

رسالة محمد



دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

بررسی خواص ساختاری و الکترونی ترکیبات UO_2 و NpO_2 با استفاده از روش

امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل

استاد راهنما:

دکتر سید مهدی بیضائی

استاد مشاور:

دکتر مهدی سویزی

دانشجو:

مهدیه استبرقی

بهمن ۱۳۸۹

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، مطالعه خواص ساختاری و الکترونی ترکیبات UO_2 و NpO_2 با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار محاسباتی وین دو هزار است. انتخاب این دو ترکیب به این دلیل است که دارای ساختار مکعبی یکسان CaF_2 هستند و از نظر مغناطیسی هر دو پاد فرومغناطیس می‌باشند.

خواص ساختاری و الکترونی ترکیب UO_2 در غیاب و حضور برهم‌کنش اسپین - مدار و پتانسیل اوربیتالی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامتر شبکه‌ی تعادلی محاسبه شده از تقریب $GGA+U$ و مدول حجمی به دست آمده از تقریب GGA بیشترین سازگاری را با مقادیر تجربی دارند. هم‌چنین در نظر گرفتن پتانسیل اوربیتالی در حضور برهم‌کنش اسپین - مدار گافی در نمودارهای ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی ایجاد می‌کند که این مطلب نیم‌رسانا بودن این ترکیب را می‌رساند.

خواص ساختاری و الکترونی ترکیب NpO_2 در غیاب و حضور برهم‌کنش اسپین - مدار، قطبش اسپینی و پتانسیل اوربیتالی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامتر شبکه‌ی تعادلی، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی به دست آمده از تقریب $GGA+U$ در توافق خوبی با مقادیر تجربی است. هم‌چنین در نظر گرفتن پتانسیل اوربیتالی نشان می‌دهد که ترکیب NpO_2 نیم‌رسانا است.

هم‌چنین محاسبات مربوط به قطبش اسپینی برای هر دو ترکیب انجام شده است که نتایج به دست آمده وجود نظم مغناطیسی در هر دو ترکیب را نشان می‌دهد.

فهرست مطالب

شماره صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

مقدمه..... ۱

فصل دوم: نظریه‌ی تابعی چگالی و تقریب‌های آن

۱-۲- مقدمه..... ۵

۲-۲- نظریه‌ی تابعی چگالی..... ۶

۱-۲-۲- معادلات خودسازگار کوهن - شم..... ۷

۳-۲- محاسبه‌ی تقریبی انرژی و پتانسیل تبادلی - هم‌بستگی..... ۹

۱-۳-۲- تقریب چگالی موضعی..... ۱۰

۲-۳-۲- تقریب چگالی اسپینی موضعی..... ۱۱

۳-۳-۲- تقریب شیب تعمیم یافته..... ۱۱

۴-۳-۲- تقریب LDA+U..... ۱۲

۴-۲- روش‌های حل معادلات کوهن - شم..... ۱۳

۱-۴-۲- روش امواج تخت بهبود یافته..... ۱۳

۲-۴-۲- روش امواج تخت بهبود یافته خطی..... ۱۵

۳-۴-۲- روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل..... ۱۶

۴-۴-۲- روش امواج تخت بهبود یافته با اوربیتال موضعی..... ۱۷

فصل سوم: نرم افزار محاسباتی وین دو هزار

۱-۳- مقدمه..... ۱۹

۲-۳- برنامه‌های مرحله‌ی آماده سازی..... ۲۱

۳-۳- برنامه‌های مرحله خودسازگار..... ۲۴

۴-۳- مرحله سوم محاسبات - استخراج و تحلیل نتایج..... ۳۰

۱-۴-۳- برنامه‌ی DOS..... ۳۰

۲-۴-۳- برنامه‌ی Band Structure..... ۳۱

۵-۳- محاسبه‌ی خواص ساختاری..... ۳۲

فصل چهارم: محاسبه‌ی خواص ساختاری و الکترونی ترکیب UO_2

۱-۴- مقدمه..... ۳۳

عنوان	شماره صفحه
۲-۴- روش انجام محاسبات.....	۳۴
۳-۴- خواص ساختاری	۳۵
۴-۴- ساختار نواری.....	۳۸
۵-۴- چگالی حالت‌های الکترونی.....	۴۳

فصل پنجم: محاسبه‌ی خواص ساختاری و الکترونی ترکیب NpO_2

۱-۵- مقدمه.....	۵۲
۲-۵- روش انجام محاسبات.....	۵۲
۳-۵- خواص ساختاری.....	۵۴
۴-۵- ساختار نواری.....	۵۶
۵-۵- چگالی حالت‌های الکترونی.....	۵۹

فصل ششم:

