozer-Handy 98) GGA
21	TH2 (Tozer-Handy 98)-V, HCTH-Energy
22	Filatov-Thiel GGA (PBE potential)
23	BLYP GGA (PBE potential)

24	Revised PBE-X + PBE-C (pbe-potential)
25	Engel-Vosko 93 GGA exchange with LSDA correlation term
26	Engel-Vosko 93 GGA exchange potential with LSDA potential correlation term combined with Perdew-Wang 91 GGA exchange energy with Perdew-Wang 91 GGA correlation term
29	GEA (with coefficient of Engel-Vosko 93 GGA) exchange with LSDA correlation term
30	EX = 1.d0, E-TOT should give number of electrons
31	EX-LDA only
32	EC-LDA only
33	EX-PBE only

34	EC-PBE only
35	for analysing xi and eta (case.vns and case.vsp contains xi and eta in terms of YLM)
36	for analysing (laplace rho) case.vns and case.vsp contains laplace rho in terms of YLM
37	LDA and GGA parts of 3-parameters hybrid functional B3PW91
40	HPBE GGA test
41	HPBE GGA (X only)
42	HPBE-C GGA

عدد کوانتومی اصلی، عدد کوانتومی نسبیتی، عدد اشغال الکترونیهای ظرفیت از طریق ورودی case.inst به برنامه lstart داده می شود. این ورودی case.inst که توسط دستور instgen_lapw بر اساس

case.struct داده شده قابل تولید است برای اتم روی به صورت

زیر است:

```
ZINC
Ne 6          (inert gas, # OF VALENCE
ORBITALS not counting spin)
3,-1,1.0  N    ( N,KAPPA,OCCUP; =
3S UP, 1 ELECTRON)
3,-1,1.0  N
3S DN
3,-2,2.0  N
3P UP
3,-2,2.0  N
3P DN
3, 1,1.0  N
3P*UP
3, 1,1.0  N
3P*DN
3,-3,3.0  P
3D UP
3,-3,3.0  P
3D DN
3, 2,2.0  P
3D*UP
3, 2,2.0  P
3D*DN
```

```

4, -1, 1.0    P
4S  UP
4, -1, 1.0    P
4S  DN

```

که در صورت استفاده از w2web یا اجرای init_lapw به طور خودکار case.inst ایجاد می شود. که در آن آرایش بی اثر Ne به عنوان مغزه اختیار شده است، $\text{Zn}:[\text{Ne}]3s^23p^63d^{10}4s^2$. این فایل می تواند برای اتم روی به صورت زیر منتهی با مغزه Ar یعنی $\text{Zn}:[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ هم باشد:

```

ZINC
Ar 3          (inert gas, # OF VALENCE
ORBITALS not counting spin)
3, -3, 3.0    P
3D  UP
3, -3, 3.0    P
3D  DN
3,  2, 2.0    P
3D*UP
3,  2, 2.0    P
3D*DN
4, -1, 1.0    P
4S  UP

```

4, -1, 1.0 P
4S DN

که در آنها “*” به تغییر عدد کوانتومی نسبیتی، κ ، به ازای یک عدد کوانتومی مداری، l ، اشاره دارد. عدد 6 پس از Ne به عدد 3 پس از Ar تغییر یافته است، زیرا این عدد نصف تعداد حالت‌های ظرفیت با در نظر گرفتن اسپین الکترونهاست. خط آخر این فایل را به عنوان مثال در نظر گرفته، 4, -1, 1.0 P، و هر یک از قسمت‌های آن را که با کاما از یکدیگر جدا شده اند را به صورت زیر از چپ به راست تعریف می‌کنیم: عدد کوانتومی مداری l ، عدد کوانتومی نسبیتی κ ، عدد اشغال الکترونی، و P معرف آن است که چگالی الکترونی این اربیتال اتمی که با اعداد کوانتومی مربوطه معین شده است در فایل case.sigma نوشته (Print) شود. فایل case.sigma که می‌تواند شامل جمع تمام اربیتال‌های اتمی باشد و در رسم چگالی ابر الکترونی مورد استفاده قرار گیرد خالی خواهد بود اگر به جای P حرف N نوشته شود. حرف P حتما باید بزرگ نوشته شود، چه در غیر این صورت عمل نخواهد کرد. این نکته می‌تواند در اینجا حایز اهمیت باشد که عدد اشغال می‌تواند یک عدد غیر صحیح

مثبت باشد (مثلا تولید case.inst اتم هیدروژن می تواند آموزنده باشد!). case.inst لزوما بر ساختار اتمی اتمها منطبق نیست، بلکه این فایل به گونه ای تولید می شود که برای مقاصد فعلی برنامه وین مناسب باشد و به انرژی کمینه تراز زمینه آن اتم با کمترین صرف وقت منجر شود. جای تعجب نیست اگر با تغییر عدد اشغال اجرای برنامه با اخطاری شبیه " NSTOP= " متوقف شود، زیرا این یک برنامه اتمی تغییر یافته به منظور تولید چگالیهای اتمی به گونه ای است که در محاسبات بلوری وین به همگرایی مطلوب با صرف کمتر وقت منجر شود، که بازگشت آن به نسخه اولیه اتمی خود مستلزم تغییر پارامترهای ترکیب کننده (Mixing Parameters) است. حداکثر عدد اشغال به ازای عدد کوانتومی نسبیتی و عدد کوانتومی مداری کل برای اربیتالهای s, p, d, f در جدول زیر آورده شده اند، که در آن مثلا عدد کوانتومی نسبیتی به ازای $l=3; s=\pm 1$ به اعداد -3 و $+3$ به صورت زیر

$$l=3; s=\pm 1 \Rightarrow j=3 \pm \frac{1}{2} \Rightarrow j = \begin{cases} \frac{7}{2} \\ \frac{5}{2} \end{cases} \Rightarrow \kappa = -s \left(j + \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} -\left(\frac{7}{2} + \frac{1}{2} \right) = -4 \\ +\left(\frac{5}{2} + \frac{1}{2} \right) = +3 \end{cases}$$

منجر خواهد شد که مطابق با جدول زیر 6 الکترون (3 الکترون با اسپین بالا و 3 الکترون با اسپین پایین) در حالت $l=3, \kappa=3$ و 8 الکترون (4 الکترون با اسپین بالا و 4 الکترون با اسپین پایین) در حالت $l=3, \kappa=-4$ با احتساب اسپین قرار می گیرند.

جدول: اعداد کوانتومی نسبیتی

		عدد کوانتومی مداری کل $j = l + s/2$		عدد کوانتومی نسبیتی κ		حداکثر عدد اشغال	
اربتال	l	$s = -1$	$s = +1$	$s = -1$	$s = +1$	$s = -1$	$s = +1$
S	0		1/2		-1		2
P	1	1/2	3/2	1	-2	2	4
D	2	3/2	5/2	2	-3	4	6
F	3	5/2	7/2	3	-4	6	8