

محاسبه چگالی الکترونی با استفاده از نظریه تابعی چگالی کوانتومی

الهام غریب شاهی*

گروه فیزیک، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

لیلا غریب شاهی

گروه فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

چکیده

در این تحقیق هدف بررسی ساختار و توزیع سیستم های بس ذره ای منجمله گاز الکترونی با در نظر گرفتن برهم کنش های مربوطه می باشد و در این تحقیق از نظریه تابعی چگالی کوانتومی^(۱) استفاده می کنیم. نظریه تابعی چگالی امروزه در دو نوع کوانتومی و کلاسیکی بسیار وسیع بکار می رود که در اینجا بیشتر بحث ها به نوع کوانتومی آن اختصاص می یابد.

در این تحقیق نظریه تابعی چگالی را برای سیستم های بس ذره ای بکار می بریم در واقع این نظریه ریشه در نظریه توماس - فرمی دارد. ما در مورد نظریه تابعی چگالی نظریه توماس-فرمی و مدل های وابسته به آن یعنی مدل توماس-فرمی مقدماتی (TF) ، مدل توماس-فرمی - دیراک (TFD) و مدل توماس-فرمی - دیراک-وایزاکر (TFDW) و مدلی که به $TFD - \lambda W$ معروف است را بررسی می کنیم. تابع موج یا چگالی عناصر نادر Ne و Ar و Kr و Xe از روی معادله کلی بدست می آید و سپس چگالی را برحسب فاصله برای تمام این عناصر رسم می کنیم. همانگونه که مشاهده می شود تمام این چگالی ها در یک فاصله معین از مرکز یونی یک پیشینه دارند که احتمال وجود الکترون در آن فاصله بیشتر از دیگر فاصله ها می باشد.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی کوانتومی، مدل توماس-فرمی، سیستم های بس ذره ای، محاسبه چگالی الکترونی

* عهده دار مکاتبات

مقدمه

امروزه نظریه تابعی چگالی نقش عمده ای در بررسی سیستم های بس ذره ای خصوصاً گاز الکترونی و مایع فرمی ایفا می کند. ما نیز می خواهیم با وارد کردن نظریه تابعی چگالی در نظریه های قبلی سیستم های بس ذره ای بررسی مسأله را کامل کرده و روشهای فراگیرتری را معرفی نماییم. در این روش متغیر اصلی چگالی گاز الکترونی نا همگن است. بدین ترتیب که ما همه جملات انرژی آزاد شامل انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و انرژی برهم کنش با پتانسیل خارجی و برهم کنش بین ذرات را نوشته و با کمینه کردن انرژی به معادله اولر-لاگرانژ می رسیم که با حل آن چگالی بدست می آید این مبحث ادامه کار کوهن-شم و همچنین هوهنبرگ و کوهن می باشد و شروع کاربرد نظریه تابعی چگالی در سیستم های بس ذره ای الکترونی است ضمناً مرمین^(۳) (*Mermin*) نیز با انجام عملیات ریاضی نظریه تابعی چگالی موفق شد که چگالی الکترون را در عملیات وارد کند. گسترش و کاربرد نظریه تابعی چگالی در بررسی سیستم های گاز الکترونی است.

در ادامه بطور مختصر تعدادی از کارهای انجام شده با استفاده از نظریه تابعی چگالی شرح داده می شود:

(۱) انرژی همبستگی^(۳) یک گاز الکترونی در چگالی بالا توسط ژل-من^(۴)

(۲) خواص گرمایی گاز الکترون توسط مرمین^(۵)

(۳) معادلات خودسازگار^(۶) شامل اثرات تبدلی^(۷-۸) و همبستگی^(۹-۱۰) توسط کوهن-شم^(۱۱)

(۴) محاسبه نوسانات کوانتومی چگالی در گاز الکترون غیرهمگن توسط کوهن و شم^(۱۲-۱۳) تقریب غیر موضعی پتانسیل تبادل و انرژی جنبشی یک گاز الکترون ناهمگن توسط آلونسو-گریفالکو^(۱۴) انجام گردید در همین زمینه^(۶) چگالی تابعی موضعی برای انرژی جنبشی توسط *Hungtington*^(۱۵) معرفی شد. همچنین^(۷) محاسبه ساختار باند به کمک نظریه تابعی چگالی توسط شم-سولیتز^(۱۶-۱۷) محاسبه برهم کنش های واندروالس در نظریه تابعی چگالی توسط آندرسون^(۱۷-۱۸) و همکاران محاسبه گردید.