۱-۶- نتیجه‌گیری.....	۶۶
پیوست الف.....	۶۸
پیوست ب.....	۷۱
مراجع.....	۷۳

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه	شکل
۹.....	شکل (۱-۲): نمودار توصیف نظریه‌ی تابعی چگالی.....
۱۳.....	شکل (۲-۲): تقسیم بندی فضا به ناحیه‌ی بین جایگاهی و درون جایگاهی.....
۱۵.....	شکل (۳-۲): نمودار دترمینان $ H_{ij} - \lambda O_{ij} $ بر حسب مقادیر انرژی E
۱۸.....	شکل (۴-۲): مراحل حل معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های بس ذره‌ای.....
۲۰.....	شکل (۱-۳): StructGen TM
۲۱.....	شکل (۲-۳): مرحله‌ی آماده‌سازی.....
۲۲.....	شکل (۳-۳): فایل <i>Case.inst</i>
۲۴.....	شکل (۴-۳): فایل ورودی <i>Case.in1</i>
۲۶.....	شکل (۵-۳): فایل ورودی <i>Case.inso</i>
۲۶.....	شکل (۶-۳): فایل ورودی <i>Case.in2</i>
۲۷.....	شکل (۷-۳): فایل ورودی <i>Case.indm</i>
۲۸.....	شکل (۸-۳): فایل ورودی <i>Case.inorb</i>
۲۹.....	شکل (۹-۳): طرح‌واره اجرای برنامه در <i>WIEN2K</i>
۳۰.....	شکل (۱۰-۳): فایل ورودی حالت‌های الکترونی.....
۳۱.....	شکل (۱۱-۳): فایل ورودی ساختار نواری.....
۳۲.....	شکل (۱۳-۳): فایل ورودی برنامه‌ی <i>Optimization</i>
۳۲.....	شکل (۱۳-۳): فایل ورودی برنامه‌ی <i>Optimization</i> برای قطبش اسپینی.....
۳۵.....	شکل (۱-۴): یاخته‌ی قراردادی ترکیب UO_2
۳۶.....	شکل (۲-۴): نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب‌های GGA ، $GGA+SOC$ و $GGA+U$
۳۷.....	شکل (۳-۴): نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب‌های LDA ، $LDA+SOC$ و $LDA+U$
۳۹.....	شکل (۴-۴): ساختار نواری ترکیب UO_2 در تقریب GGA
۴۰.....	شکل (۵-۴): ساختار نواری ترکیب UO_2 در تقریب $GGA+SOC$
۴۰.....	شکل (۶-۴): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+U$
۴۱.....	شکل (۷-۴): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+U+SOC$

شماره صفحه	شکل
۴۲.....	شکل (۴-۸): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+SP$ در اسپین بالا.....
۴۲.....	شکل (۴-۹): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+SP$ در اسپین پایین.....
۴۴.....	شکل (۴-۱۰): چگالی حالت‌های الکترونی کل بلور UO_2 در تقریب GGA
۴۴.....	شکل (۴-۱۱): چگالی حالت‌های الکترونی کل بلور UO_2 در تقریب $GGA+SOC$
۴۵.....	شکل (۴-۱۲): چگالی حالت‌های کل الکترونی UO_2 ، U و O در تقریب GGA
۴۵.....	شکل (۴-۱۳): چگالی حالت‌های کل الکترونی UO_2 ، U و O در تقریب $GGA+SOC$
۴۶.....	شکل (۴-۱۴): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور UO_2 در تقریب GGA
۴۷.....	شکل (۴-۱۵): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور UO_2 در تقریب $GGA+SOC$
۴۸.....	شکل (۴-۱۶): چگالی حالت‌های الکترونی کل UO_2 ، U و O در تقریب $GGA+SP$
۴۸.....	شکل (۴-۱۷): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور UO_2 در تقریب $GGA+SP$
۴۹.....	شکل (۴-۱۸): چگالی حالت‌های الکترونی کل UO_2 ، U و O در تقریب $GGA+U$
۴۹.....	شکل (۴-۱۹): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور UO_2 در تقریب $GGA+U$
۵۱.....	شکل (۴-۲۰): چگالی حالت‌های الکترونی کل UO_2 ، U و O در تقریب $GGA+U+SP$
۵۲.....	شکل (۴-۲۱): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور UO_2 در تقریب $GGA+U+SP$
۵۴.....	شکل (۵-۱): یاخته‌ی قراردادی ترکیب NpO_2
	شکل (۵-۲): نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب‌های GGA ، $GGA+SOC$ ،
۵۴.....	$GGA+U$ و $GGA+SP$
	شکل (۵-۳): نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب‌های LDA ، $LDA+SOC$ و
۵۵.....	$LDA+U$
۵۷.....	شکل (۵-۴): ساختار نواری ترکیب NpO_2 در تقریب GGA
۵۷.....	شکل (۵-۵): ساختار نواری ترکیب NpO_2 در تقریب $GGA+SOC$
۵۸.....	شکل (۵-۶): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+U$
۵۹.....	شکل (۵-۷): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+SP$ در اسپین بالا.....
۵۹.....	شکل (۵-۸): ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+SP$ در اسپین پایین.....
۶۰.....	شکل (۵-۹): چگالی حالت‌های الکترونی کل NpO_2 ، Np و O در تقریب GGA
۶۰.....	شکل (۵-۱۰): چگالی حالت‌های الکترونی کل NpO_2 ، Np و O در تقریب $GGA+SOC$
۶۱.....	شکل (۵-۱۱): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور NpO_2 در تقریب GGA
۶۱.....	شکل (۵-۱۲): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور NpO_2 در تقریب $GGA+SOC$

شماره صفحه	شکل
۶۲.....	شکل (۵-۱۳): چگالی حالت‌های الکترونی کل NpO_2 ، Np و O در تقریب $GGA+SP$
۶۲.....	شکل (۵-۱۴): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور NpO_2 در تقریب $GGA+SP$
۶۴.....	شکل (۵-۱۵): چگالی حالت‌های الکترونی کل NpO_2 ، Np و O در تقریب $GGA+U$
۶۴.....	شکل (۵-۱۶): چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور NpO_2 در تقریب $GGA+U$
	شکل (۵-۱۷): نمودار چگالی حالت‌های الکترونی کل و نیز چگالی حالت‌های جزئی در تقریب $GGA+U$ برای U های مختلف.....
۶۵.....	

