



پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد

شبیه‌سازی خواص فیزیکی ترکیبات Mg_3As_2 و Be_3As_2 با استفاده از
نظریه تابعی چگالی

استاد راهنما:

دکتر علی مختاری

استاد مشاور:

دکتر محمد مردانی

پژوهشگر:

متین صدیقی

مهر ماه 1388

کلیه حقوق مادی مرتبت بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه شهر کرد است.

چکیده

در این پایان‌نامه بر روی ساختار مرکز حجمی بلورهای Mg_3As_2 و Be_3As_2 محاسباتی را با بکار بردن نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب GGA96 انجام داده‌ایم. برای حل معادلات حاکم بر مساله از روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده با پتانسیل کامل استفاده شده است. در مرحله اول به بررسی خواص ساختاری این دو ترکیب پرداخته شده است و با توجه به این که ساختار این دو ترکیب شبیه به ساختار Be_3P_2 است برای شروع محاسبات از نتایج بدست آمده برای این ساختار استفاده شده است. با بدست آوردن نمودار انرژی بر حسب حجم، حجم بهینه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی را محاسبه کرده‌ایم. با استفاده از حجم بهینه بدست آمده پارامتر شبکه را نیز برای این دو ساختار محاسبه کرده‌ایم. همچنین به کمک انرژی کمینه بدست آمده برای این دو ساختار و با محاسبه انرژی اتم‌های منیزیم، بریلیم و آرسنیک انرژی هم‌دوسی برای این دو ساختار محاسبه شده است. با تجزیه و تحلیل نتایج نهایی طول پیوندها برای این دو ترکیب بدست آورده شده است. بعد از محاسبه خواص ساختار الکترونی این دو ترکیب، به بررسی خواص الکترونی آنها پرداخته شده است. در مرحله اول با استفاده از پارامترهای بهینه بدست آمده نوارهای انرژی نیز محاسبه شده‌اند. چون نظریه تابعی چگالی گاف انرژی را کمتر از مقدار واقعی پیش بینی می‌کند با استفاده از پتانسیل اینگله و وسکو نوارهای انرژی را نیز محاسبه کرده‌ایم. با استفاده از نوارهای انرژی بدست آمده جرم موثر را برای الکترون و حفره در مسیرهای تقارنی مورد نظر محاسبه کرده و در پایان چگالی حالت‌ها را برای این دو ترکیب محاسبه کرده‌ایم.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، امواج تخت بهبود یافته با پتانسیل کامل، خواص ساختاری، خواص الکترونی، پارامتر شبکه، انرژی هم‌دوسی، طول پیوند نوارهای انرژی، جرم موثر الکترون و حفره و چگالی حالت‌ها

فهرست مطالب

شماره صفحه	عنوان
5	فصل اول_ مقدمه
9	فصل دوم - دستگاه‌های بس ذره
9	1-2- معادله شرودینگر برای دستگاه‌های بس ذره
11	2-2- مکانیک کوانتوم و دستگاه‌های مولکولی
14	2-3- مختصات نرمال برای حرکت یونها
17	2-4- اصل وردشی
18	2-5- تقریب هارتری
21	2-6- تقریب هارتری فوک
24	2-7- قضیه کوپمن
25	2-8- اثبات هرمیتی بودن هامیلتونی هارتری فوک
26	2-9- مفهوم فیزیکی انرژی تبدالی
26	2-10- روش هارتری فوک روتهان
28	2-11- تقریب الکترون آزاد
31	2-12- کاربرد روش هارتری برای گاز الکترون
32	2-13- کاربرد روش هارتری-فوک برای گاز الکترون
37	2-14- چگالی بار تبدالی و حفره فرمی در گاز الکترون آزاد
39	فصل سوم - نظریه تابعی چگالی