در این مقاله به کمک نظریه تابعی چگالی کوانتومی یک سیستم بس ذره ای ساده مثل اتمهای نئون و

آرگون مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

نظریه تابعی چگالی کوانتومی

نظریه تابعی چگالی در واقع یک ابزار مفید برای محاسبه انرژی های حالت زمینه^(۱۲) و توزیع های چگالی^(۱۲-۱۹) اتم ها و مولکولها و جامدات به ویژه برای سیستم های شامل تعداد زیادی از اتم ها یا مولکولهاست. ^(۲۰) با استفاده از این نظریه می توان چگالی های دقیق حالت پایه و انرژی های سیستم های الکترونی را که تحت تاثیر یک پتانسیل خارجی قرار دارند محاسبه نمود.

همچنین با استفاده از این نظریه می توان سیستم های غیرهمگن با برهم کنش های مختلف را بررسی نمود. ساده ترین تقریب بکاررفته تقریب چگالی موضعی *LDA* (*Local Density Approximation*) می باشد.^(۱۶) با استفاده از نظریه تابعی چگالی می توان معادله شرودینگر تک اتمی با پتانسیل تبدلی-همبستگی *LDA* را بدست

آورد و از روی آن چگالی را محاسبه کرد.^(۱۶) این تئوری بیان می کند که انرژی حالت زمینه یک سیستم چند الکترونی یک تابعی یکتا از چگالی الکترونی است: $F[n(\vec{r})]$ که این تابعی یکتا به تمام سیستم های الکترونی در حالت پایه اعمال می شود و مهم نیست که پتانسیل خارجی چه تابعی از فاصله باشد^(۱۹)، برای سادگی محاسبات ترجیحاً سعی بر این است که اتم در حالت برانگیخته نباشد اما می توان با توجه به کلی بودن نظریه برای حالت برانگیخته نیز محاسبات را دنبال کرد. بنابراین با داشتن این تابعی تمام خواص حالت پایه سیستم را می توانیم بدست آوریم. انرژی حالت پایه برای سیستمی که در معرض پتانسیل $v(\vec{r})$ قرار دارد به این شکل نوشته می شود:^(۱۹)

$$E_n(n) = \int v(\vec{r})n(\vec{r})dr + F[n(\vec{r})] \quad (۱)$$

که $n(\vec{r})$ چگالی سیستم است و $F[n(\vec{r})]$ تابعی چگالی می باشد که مستقل از $v(\vec{r})$ است با جدا کردن قسمت کولنی داریم:

$$F[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n] \quad (۲)$$

که $G[n]$ یک تابعی یکتا مثل $F[n]$ می باشد و به صورت زیر آن را بسط می دهیم:

$$G[n] = G[n_0] + \int n(\vec{r})n(\vec{r}')K(\vec{r} - \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' + \int L(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'')n(\vec{r})n(\vec{r}')n(\vec{r}'')d\vec{r}d\vec{r}'d\vec{r}'' + \dots \quad (۳)$$

جمله اول سمت راست مربوط به حالت پایه است جمله دوم مربوط به برهم کنش های دوتایی است و جملات سوم به بالاتر مربوط به برهم کنش های بالاتر است که در نهایت به صورت زیر نوشته می شود^(۲۰):

$$E = T[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})dr + \frac{1}{2} \int U(\vec{r} - \vec{r}')n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' + E[n(\vec{r})] - U_{el}(0)N + E_{pol}[n(\vec{r})] \quad (۴)$$

که در این رابطه N تعداد الکترونها، E_{pol} انرژی های پلاریزاسیون، U_{el} قسمت بلند برد پتانسیل کولنی و T انرژی جنبشی است.