فهرست جدول‌ها

شماره صفحه	جدول
۲۳.....	جدول (۱-۳): ورودی‌ها و خروجی‌های برنامه‌های مرحله‌ی آماده‌سازی
۳۴.....	جدول (۱-۴): مقدار پارامترهای اولیه جهت شروع محاسبات
۳۵.....	جدول (۲-۴): اطلاعات مورد نیاز برای ساختن فایل $UO_2.struct$
۳۷.....	جدول (۳-۴): مقدار پارامتر شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی برای ترکیب UO_2
۵۰.....	جدول (۴-۴): مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای U های مختلف و $J = 0.5 eV$
۵۳.....	جدول (۱-۵): مقدار پارامترهای اولیه جهت شروع محاسبات
۵۳.....	جدول (۲-۵): اطلاعات مورد نیاز برای ساختن فایل $NpO_2.struct$
۵۵.....	جدول (۳-۵): مقدار پارامتر شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی برای ترکیب NpO_2
۶۳.....	جدول (۴-۵): مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای U های مختلف و $J = 0.6 eV$

فصل اول

مقدمه

خواص فیزیکی جامدات به ویژه خواص الکترونی و اپتیکی آنها به رفتار الکترونی و حالات الکترونی آنها بستگی دارد. از این رو، محاسبه حالت‌های جامد و تعیین ساختار نوار انرژی در آنها از مهم‌ترین مباحث پژوهشی نظری و تجربی در فیزیک حالت جامد می‌باشد.

یکی از روش‌های مورد استفاده در فیزیک حالت جامد محاسباتی، نظریه تک الکترونی است. این نظریه، روشی برای حل معادله شرودینگر یک سیستم بس ذره‌ای و پیدا کردن حالت پایه و انرژی حالت پایه آن ارائه می‌کند.

نظریه تک الکترونی شامل تقریب‌های بورن - اپن‌هایمر^۱ و شبکه ایده‌ال است که با توجه به تعریف چگالی الکترونی، معادله شرودینگر یک سیستم بس ذره‌ای را به معادلات تک ذره‌ای تبدیل می‌کند و یکی از مهم‌ترین روش‌هایی که در این نظریه وجود دارد، نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) است.

نظریه تابعی چگالی توسط هوهنبرگ - کوهن^۳ [۱] در سال ۱۹۶۴ برای تمام خواص حالت زمینه از سیستم بس الکترونی مطرح شد و بر حسب تابعی که تنها وابسته به توزیع چگالی است بیان می‌شود. در این نظریه انرژی کل ترکیبی از سه جمله است: یک جمله سهم انرژی جنبشی، یک جمله سهم

^۱ Born-Oppenheimer

^۲ Density Functional Theory (DFT)

^۳ Hohenberg-Kohen

انرژی کولنی به خاطر برهم کنش الکتروستاتیکی تمام ذرات باردار داخل سیستم و جمله‌ی سوم انرژی تبادل-همبستگی می‌باشد که تمام برهم کنش‌های سیستم بس ذره‌ای را در بر می‌گیرد. در بین این جملات، سهم انرژی تبادل - همبستگی شکل نامشخصی دارد. عموماً پیدا کردن این انرژی امکان ندارد بنابراین باید از روش‌های تقریبی استفاده کرد که بعضی از این تقریب‌ها، تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA)، تقریب شیب تعمیم یافته^۲ (GGA)، تقریب چگالی موضعی در حضور پتانسیل اوربیتالی ($LDA+U$) و تقریب شیب تعمیم یافته در حضور پتانسیل اوربیتالی ($GGA+U$) هستند.

اکتیدها گروهی از عناصر شیمیایی هستند که دارای خواص شیمیایی مشابهی می‌باشند. این گروه پانزده عنصر شیمیایی را از اکتینیوم (Ac) با عدد اتمی ۸۹ تا لارنسیوم (Lr) با عدد اتمی ۱۰۳ در بر می‌گیرد. همه‌ی اکتیدها رادیواکتیو و دارای خواص فلزی هستند و جفت‌شدگی اسپین - مدار در آن‌ها قابل ملاحظه است.

فقط تورنیوم و اورانیوم به صورت طبیعی در پوسته‌ی زمین یافت می‌شوند و مقدار آن‌ها قابل توجه است. مقدار سایر عناصر بسیار ناچیز است و بعضی از آن‌ها به صورت مصنوعی در آزمایشگاه‌ها تهیه می‌شوند و نیمه عمر کوتاهی دارند. نپتونیوم و پلوتونیوم نیز در کانه‌های اورانیوم (سنگ معدن) و آن هم در نتیجه‌ی واپاشی اورانیوم وجود دارند. بقیه‌ی عناصر مربوط به گروه اکتیدها به واسطه‌ی واکنش‌های هسته‌ای ساخته می‌شوند.