39	1-3- مدل توماس-فرمی
42	2-3- مدل توماس-فرمی-دیراک
43	3-3- رهیافت X_a
44	4-3- قضایای هوهنبرگ کوهن
47	5-3- روش کوهن-شم
51	6-3- انرژی تبادلی همبستگی
54	7-3- روشهای حل معادله کوهن-شم
54	الف- روش امواج تخت بهبود یافته (APW)
63	ب- روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده ($LAPW$)
64	ج- روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده با پتانسیل کامل ($FP - LAPW$)
65	1-8-3- قضیه هلمن فاینمن
66	2-8-3- نیروی هلمن فاینمن
69	3-8-3- ساختار بهینه
71	فصل چهارم-نتایج و بحث
71	1-4- خواص ساختاری
78	2-4- خواص الکترونی
94	نتیجه گیری
95	پیشنهادات
96	منابع

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه	عنوان
29	شکل (1-11-2) تعداد حالتهای اربیتالی با انرژی کمتر از e نشان داده شده است.
30	شکل (2-11-2) چگالی حالتهای بر حسب انرژی رسم شده است.
38	شکل (1-14-2) نمودار $F(\mathbf{x})$ بر حسب \mathbf{x} رسم شده است.
54	شکل (1-7-3) سلول واحد در یک بلور دو بعدی نشان داده شده است در این شکل بردارهای \mathbf{t}, a_2, a_1 موقعیت اتم‌ها را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند
56	شکل (2-7-3) در اطراف کره v ام موقعیت بردار \mathbf{r} نسبت به یک مبدا اختیاری را می‌توان بصورت $\mathbf{r} = \mathbf{r}_v + \mathbf{r}^{\dagger}$ که در اینجا \mathbf{r}^{\dagger} مکان نقطه مورد از مرکز کره است.
57	شکل (3-7-3) بردارهای نرمال که بطرف داخل و خارج کره‌های موفین تین رسم شده است.
62	شکل (4-7-3) رابطه بین k_i و k_j و k_{ij} با نماد گذاری استاندارد برای اضلاع و زوایای یک مثلث نشان داده شده است.
73	شکل (1-1-4) سلول واحد بلور Mg_3As_2

- 76 شکل (2-1-4) منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد بلور Be_3As_2 که با روش FP-LAPW و تقریب GGA96 بدست آمده است.
- 77 شکل (3-1-4) منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد بلور Mg_3As_2 که با روش FP-LAPW و تقریب GGA96 بدست آمده است
- 78 شکل (1-2-4) منحنی E بر حسب k که با استفاده از رابطه (2-3-4) رسم شده است.
- 79 شکل (2-2-4) در شکل سمت چپ نمودار نوارهای انرژی وقتی چند اتم به هم نزدیک می‌شوند و در شکل سمت راست نمودار نوارهای انرژی در منطقه اول بریلوئن رسم شده است.
- 79 شکل (3-2-4) شکل نوارهای انرژی بعد از نزدیک شدن اتم‌ها و تاثیر پتانسیل اختلالی اتم‌ها بر روی اتم‌های مجاورشان
- 81 شکل (4-2-4) مسیره‌های تقارنی انتخاب شده در منطقه اول بریلوئن برای رسم نوارهای انرژی
- 82 شکل (5-2-4) نمودار نوارهای انرژی Be_3As_2 که با روش GGA96 به ازای پارامتر تعادلی محاسبه شده است.
- 82 شکل (6-2-4) نمودار نوارهای انرژی Be_3As_2 که با روش EV-GGA96 به ازای پارامتر تعادلی محاسبه شده است
- 83 شکل (7-2-4) نمودار نوارهای انرژی Mg_3As_2 که با روش GGA96 به ازای پارامتر تعادلی محاسبه شده است.
- 83 شکل (8-2-4) نمودار نوارهای انرژی Mg_3As_2 که با روش EV-GGA96 به ازای پارامتر تعادلی محاسبه شده است.
- 85 شکل (9-2-4) نمودار تغییرات اندازه گاف اصلی و گاف پاد تقارنی و پهنای باندها برای ترکیب Be_3As_2 با استفاده از تقریب GGA96 آورده شده است.
- 85 شکل (10-2-4) نمودار تغییرات اندازه گاف اصلی و گاف پاد تقارنی و پهنای باندها برای ترکیب Be_3As_2 با استفاده از تقریب EV-GGA96 آورده شده است.
- 86 شکل (11-2-4) نمودار تغییرات اندازه گاف اصلی و گاف پاد تقارنی و پهنای باندها برای ترکیب Mg_3As_2 با استفاده از تقریب GGA96 آورده شده است.
- 86 شکل (12-2-4) نمودار تغییرات اندازه گاف اصلی و گاف پاد تقارنی و پهنای باندها برای ترکیب Mg_3As_2 با استفاده از تقریب EV-GGA96 آورده شده است.
- 89 شکل (13-2-4) تغییرات جرم موثر الکترون و حفره برای ترکیب Be_3As_2 در اثر اعمال فشار در تقریب GGA
- 89 شکل (14-2-4) تغییرات جرم موثر الکترون و حفره برای ترکیب Be_3As_2 در اثر اعمال فشار در تقریب EV-GGA