در حالت کلی می دانیم که انرژی کل یک سیستم شامل انرژی جنبشی و پتانسیل و در صورت وجود پتانسیل خارجی، انرژی برهم کنش با این پتانسیل نیز باید وارد محاسبات گردد. در ادامه نظریه توماس-فرمی، توماس-فرمی-دیراک و همچنین توماس-فرمی-دیراک-وایزاکر مورد بررسی قرار خواهد گرفت و با کمینه کردن انرژی کل، معادله بر حسب چگالی را بدست آورده و در نهایت روش عددی حل این معادله را مطرح می کنیم.

در توماس-فرمی و مدل های وابسته به آن رابطه انرژی حالت پایه E برای یک سیستم N الکترونی با چگالی $n(\vec{r})$ به صورت زیر می توان نوشت:

$$E[n] = T[n] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})dr + V_{ee}[n] \quad (۵)$$

که در رابطه بالا $T[n]$ انرژی جنبشی تابعی و انتگرال $\int n(\vec{r})v(\vec{r})dr$ انرژی برهم کنش با پتانسیل خارجی اعمال شده و $V_{ee}[n]$ انرژی برهم کنش الکترون-الکترون می باشد. انرژی برهم کنش الکترون-الکترون به صورت زیر می باشد:

$$V_{ee}[n] = J[n] - K[n] \quad (6)$$

که در رابطه بالا $J[n]$ قسمت کلاسیکی برهم کنش الکترون-الکترون (انرژی پتانسیلی کولنی) و $K[n]$ قسمت غیر کلاسیکی برهم کنش الکترون-الکترون می باشد. و به صورت زیر تعریف می شود:

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

مشکل اساسی رابطه ۵ در این است که نمی توان مقادیر دقیقی برای $T[n]$ و $V_{ee}[n]$ در نظر گرفت در نتیجه ناگزیریم که تقریبهای مختلفی برای حل این مشکل مورد استفاده قرار دهیم.

مدل توماس-فرمی (TF)

اولین تقریب بکاررفته برای حل رابطه (5) توسط توماس و فرمی ارائه شد. به این ترتیب که $T[n]$ انرژی جنبشی توماس-فرمی که مربوط به گاز الکترونی یکنواخت غیربرهم کنشی است و برهم کنش الکترون-الکترون را هم فقط از نوع کلاسیکی در نظر گرفتند یعنی $K[n]$ را مساوی صفر قرار دادند. در نتیجه رابطه (6) به صورت زیر بدست می آید

$$V_{ee}[n] = J[n] \quad (8)$$

با استفاده از این رابطه در رابطه ۵ معادله انرژی توماس-فرمی^(۲۲-۲۱) به صورت زیر می شود:

$$E_{TF}[n] = T_{TF}[n] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})dr + J[n] \quad (9)$$

حال به جای $T_{TF}[n]$ قرار داده و داریم:

$$T_{TF} = \int C_K n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})dr \quad C_K = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

مدل توماس-فرمی-دیراک (TFD)

در مدل توماس-فرمی-دیراک^(۲۳)، همان تابع انرژی جنبشی در نظر گرفته شده در مدل توماس-فرمی است ولی در عبارت مربوط به $V_{ee}[n]$ علاوه بر $J[n]$ ، $K[n]$ هم موجود است و برای آن مقدار انرژی تبادل برای یک گاز الکترونی یکنواخت که با محاسبه دیراک بدست آمده است را قرار می دهند.^(۲۴)

$$K[n] = C_e \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) dr \quad (9)$$

که در رابطه بالا :

$$C_e = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.7386$$

در نتیجه انرژی توماس-فرمی-دیراک به صورت زیر بدست می آید:

$$E_{TFD}[n] = C_K \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) dr + \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) dr + J[n] - C_e \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) dr \quad (10)$$

مدل توماس-فرمی-دیراک-وایزاکر (TFDW)