فلز اورانیوم در سال ۱۷۸۹ توسط مارتین کلپروت^۳ شیمی‌دان آلمانی از نوعی اورانیت به نام پیچبلند^۴ کشف شد. این فلز چکش‌خوار، رسانای جریان الکتریسیته و کمی پارامغناطیس می‌باشد. اورانیوم ضعیف شده به عنوان محصول جانبی در فرایند غنی سازی تولید می‌شود که با تبدیل آن به شکل پایدارتر دی اکسید اورانیوم می‌توان از آن در چرخه سوخت هسته‌ای برای غنی سازی بیشتر، تولید پلوتونیوم، رقیق کننده اورانیوم غنی شده، صنایع نظامی و فضایی، ساخت کاتالیزورها، پوشش‌های آینه‌ای در تلسکوپ‌های فضایی [۵-۲] و ... استفاده کرد. نیم‌رساناهایی از جنس دی اکسید اورانیوم (یا ترکیبات اکتینید دیگر) می‌توانند عملکرد بسیار بهتری در مقایسه با مواد متداول مثل Ge ، Si و $GaAs$ داشته باشند. دی اکسید اورانیوم (UO_2) به‌طور گسترده در رآکتورهای هسته‌ای آب سبک و آب سنگین به‌عنوان سوخت هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد.

هم‌چنین علت استفاده از لایه‌های نازک دی اکسید اورانیوم، پایداری و ضریب انعکاس بالای آن‌ها در بعضی طول موج‌ها است [۵ و ۴].

¹ Local Density Approximation (LDA)

² Generalized Gradient Approximation (GGA)

³ Martin Klapproth

⁴ Pitchblende

فلز نپتونیم توسط آبلسون^۱ و مک میلان^۲ در سال ۱۹۴۰ در آمریکا کشف شد و نام آن برگرفته از سیاره نپتون می‌باشد و اولین بار به صورت مصنوعی ساخته شد. این فلز از واکنش NpF_3 با باریوم یا گاز لیتیم در دمای $1200^\circ C$ حاصل می‌شود، رنگ آن نقره‌ای و از نظر شیمیایی خیلی فعال می‌باشد که دارای سه نوع ساختار شیمیایی است:

(۱) نپتونیم آلفا که دارای ساختار راست گوشه با چگالی $20/25$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است.
 (۲) نپتونیم بتا که ساختار آن چهارگوشی و چگالی آن $19/36$ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد.
 (۳) نپتونیم گاما که دارای ساختار مکعبی با چگالی 180 گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد.
 چن و همکارانش^۳ در سال ۲۰۱۰ با مطالعه اصول اولیه، ساختار الکترونی و خواص اپتیکی ترکیب UO_2 را با استفاده از تقریب $GGA+U$ مبنی بر نظریه تابعی چگالی و با برنامه کامپیوتری $CASTEP$ محاسبه کردند [۶].

ماهیرا و همکارانش^۴ خواص ساختاری ترکیبات UO_2 و NpO_2 را با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی نسبیتی^۵ ($RLAPW$) مبنی بر نظریه تابعی چگالی در سال ۲۰۰۷ به دست آوردند [۷].

پتیت و همکارانش^۶ در سال ۲۰۱۰ خواص ساختاری دو ترکیب UO_2 و NpO_2 را با استفاده از تقریب چگالی اسپینی موضعی با تصحیح خود انرژی^۷ ($SIC-LSDA$) [۸] مطالعه کردند [۹].
 مطالعه اصول اولیه ترکیب NpO_2 با استفاده از روش شبه پتانسیل مبنی بر تقریب‌های $LDA+U$ و $GGA+U$ توسط وانگ و همکارانش^۸ به کمک برنامه کامپیوتری $VASP$ [۱۰] در سال ۲۰۰۹ انجام شده است [۱۱].

در این پایان‌نامه خواص ساختاری و الکترونی دو ترکیب UO_2 و NpO_2 با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل مورد بررسی قرار گرفته است. انتخاب این دو ترکیب به این دلیل است که اولاً هر دو ساختار مکعبی از نوع CaF_2 با گروه فضایی $Fm3m$ دارند [۱۲] و از نظر شبیه‌سازی رایانه‌ای با امکانات در دسترس سازگار می‌باشند. ثانیاً بعضی داده‌های تجربی مهم دو ترکیب مثل پارامتر شبکه‌ی تعادلی، مدول حجمی و ... توسط روش‌های مختلف تجربی تعیین شده است. هم‌چنین از نظر مغناطیسی هر دو پاد فرومغناطیس می‌باشند [۱۳] و نکته‌ی مهمی که باعث

⁵ Abelson

⁶ McMillan

¹ Chen et al

² Maehira et al

³ Relativistic Linear Augmented Plane Wave (RLAPW)

⁴ Petit et al

⁵ Self Interaction Corrected Local Spin Density Approximation (SIC-LSDA)

⁶ Wang et al

بروز ویژگی‌های متنوع در دی اکسید اکتینیدها می‌شود، ماهیت الکترون‌های $5f$ در اتم اکتینید است [۱۴ و ۱۵].

از لحاظ تجربی [۱۶ و ۱۷] و نظری [۲۷-۱۸] ثابت شده است که ترکیبات UO_2 و NpO_2 در حالت پایه نیم‌رسانای مات - هابارد هستند. نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از تقریب‌های LDA و GGA و با روش اصول اولیه ساختار نواری ترکیبات UO_2 و NpO_2 را محاسبه کرده است و این ترکیبات را فلز معرفی می‌کند در حالی که با در نظر گرفتن اثرات هم‌بستگی قوی بین الکترون‌های $5f$ در حضور پتانسیل اوربیتالی می‌توان مشکل گاف نواری ترکیبات UO_2 و NpO_2 را محاسبه کرد و نیم‌رسانا بودن این ترکیبات را ثابت نمود [۱۷ و ۲۱].