90	شکل (15-2-4) تغییرات جرم موثر الکترون و حفره برای ترکیب Mg_3As_2 در اثر اعمال فشار در تقریب GGA
90	شکل (16-2-4) تغییرات جرم موثر الکترون و حفره برای ترکیب Mg_3As_2 در اثر اعمال فشار در تقریب EV-GGA
92	شکل (17-2-4) چگالی حالت‌های کل و جزئی در تقریب GGA96 برای ترکیب Be_3As_2 بدست آورده شده است.
93	شکل (18-2-4) چگالی حالت‌های کل و جزئی در تقریب GGA96 برای ترکیب Mg_3As_2 بدست آورده شده است.

فهرست جدول‌ها

شماره صفحه	عنوان
75	جدول (1-1-4) نتایج بدست آمده برای پارامتر شبکه، مدول حجمی و مشتق آن نسبت به فشار و انرژی همدوسی یاخته بسیط با استفاده از روش FP-LAPW و تقریب GGA96 برای هر دو ترکیب آورده شده است.
76	جدول (2-1-4) پارامترهای داخلی بهینه شده برای هر دو ترکیب آورده شده است.
76	جدول (3-1-4) طول پیوندها بر حسب آنگستروم بین اتم‌های مختلف که با استفاده از پارامتر داخلی بهینه شده و پارامترهای شبکه تعادلی محاسبه شده است.

فصل اول

مقدمه

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق دستگاه‌های فیزیکی هستند. اما محدودیت اصلی‌شان این است که تنها مساله‌های تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در این چارچوب‌ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی دستگاه‌های بیش از دو ذره، در حالت کلی باید دست به دامان نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی دستگاه‌های بس ذره، توسعه یافته است که هر یک بسته به مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب‌ها و مدل‌های نظری مختلفی استفاده می‌کند. یکی از نظریه‌های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات دستگاه‌های بس ذره‌ای نظیر مولکول‌ها و بلورها، نظریه تابعی چگالی است. در نظریه تابعی چگالی هدف حل معادله شرودینگر بس الکترون است. تاکنون رهیافت‌های مختلفی همچون روش وردشی، استفاده از چگالی بجای تابع موج، تابع گرین و برای حل معادله شرودینگر بس الکترون معرفی شده است. دو رهیافت اول تقریباً همزمان با هم مطرح شدند و به موازات هم پیشرفت کردند تا اینکه در سال 1964 هوهنبرگ و کوهن [1] با اثبات دو قضیه توانستند نظریه تابعی چگالی را بنیان گذاری کنند. در روش وردشی اساس کار این است که یک تابع موج آزمایشی انتخاب می‌شود و با وردش‌گیری از تابعی انرژی، تحت قیودی که روی دستگاه وجود دارد انرژی حالت پایه را بدست می‌آوریم. اولین بار هارتری از این روش استفاده کرد [2]. هارتری ذرات دستگاه را غیر برهم کنشی در نظر گرفت، با این فرض تابع موج مربوط به دستگاه بس الکترون را بصورت حاصل ضرب تابع موج تک تک الکترون‌ها و بجای پتانسیل برهم کنش الکترون - الکترون پتانسیل متوسطی را جایگزین کرد که ناشی از ابر الکترونی دستگاه است و بر هر یک از الکترون‌ها وارد می‌شود. با استفاده از روش وردشی به معادلات خود سازگار رسید با استفاده از این معادلات خود سازگار، هارتری توانست پتانسیل متوسط را محاسبه کند و انرژی حالت پایه را بدست آورد. یکی از مشکلات روش هارتری این بود که در این روش، برای الکترون‌ها اسپین در نظر گرفته نشد. فوک کارهای هارتری را تا اندازه‌ای اصلاح کرد [2] و با وارد کردن اصل طرد پاولی تابع موجی معرفی کرد که اصل طرد را ارضا کند و این تابع موج را با دترمینان اسلاتر نشان داد. سپس با استفاده از معادلات خود سازگار، تابع موج مورد نظر را، که به هر یک از الکترون‌ها نسبت داده می‌شود بدست آورده و با استفاده از این توابع موج، انرژی حالت پایه را محاسبه کرد. تابع