تا اینجا اثرات ناهمگنی در چگالی الکترونی در نظر گرفته نشده است. این ناهمگنی چگالی الکترونی در اتم ها و مولکولها نسبتاً بزرگ است ولی در تقریب چگالی موضعی آن را در نظر نمی گیرند. وایزاکر (Weizsacker) برای اولین بار این موضوع را در نظر گرفت و امواج تخت را به صورت اصلاح شده $(1+ar)e^{ik.r}$ در نظر گرفت که a بردار ثابت و K بردار موج کل می باشد.^(۲۵)

تصحیح وایزاکر برای انرژی جنبشی توماس-فرمی به صورت زیر است :

$$T_w[n] = \frac{\hbar^2}{8m} \int \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} dr \quad (11)$$

و در نتیجه انرژی کل به صورت زیر می باشد :

$$T_{TF\lambda W}[n] = T_F[n] + \lambda T_w[n] \quad (12)$$

در رابطه بالا وایزاکر پارامتر λ را برابر یک در نظر گرفته است. اما بعدها مشخص شد که نظریه بسط گرادیان پیش بینی می کند که λ باید $\frac{1}{9}$ باشد. وایزاکر جمله مرتبه دوم را برای بسط گرادیان در نظر گرفته است. بنابراین انرژی توماس-فرمی-دیراک-وایزاکر (TFDW) یا (TFD - λW) به صورت زیر درمی آید :

$$E_{TFD-\lambda W}[n] = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) dr + \frac{\lambda}{8} \int \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} dr + \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) dr + J[n] - C_e \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) dr \quad (13)$$

البته نظریه بسط گرادیان در رابطه ۱۳ تا مرتبه دوم بکار رفته است.^(۲۶)

اگر انرژی کل تابعی به صورت زیر باشد

$$E[n(\vec{r})] = T_{TF}[n] + \frac{1}{9} T_w[n] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) dr + V_{ee}[n] \quad (14)$$

از قید تعداد الکترون ثابت یعنی $\int n(\vec{r}) dr = N$ استفاده می کنیم و معادله انرژی کل تابعی را کمینه می کنیم که منجر به معادله دیفرانسیل زیر می شود:

$$\frac{5}{3} C_K n(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{9} \frac{\delta T_W[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \frac{\delta V_{ee}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (15)$$

که در آن μ ضریب لاگرانژ برای این قید است و با انرژی فرمی برابر است.

برای کمینه کردن انرژی کل تابعی از مشتقات تابعی استفاده می کنیم و در نتیجه معادله ۱۵ به

صورت زیر به دست می آید:

$$\frac{5}{3} C_K n(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \frac{\lambda}{8} \left[\frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n^2(\vec{r})} - 2 \frac{\nabla^2 n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right] + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' - \frac{4}{3} C_e n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) = \mu \quad (16)$$

نتایج و بحث

برای اتم های با لایه بسته (پوسته بسته) معادله ۱۶ به یک معادله یک بعدی کاهش می یابد و در

$$\text{آن معادله } v(r) = -\frac{Z}{r} \text{ می باشد.}$$

با تبدیلات:

$$y(\vec{r}) = r m^{\frac{1}{2}}(\vec{r}) \quad (17)$$

$$x = r^{\frac{1}{2}}$$

معادله ۱۶ به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} - \frac{1}{x} \frac{\partial y(x)}{\partial x} - \frac{5}{3} \left(\frac{8C_K}{\lambda} \right) x^{\frac{2}{3}} y(x)^{\frac{7}{3}} + \frac{4}{3} \left(\frac{8C_e}{\lambda} \right) x^{\frac{2}{3}} y(x)^{\frac{5}{3}} + \frac{8}{\lambda} [U(x) + \mu x^2] y(x) = 0 \quad (18)$$

که در رابطه بالا:

$$U = rv$$

$$y(x) \text{ تابع } U(x) = Z - N + 8\pi \left[\int_x^\infty x' y(x')^2 dx' - x^2 \int_x^\infty y(x')^2 \frac{1}{x'} dx' \right] \quad (19)$$