در فصل دوم به مطالعه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و تقریب‌های آن پرداخته شده است. در فصل سوم نرم‌افزار محاسباتی وین دو هزار^۱ توضیح داده شده است. در فصل‌های چهارم و پنجم به ترتیب خواص ساختاری و الکترونی دو ترکیب UO_2 و NpO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا با محاسبه‌ی انرژی کل بلورها و رسم نمودار انرژی بر حسب حجم، خواص ساختاری شامل پارامتر شبکه‌ی تعادلی، مدول حجمی و مشتق آن نسبت به فشار محاسبه و مشاهده می‌شود که در ترکیب UO_2 پارامتر شبکه‌ی تعادلی محاسبه شده از تقریب $GGA+U$ و مدول حجمی به دست آمده از تقریب GGA با مقادیر تجربی در توافق خوبی است و برای ترکیب NpO_2 مقادیر محاسبه شده از تقریب $GGA+U$ بیشترین سازگاری را با مقادیر تجربی دارند. سپس محاسبه‌ی ساختار نواری و چگالی حالت‌ها در تمام تقریب‌ها انجام شده است و مشاهده می‌شود که در نظر گرفتن پتانسیل اوربیتالی در حضور برهم‌کنش اسپین - مدار برای بلور UO_2 و نیز در نظر گرفتن پتانسیل اوربیتالی برای بلور NpO_2 موجب ایجاد گاف انرژی در تراز فرمی شده است که این مطلب تأییدی بر نیم‌رسانا بودن دو ترکیب UO_2 و NpO_2 می‌باشد.

¹ WIEN2K

فصل دوم

نظریه‌ی تابعی چگالی و تقریب‌های آن

۱-۲ مقدمه

دنیای فیزیکی از سیستم‌های بس‌ذره‌ای^۱ برهم‌کنش‌کننده تشکیل شده است. یک سیستم بس‌ذره‌ای شامل تعداد زیادی ذرات (مشابه یا غیر مشابه) می‌باشد که با یکدیگر برهم‌کنش دارند. در تعیین ویژه حالت‌های الکترونی در بلورها که یک مسئله‌ی بس‌ذره‌ای است لازم است معادله‌ی شرودینگر برای تعداد زیادی هسته و الکترون حل شود. بنابراین حل معادله‌ی شرودینگر با هامیلتونی که بتواند کل سیستم را توصیف نماید حتی با استفاده از قوی‌ترین رایانه‌ها امکان‌پذیر نمی‌باشد، لذا باید ساده‌سازی‌هایی انجام گیرد. روش نظریه‌ی تابعی چگالی یکی از مهم‌ترین روش‌های حل مسئله‌ی بس‌ذره‌ای است. در این روش مسئله‌ی بس‌ذره‌ای به مسئله‌ی تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شود. در این راستا اولین ساده‌سازی استفاده از تقریب بورن - اپن‌هایمر می‌باشد. در این تقریب، به دلیل جرم بسیار کم الکترون‌ها در مقایسه با هسته‌ها، در هنگام مطالعه‌ی حرکت الکترون‌ها، هسته‌ها ساکن در نظر گرفته می‌شوند و در هنگام مطالعه‌ی حرکت هسته‌ها، الکترون‌ها در حالت پایه فرض می‌شوند. نتیجه‌ی اعمال این ساده‌سازی آن است که معادله‌ی شرودینگر کل بلور به دو معادله‌ی شرودینگر یکی برای الکترون‌ها و دیگری برای هسته‌ها تبدیل می‌شود. به این ترتیب، انرژی کل بلور محاسبه می‌شود. از طرف دیگر هسته‌ها به دلیل جرم قابل توجه خود و همپوشانی ناچیز توابع موج دوبروی آن‌ها، ذراتی تمیزپذیر تلقی می‌شوند، لذا می‌توان معادله‌ی مربوط به آن‌ها را کلاسیکی بررسی کرد و

¹ Many-Body systems

نیازی به حل معادله‌ی شرودینگر بس‌هسته‌ای نمی‌باشد. بنابراین در حل معادله‌ی شرودینگر، هسته‌ها را ساکن و فقط حرکت الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود. همچنین از تقریب شبکه ایده‌ال که یون‌ها در شبکه‌ی بلوری متناوب قرار گرفته‌اند استفاده می‌شود.

لازم به ذکر است که در روش نظریه‌ی تابعی چگالی، چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود و با وردش انرژی نسبت به آن، معادلات تک ذره (معادلات کوهن - شم) به دست می‌آید که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۲-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی

نظریه‌ی تابعی چگالی یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی اتم‌ها، مولکول‌ها، بلورها، سطوح و برهم‌کنش بین آن‌ها می‌باشد. اهمیت نظریه‌ی تابعی چگالی در این است که چگالی در این نظریه نقش بسیار مهمی دارد و با داشتن چگالی حالت پایه، بسیاری از خصوصیات دستگاه و پارامترهای ترمودینامیکی دستگاه به دست می‌آید. این روش در سال ۱۹۶۵ میلادی برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی جامدات به کار گرفته شده است. اساس این نظریه بر مبنای قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن^۱ است [۱] این قضیه عبارت است از [۲۸]:

قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن: یک رابطه‌ی یک به یک بین چگالی حالت پایه دستگاه N الکترونی $\rho(\vec{r})$ و پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ اعمال شده بر آن وجود دارد. به عبارت دیگر $\rho(\vec{r})$ ، چگالی حالت پایه، پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ را با یک مقدار ثابت به صورت منحصر به فردی تعیین می‌کند که طی آن با فرض غیر تبهگن بودن حالت پایه، تابع موج حالت پایه $(\psi(\vec{r}))$ به صورتی منحصر به فرد تعیین می‌شود (اثبات قضیه در پیوست الف آمده است). با داشتن تابع موج حالت پایه می‌توان انرژی حالت پایه را به صورت زیر نوشت:

$$E. = \langle \psi. | H | \psi. \rangle = \langle \psi. | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi. \rangle + \langle \psi. | \hat{V} | \psi. \rangle \quad (۱-۲-۲)$$

که در آن \hat{V} پتانسیل کل ناشی از یون‌ها است. چون شکل علگرهای \hat{T} و \hat{V}_{e-e} برای همه‌ی دستگاه‌های N الکترونی یکسان است لذا شکل تابعی جمله‌ی اول برای همه‌ی دستگاه‌های N الکترونی یکسان خواهد بود. هوهنبرگ - کوهن این تابع را به صورت زیر نمایش دادند:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi. | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi. \rangle \quad (۲-۲-۲)$$

¹ The Hohenberg-Kohn Theory

این تابع جهان شمول است به این معنی که مستقل از نوع ماده است، برای تمام اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدها شکل یکسان دارد و وابستگی به شکل میدان‌های خارجی ندارد. در واقع پتانسیل خارجی است که به نوع دستگاه بستگی دارد، بنابراین با داشتن چگالی الکترونی حالت پایه، شکل تابع $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ و پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ می‌توان انرژی حالت پایه را به شکل زیر نمایش داد:

$$E_s(\rho) = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (3-2-2)$$

مهم‌ترین نتیجه‌ی قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن این است که از فرمول‌بندی اصل وردشی بر اساس چگالی الکترونی حالت پایه دستگاهی از الکترون‌های برهم‌کنشی در یک پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ اعمال شده بر آن استفاده کرد. به این معنی که تابعی انرژی $E^{HK}[\rho(\vec{r})]$ به ازای چگالی حالت پایه کمینه است. بنابراین برای به دست آوردن انرژی حالت پایه‌ی دستگاه باید روش مناسبی برای پیدا کردن چگالی الکترونی حالت پایه که تابعی انرژی زیر را کمینه کند یافت.

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (4-2-2)$$

که در آن $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ انرژی تبدیلی - هم‌بستگی دستگاه برهم‌کنشی با چگالی $\rho(\vec{r})$ می‌باشد. این کار توسط کوهن و شم با ارائه‌ی حل خودسازگار دستگاه معادلات غیربرهم‌کنشی انجام شد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۲-۱ معادلات خودسازگار کوهن - شم

یک دستگاه فرضی N ذره‌ای غیربرهم‌کنشی در نظر گرفته می‌شود که در یک پتانسیل خارجی $V_s(\vec{r})$ طوری قرار گرفته که چگالی حالت پایه‌ی آن با چگالی حالت پایه‌ی دستگاه واقعی برابر است. چگالی این دستگاه فرضی را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد [۲۹]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (5-2-2)$$

$\phi_i(\vec{r})$ ها جواب‌های معادله‌ی شرودینگر تک ذره‌ای مربوط به دستگاه فرضی هستند و جمع‌بندی روی حالت‌های اشغال شده‌ی این دستگاه صورت می‌گیرد. بنابراین معادله‌ی شرودینگر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (6-2-2)$$

تابع $V_s(\vec{r})$ را باید چنان پیدا کرد که چگالی دستگاه فرضی با چگالی دستگاه واقعی یکی شود. برای این کار ابتدا باید دو طرف رابطه‌ی (۶-۲-۲) را در $\phi_i^*(\vec{r})$ ضرب کرد و با فرض بهنجار بودن $\phi_i(\vec{r})$ روی کل فضا انتگرال گرفت. بنابراین:

$$\sum_{i=1}^{occ} \left\langle \phi_i(\vec{r}) \left| -\frac{1}{\gamma} \nabla^2 \right| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle + \int \rho(\vec{r}) V_s(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i \quad (7-2-2)$$

جمله‌ی اول طرف چپ انرژی جنبشی کل در یک دستگاه غیربرهم‌کنشی، $T[\rho(\vec{r})]$ است. بنابراین می‌توان تابعی انرژی کل را به صورت زیر نوشت:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) V_s(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{\gamma} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (8-2-2)$$

با وردش تابعی فوق با قید ثابت بودن ذرات، مقدار کمینه‌ی تابعی $E[\rho(\vec{r})]$ به دست می‌آید. خواهیم داشت:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_s(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (9-2-2)$$

کوهن و شم [۳۱] پتانسیل موثر و پتانسیل تبدالی - هم‌بستگی را به صورت زیر تعریف کردند:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_s(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (10-2-2)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (11-2-2)$$

در نتیجه معادله‌ی شرودینگر به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\left[-\frac{1}{\gamma} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \rightarrow i = 1, \dots, N \quad (12-2-2)$$