موجی که به مشاهده‌پذیرهای تجربی نسبت می‌دهیم خیلی پیچیده است ولی بیشتر اپراتورها به مختصات یک یا دو الکترون وابسته هستند. بعنوان مثال بجای $3N$ مختصه فضایی و N مختصه اسپینی، 6 مختصه فضایی و 2

مختصه اسپینی نیاز داریم. شکل اپراتورهای فیزیکی معمولاً بصورت $\hat{A} = \sum_{n=1}^N \hat{a}_1(n)$ یا $\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n=1}^N \hat{a}_2(n, m)$

است. پس وقتی مقدار چشم داشتی $\hat{A} = \langle \mathbf{j}_e | \hat{A} | \mathbf{j}_e \rangle$ را محاسبه می‌کنیم بیشتر پیچیدگی‌ها از \mathbf{j}_e است اگر بجای اینکه تابع موج N الکترونی را تعیین کنیم از کمیت دیگری برای محاسبه مقدار چشم داشتی استفاده کنیم می‌توان تا حد زیادی از پیچیدگی مربوط به محاسبات صرفنظر کرد. توماس و فرمی از چگالی استفاده کردند [3]. در صورتی که چگالی در هر نقطه از فضا تعیین شود تمامی اطلاعاتی را که نیاز داریم می‌توان از آن بدست آورد. معنی آن این است که بجای این که معادله شرودینگر $H \mathbf{j}_e = E \mathbf{j}_e$ را حل کنیم معادله دیگری را مستقیماً با چگالی الکترون حل می‌کنیم. توماس و فرمی این را حدس زدند که دستگاه‌های الکترونی بزرگ را می‌توان از نظر آماری بررسی کرد. اساس کار توماس و فرمی بکار بردن روابط گاز الکترونی همگن بصورت موضعی برای ابر الکترونی غیر همگن است. چون هیچ اثر کوانتومی را در نظر نگرفته بودند بنابراین نتایج آنها خیلی دقیق نبود. دیراک با وارد کردن جمله انرژی تبادل گاز الکترونی همگن بصورت موضعی برای ابر الکترونی غیر همگن کار توماس و فرمی را تا اندازه‌ای اصلاح کرد. رهیافت X_a در سال 1951 توسط اسلاتر بنا شد [3]. هدف از این رهیافت حل معادله هارتری فوک با بکار بردن چگالی بود و مقدمه‌ای برای رهیافت چگالی بجای تابع موج شد. در سال 1964 هوهنبرگ و کوهن با اثبات دو قضیه توانستند نظریه تابعی چگالی را بنیانگذاری کنند. نظریه تابعی چگالی از دو اصل اساسی (قضایای هوهنبرگ و کوهن) تشکیل شده است که اصل اول آن بیان می‌کند که چگالی حالت پایه یک متغیر اساسی، در دستگاه‌های بس الکترونی است و با استفاده از آن کلیه خواص دستگاه قابل استخراج است. هوهنبرگ و کوهن در قضیه اول براحتی ثابت کردند که چگالی حالت پایه بصورت یکتا، هامیلتونی حاکم بر دستگاه بس الکترون را تعیین می‌کند و با داشتن هامیلتونی یک دستگاه تمام ویژه حالت‌های آن (توابع موج حالت پایه و حالت‌های برانگیخته) قابل شناسایی بوده و متعاقب آن تمام خواص دستگاه قابل استخراج است. ارزش اصلی این قضیه این است که به ما اجازه می‌دهد تا هنگام حل دستگاه‌های بس ذره‌ای بجای جستجو برای تابع موج دستگاه، به دنبال چگالی حالت پایه باشیم که بمراتب پیچیدگی‌های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره‌ای دارد. تابع موج یک دستگاه بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترونها وابسته است در حالی که چگالی فقط به مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن این مطلب اثبات می‌شود که انرژی حالت پایه دستگاه، که با استفاده از چگالی حالت پایه بدست می‌آید از تمام انرژی‌های مربوط به دستگاه که با