هم در مبدا و هم در بی نهایت هر دو به سمت صفر می رود در یک شبکه متناهی (محدود) x و $y(x)$ به x_i و y_i

تبدیل می شوند که:

$$i = 0, 1, \dots, M$$

و شرایط مرزی را نیز در نظر می گیریم :

$$y_0 = 0, y_M = 0 \quad (20)$$

مشتقات $y(x)$ در معادله ۱۸ می تواند بر حسب تفاضل های متناهی بیان شود .

$$\frac{\partial y(x_n)}{\partial x} = \frac{(y_{n+1} - y_{n-1})}{2\Delta} \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 y(x_n)}{\partial x^2} = \frac{(y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n)}{\Delta^2} \quad (22)$$

که Δ اندازه شبکه می باشد .

جایگزین کردن معادلات ۲۱ و ۲۲ در معادله ۱۸ منجر به یک دستگاه معادلات جبری غیر خطی برای $\{y_i\}$ می شود . که به روش تکرار می توان به صورت زیرین معادله را به صورت عددی حل و جواب را به دست آورد .

(۱) یک حدس اولیه برای μ و $\{y_i^0\}$ زده می شود و پس از آن $U^0(x)$ از معادله ۱۹ در شبکه مجزا به عنوان $\{U_i^0\}$ محاسبه می شود .

(۲) با μ^0 و $\{U_i^0\}$ دستگاه معادلات برای $\{y_i^1\}$ توسط روش چند بعدی نیوتن می تواند حل شود که خودش تکرار را در بردارد .

(۳) سپس شرط بهنجارش بررسی می شود :

$$\text{or} \quad 8\pi \int y^2(x) x dx = N$$

$$\int n(r) dr = N \quad (23)$$

اگر این شرط توسط $\{y_i^1\}$ برآورده نشود مرحله (۲) با یک حدس دیگر برای μ^0 و ثابت نگهداشتن $\{U_i^0\}$ تکرار می شود .

$\{y_i^1\}$ بهنجار شده و μ^1 وابسته می توانند به سهولت توسط روش نصف سازی (Bisection) پیدا شوند .

(۴) با اطمینان از همگرایی، $\{y_i^1\}$ جدید با $\{y_i^0\}$ اولیه ترکیب می شود. (حدود 30% ترکیبات جدید) سپس μ^1 و $\{y_i^1\}$ ترکیب شده به عنوان ورودی به مرحله ۱ برمی گردد تا زمانیکه خودسازگاری حاصل شود.

توجه کنید که شرط مرزی معادله (۲۰) در تمام مراحل نگهداشته می شود.

در تمام محاسبات شرح داده شده ، به جای M و Δ به ترتیب 1000 و 0.01 قرار می دهیم و شرط همگرایی نیز به صورت زیر می باشد:

$$\frac{|\Delta y_i|}{y_i} \leq 10^{-4}$$

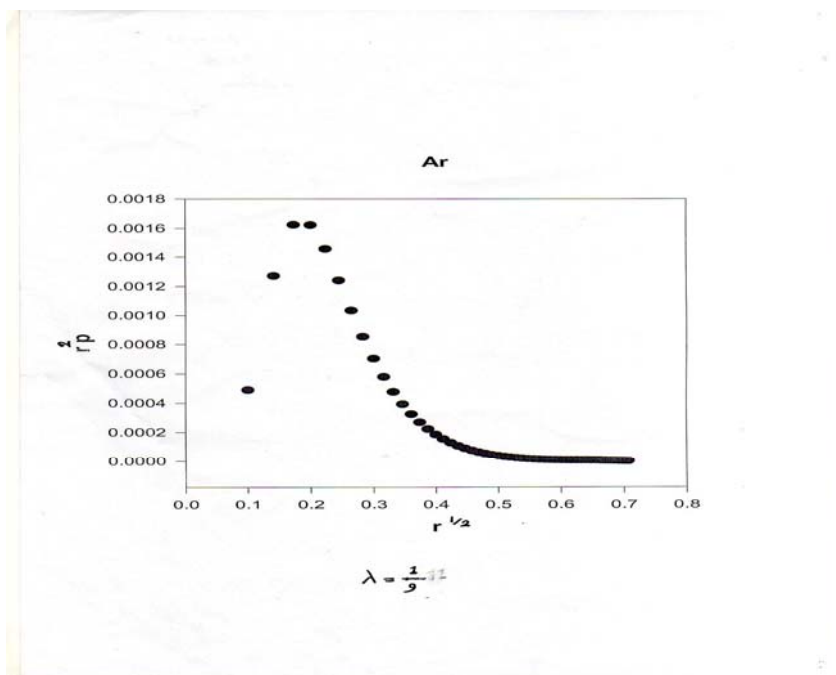
در نهایت معادله ۱۸ را به روش عددی و با استفاده از نرم افزار *Fortran Power Station (FPS)* حل می نماییم. به این ترتیب که از زیر برنامه *Newt.for* که همان روش نیوتن برای حل دستگاه معادلات غیر خطی (چند متغیره) می باشد، استفاده می کنیم، و معادله دیفرانسیل فوق را برای اتم های *Ar* به ازای مقادیر مختلف λ به روش عددی حل می کنیم. سپس نمودار این اتم ها را رسم می کنیم و محور افقی را $r^{\frac{1}{2}}$ و محور عمودی را $r^2 n$ در نظر می گیریم.

نتیجه گیری

تفسیر فیزیکی نمودارها

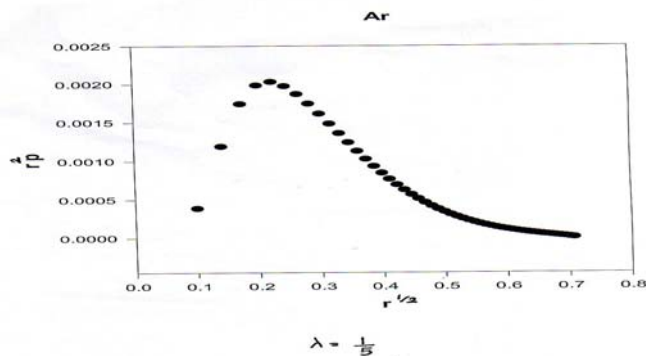
همچنانکه در شکل های ۱ و ۲ و ۳ ملاحظه می شود چگالی الکترونی در فاصله های نزدیک و دور از هسته صفر می باشد، اما در یک فواصل معینی مقدار چگالی نسبتاً قابل ملاحظه است که این موضوع دقیقاً نشان دهنده وجود مدارهای مشخص الکترونی در فواصل معینی از هسته می باشند

در شکل های ۱-۳ کمیت $r^2 n(r)$ بر حسب $r^{\frac{1}{2}}$ برای اتم آرگون در λ های مختلف رسم شده است.



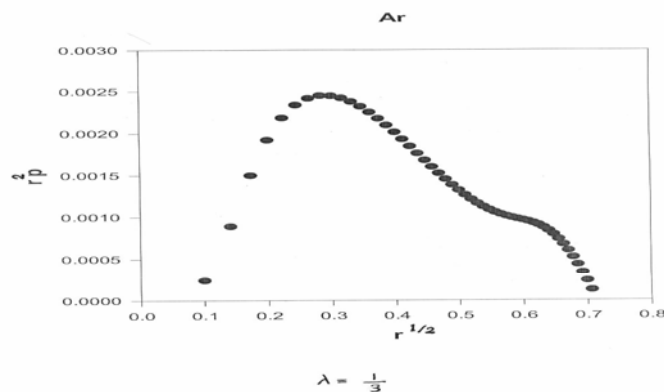
شکل ۱: نمایش حاصلضرب توان دوم فاصله از مبدا در چگالی الکترونی بر حسب جذر فاصله برای

$$\lambda = \frac{1}{9} \text{ اتم آرگون در}$$



شکل ۲: نمایش حاصلضرب توان دوم فاصله از مبدا در چگالی الکترونی بر حسب جذر فاصله برای اتم آرگون در

$$\lambda = \frac{1}{5}$$



شکل ۳: نمایش حاصلضرب توان دوم فاصله از مبدا در چگالی الکترونی بر حسب جذر فاصله برای اتم آرگون در

$$\lambda = \frac{1}{3}$$

در این تحقیق روش توماس-فرمی را به کمک نظریه تابعی چگالی تعمیم دادیم. و به محاسبه چگالی الکترونی برای اتم های Ne و Ar و Kr و Xe با تصحیح ویزاکر برای λ های مختلف پرداختیم.