با حل معادله‌ی (۱۲-۲-۲) می‌توان چگالی الکترونی $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2$ را پیدا کرد. انرژی جنبشی

ذرات غیربرهم‌کنشی را نیز می‌توان با حل معادلات (۵-۲-۲) و (۱۲-۲-۲) و محاسبه‌ی ε_i ها و $\phi_i(\vec{r})$ ها از رابطه‌ی زیر به دست آورد:

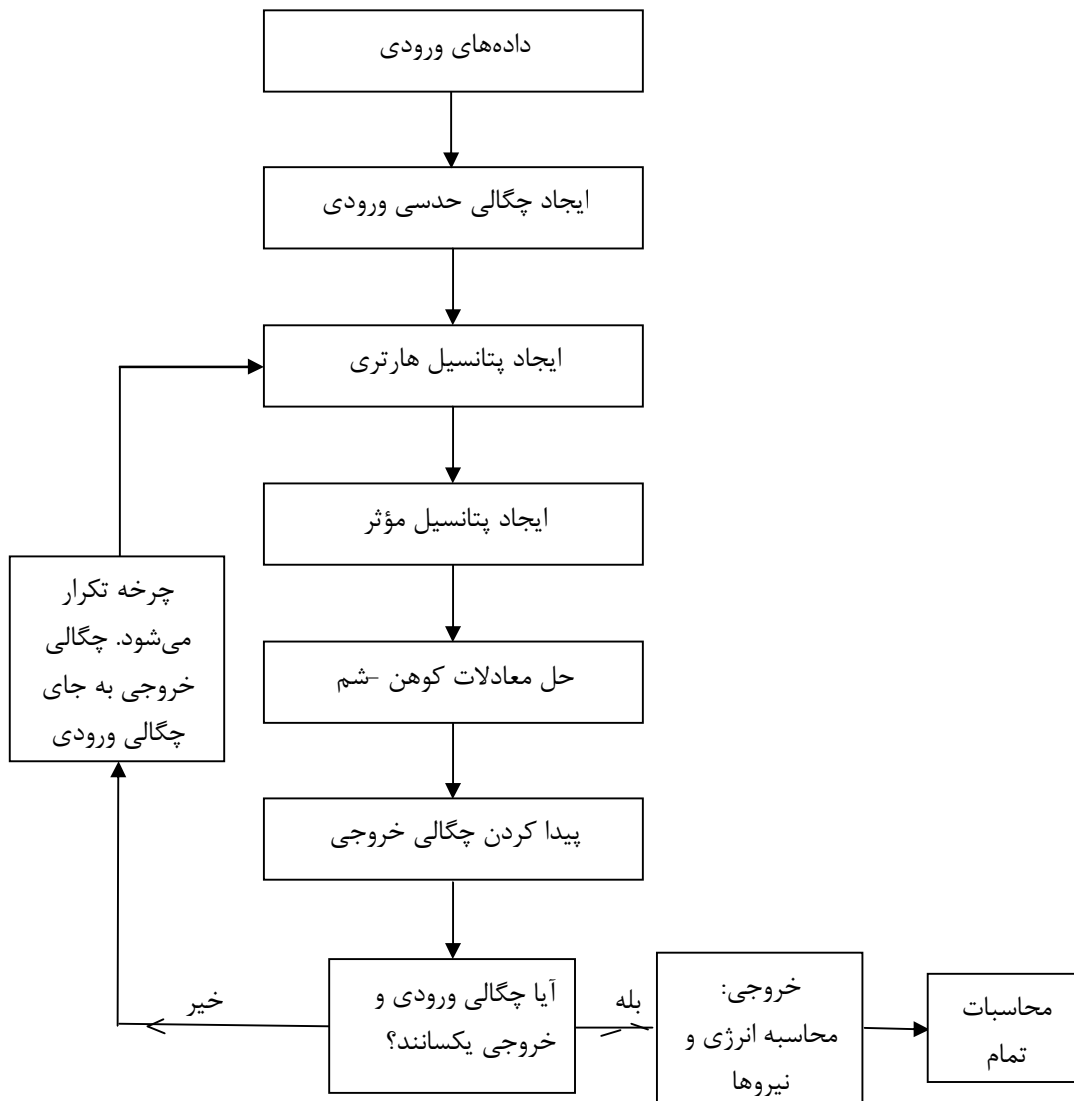
$$T[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (13-2-2)$$

هم‌چنین با ضرب کردن دو طرف معادله‌ی (۱۲-۲-۲) در $\phi_i^*(\vec{r})$ و انتگرال‌گیری روی کل فضا و جمع کردن روی تمام i ها و سپس مقایسه با تابع انرژی (۴-۲-۲)، انرژی حالت پایه‌ی دستگاه به شکل زیر به دست می‌آید:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{\gamma} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (14-2-2)$$

اکنون می‌توان انرژی حالت پایه‌ی دستگاه واقعی را با داشتن $\rho(\vec{r})$ و ویژه‌مقادیر ε_i محاسبه کرد. لازم به ذکر است که نظریه‌ی تابعی چگالی فقط برای محاسبات پایه به کار می‌رود و از آن جایی که شکل کلی پتانسیل در دسترس نیست در تعیین عبارتی برای پتانسیل تبدالی - هم‌بستگی باید