چگالی‌های دیگر بدست می‌آید کوچکتر است. کوهن و شم در سال 1965 روش هوشمندانه‌ای را، برای کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی ابداع کردند [4]. آنها با توجه به قضیه اول هوهنبرگ-کوهن که چگالی حالت پایه را توصیف کننده همه خواص دستگاه معرفی می‌کند یک دستگاه کمکی برای حل مساله بس الکترون در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه مساله اصلی یکی است اما تابع موج آن متشکل از ذرات مستقل (غیر بر هم کنشی) بوده و به مراتب از تابع موج دستگاه‌های اصلی که متشکل از الکترونهای همبسته است ساده‌تر است. با توجه به یکسان بودن چگالی‌های حالت پایه، با حل دستگاه کمکی، چگالی حالت پایه دستگاه اصلی استخراج شده و متعاقب آن طبق نظریه تابعی چگالی کلیه خواص دستگاه قابل استحصال است. مزیت دستگاه کمکی این است که ذرات تشکیل دهنده آن از طریق یک پتانسیل موثر با هم بر هم کنش می‌کنند و بر هم کنش جفتی در این دستگاه وجود ندارد. بنابراین هامیلتونی کوهن-شم به بخش‌های تک الکترونی جدا پذیر بوده و ویژه حالت‌های الکترونهای مستقل $(j_i^a(\mathbf{r}))$ توصیف کننده دستگاه خواهند بود. استفاده از این نظریه‌ها به همراه رهیافت کوهن-شم منجر به توصیف تک ذره‌ای از دستگاه‌های بس ذره‌ای می‌شود که تاثیر بسزایی در ساده‌سازی محاسبات آنها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسائل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می‌رود. در حل دسته معادلات کوهن-شم علاوه بر مشکل ناشی از مشخص نبودن شکل تابعی بعضی از عبارات بر حسب چگالی با مشکلات دیگری از قبیل پیچیدگی و سنگینی محاسبات مواجه می‌شویم این مشکلات از دو جا ناشی می‌شوند

1- به تعداد الکترونهای موجود در درون بلور تابع موج الکترونی وجود دارد و از آنجایی که تعداد الکترونهای موجود در بلور زیاد هستند بنابراین به همین میزان باید برای الکترونها تابع موج محاسبه کرد.

2- گسترش تابع موج هر یک از الکترونها در سرتاسر بلور محدوده بزرگی را در بر می‌گیرد و از آنجایی که روش مرسوم در محاسبه توابع موج برای هر یک از الکترونها استفاده از امواج تخت بعنوان امواج پایه است بنابراین تعداد امواج تخت برای چنین بسطی زیاد می‌شود و این نیز به نوبه خود سنگینی محاسبات را زیاد می‌کند. برای کاهش حجم محاسبات می‌توان از قضیه بلوخ، تقریب در نمونه گیری نقاط k ، تقریب در انتخاب انرژی قطع، روش شبه پتانسیل، روش بستگی قوی، روش امواج تخت بهبود یافته (APW^1) [5]، روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده $(LAPW^2)$ [6,7] و روش $FP-LAPW^3$ اشاره کرد. در فصل سوم این پایان‌نامه به بررسی سه روش آخر پرداخته خواهد شد.