همچنین برای یک اتم خاص و با توجه به اینکه چه ناحیه ای از اتم را می خواهیم بررسی کنیم باید λ های متفاوتی بکار برد. و در نهایت معادله کلی را بیان می کنیم که شامل تمام حالات خاص بیان شده می باشد و این معادله دیفرانسیلی بر حسب چگالی $n(\vec{r})$ می باشد که ما این معادله را به روش عددی حل می نمایم و برای اتم Ar در نمودارهایی چگالی n را بر حسب r رسم می نمایم. چگالی محاسبه شده چگالی حالت زمینه است.

اگر به نمودارها توجه کنیم مشاهده می نماییم که در فاصله تقریباً یک واحد فاصله کاهش یافته از مرکز هسته یک بیشینه در چگالی مشاهده می شود که مربوط به این است که احتمال پیدا کردن الکترون در آن فاصله ها بیشتر است و در فواصل دورتر چگالی به سمت صفر کاهش می یابد. اما در فواصل نزدیک با توجه به اینکه معادلات بکاررفته به صورت تقریبی می باشند ممکن است جواب به دست آمده با واقعیت موجود کمی متفاوت باشد که لازم است در آینده این موضوع بیشتر بررسی شود.

References:

1. Parr, G., and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms & Molecules* (Oxford University Press. Newyork (1989).
2. Mermin, N. D., *Phys. Rev. A*, **137**, 1441 (1965).
3. Langreth, D. C., and Mhl M. J., *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 446 (1981).
4. Gell-Mann, M., *Phys. Rev.*, **106**, 364 (1957).
5. Mermin, N. D., *Phys. Rev. A*, **137**, 1441 (1964).
6. Kohn, W., and Sham, L. J., *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
7. Becke, A. D., *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
8. Perdew, J. P., and Yue, W., *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
9. Gunnarsson, O., Jonson, M., and Lundqvist, B. I., *Phys. Rev.*, B, **20**, 3136 (1979).
10. Gunnarsson, O., and Lundqvist, B. I., *Phys. Rev. B*, **13**, 4274 (1976).
11. Kohn, W., and Scham, L.J., *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
12. Kohn, W., and Scham, L.J., *Phys. Rev. A*, **137**, 1697 (1964).
13. Kohn, W., and Scham, L.J., *Phys. Rev. A*, **137**, 1697 (1965).
14. Alanso, J.A., and Girifalco, A.L., *Phys. Rev. B*, **17**, 3735 (1978).
15. Huntington, H.B., *Phys. Rev.*, **20** B, 3165 (1979).
16. Sham, L.J., and Schlauter, M., *Phys. Rev. B*, **32**, 3883 (1985).
17. Hutt, E., Anderson, Y., and Lundqvist, B.I., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2024 (1996).
18. Anderson, Y., Langreth, D.C., and Lundqvist, B. T., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 102 (1996).
19. Hohnenberg, P., and Kohn, W., *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
20. Kohn, W., Meir, Y., and Makaror, D.E., *Atomic and Molecular & Optical Phys.*, 30002 (1997).
21. Fermi, E., *Z. Physik*, **48**, 73 (1928).
22. Thomas, L.H., *Proc. Cambridge, Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
23. Latter, R., *Phys. Rev.*, **99**, 510 (1955).
24. Ashby, N., and Helzman, M. A., *Phys. Rev. A*, **1**, 764 (1970).
25. Ashcroft, N.W., and Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Philadelphia Saunders College (1976).
26. Hodges, H., *Can. J. Phys.*, **51**, 1428 (1973).