تقریب‌های مختلف را در نظر گرفت [۳۰-۳۳]. معادلات (۲-۲-۵) و (۲-۲-۱۲) به معادلات کوهن - شم معروف هستند و به صورت خودسازگار حل می‌شوند [۳۰] به این ترتیب که، با حل معادلات کوهن - شم ویژه مقادیر، توابع موج و یک چگالی جدید از توابع موج به دست می‌آیند. از این چگالی یک پتانسیل مؤثر تک الکترونی جدید حاصل می‌شود. دوباره معادلات کوهن - شم حل می‌شوند و این فرایند تا هم‌گرایی چگالی الکترونی ادامه دارد. شکل ۱-۲ نمودار نظریه‌ی تابعی چگالی را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲): نمودار توصیف نظریه‌ی تابعی چگالی

۳-۲ محاسبه‌ی تقریبی انرژی و پتانسیل تبادلی - هم‌بستگی

در معادلات کوهن - شم زیر

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \rightarrow i = 1, \dots, N \quad (12-2-2)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (5-2-2)$$

از هیچ تقریبی استفاده نشده است، ولی برای نوشتن انرژی تبادل - همبستگی E_{xc} در این معادله‌ها با توجه به مشخص نبودن شکل صریح آن باید تقریب‌هایی را به کار برد. در ادامه برخی از این تقریب‌ها معرفی می‌شوند.

۲-۳-۱ تقریب چگالی موضعی

یکی از ساده‌ترین تقریب‌هایی که در نظریه‌ی تابعی چگالی استفاده می‌شود تقریب چگالی موضعی است [۳۱]، که توسط کوهن - شم بیان شد. در این تقریب فضا به چند ناحیه تقسیم می‌شود. برای هر قسمت کوچکی از فضا یک چگالی در نظر گرفته می‌شود. شکل تابعی انرژی تبادل - همبستگی به صورت زیر است:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1-3-2)$$

که در آن $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ به چگالی $\rho(\vec{r})$ بستگی دارد و مربوط به ذرات گاز الکترونی همگن می‌باشد. در این حالت پتانسیل تبادل - همبستگی $V_{xc}(\vec{r})$ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2-3-2)$$

معمولاً تابع $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ می‌تواند به دو قسمت مجزا نوشته شود:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] \quad (3-3-2)$$

ε_x مربوط به قسمت تبادل و ε_c مربوط به قسمت همبستگی است. قسمت تبادل^۱ که به وسیله‌ی

تابع انرژی تبادل دیراک داده می‌شود عبارت است از:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \sqrt{\rho(\vec{r})} \quad (4-3-2)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \quad (5-3-2)$$

برای محاسبه‌ی $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ از روش مونت کارلو استفاده می‌شود [۳۴]. در تقریب LDA، برای دستگاه‌هایی که چگالی آن‌ها به کندی تغییر کند و نیز برای دستگاه‌های غیر برهم‌کنش در اتم‌ها و

¹ Exchange

مولکول‌ها، جمله‌ی تبادلی ناچیز است. هم‌چنین تقریب LDA برای چگالی‌های ثابت کاملاً دقیق می‌باشد.

۲-۳-۲ تقریب چگالی اسپینی موضعی^۱

با وارد کردن اسپین در محاسبات، تقریب چگالی موضعی به تقریب چگالی اسپینی موضعی تبدیل می‌شود که در آن شکل تابعی انرژی تبادلی - هم‌بستگی به صورت زیر است:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad (۶-۳-۲)$$

در این رابطه، $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))$ انرژی تبادلی - هم‌بستگی یک ذره از گاز الکترون یکنواخت با چگالی‌های $\rho \uparrow(\vec{r})$ برای اسپین بالا و $\rho \downarrow(\vec{r})$ برای اسپین پایین می‌باشد. در این تقریب سهم انرژی تبادلی $\varepsilon_x^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \sqrt{2} C_x \int \left[(\rho \uparrow(\vec{r}))^{\frac{4}{3}} + (\rho \downarrow(\vec{r}))^{\frac{4}{3}} \right] d\vec{r} \quad (۷-۳-۲)$$

به علت وارد شدن اسپین در تقریب $LSDA$ ، این تقریب در مورد توصیف خواص مواد مغناطیسی نسبت به تقریب LDA تطابق بهتری با نتایج تجربی دارد.

۳-۳-۲ تقریب شیب تعمیم یافته

یکی از تقریب‌هایی که برای محاسبه‌ی تابعی انرژی تبادلی - هم‌بستگی به کار می‌رود تقریب شیب تعمیم یافته است که از تقریب چگالی موضعی دقیق‌تر است. در تقریب GGA برای مواردی که تغییرات نسبی چگالی زیاد باشد، در تابعی انرژی تبادلی - هم‌بستگی علاوه بر چگالی، وابستگی به شیب چگالی نیز در نظر گرفته می‌شود.

به دلایل زیر تقریب GGA دقیق‌تر از تقریب LDA می‌باشد:

(۱) در تقریب LDA ، انرژی تبادلی - هم‌بستگی به صورت یک‌تایی تعریف می‌شود، ولی در تقریب

GGA به دلیل این که شیب چگالی نیز در محاسبات وارد می‌شود از آزادی بیشتری برای

محاسبه‌ی انرژی تبادلی - هم‌بستگی می‌توان بهره برد.

(۲) در تقریب GGA از پارامترهای زیاد و از مقادیر بزرگ تجربی برای اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده

می‌شود و باعث دقیق‌تر شدن شکل انرژی تبادلی - هم‌بستگی می‌گردد.

¹ Local Spin Density Approximation (LSDA)