در این پایان‌نامه از بسته محاسباتی WIEN2K برای انجام استفاده شده است [8]. برای حل معادلات از روش FP-LAPW استفاده کرده‌ایم. با توجه به این که ترکیبات فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در سالهای اخیر مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند به همین دلیل ما به بررسی ترکیب منیزیم و بریلیم با آرسنیک پرداخته‌ایم تاکنون

ساختارهای مختلفی برای ترکیبات $Mg-As$ و $Be-As$ شناخته شده است که از جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف- ساختار مرکز حجمی که شبیه به ساختار $(Mn, Fe)_2O_3$ می باشد و دارای گروه¹ فضایی $Ia_3(206)$ است [9].

ب- ساختار شش گوشه که شبیه به ساختار La_2O_3 می باشد. این ساختار دارای گروه فضایی 164 است. [9].

ج- ترکیب $MAs_4 (M = Be, Mg)$ که دارای گروه فضایی P422 است [10].

نمودار فازی این ترکیبات هنوز به طور کامل شناسایی نشده است. در این پایان نامه ساختار مرکز حجمی این دو ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی، بررسی خواص فیزیکی این دو ترکیب با استفاده از نظریه تابعی چگالی می باشد. با استفاده از نظریه تابعی چگالی پارامترهایی همچون پارامتر شبکه، مدول حجمی، انرژی همدموسی، طول پیوندها، گاف انرژی، چگالی حالتها، جرم موثر الکترون و حفره و همچنین بررسی رفتار این پارامترها بر اثر فشار، مورد بررسی قرار داده شده است.

در ساختار مرکز حجمی Mg_3As_2 اندازه گاف آن بطور تجربی مشخص شده است. همچنین با استفاده از روش شبه پتانسیل پارامتر شبکه و گاف این ترکیب، در دو ساختار مرکز حجمی و هگزاگونال مشخص شده است. با توجه به کارهای مشابه در بررسی ساختار عناصر گروه دوم و پنجم و کارهای انجام شده بر روی Mg_3As_2 فرض اولیه در بررسی این دو ترکیب، پایدار بودن ساختار این دو ترکیب و نیمرسانا بودن و پهن بودن گاف آنها بنا نهاده شد. در سالهای اخیر بررسی نیمرساناهای با گاف پهن با روشهای نظری و تجربی مورد توجه خاصی قرار گرفته اند. این دسته از مواد با خواص جالب خود کاربردهای متعددی در دستگاههای اپتوالکترونیک دارند که از جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- 1- ساخت مواد سخت بدلیل ایجاد پیوندهای شیمیایی محکم بین عناصر این مواد
- 2- ساخت دیودهای نشری نور و بکار گیری آن در الکترواپتیک
- 3- ساخت حافظه های با قدرت ذخیره بالا و سرعت بالای کارکرد آنها
- 4- امکان ساخت مواد مرکب از آنها و تنظیم طول موج نور گسیلی در یک گستره وسیع در محدوده نور مرئی، که این خود وجود گروه های متعدد جدیدی از ترکیبات نیمرسانای با گاف پهن را فراهم می کند
- 5- ساخت لیزرهای نور مرئی و بنفش.

1- Augmented Plane Wave

2- Linear Augmented Plane Wave

3- Full Potential Linear Augmented Plane Wave

یکی دیگر از دلایل انتخاب ترکیب Mg_3As_2 افزایش کاربرد آلیاژهای منیزیم (Mg) در صنایع اتومبیل سازی و هوافضا می باشد.

در این پایان نامه محاسبات مربوط به این دو ترکیب انجام شده است که در فصل چهارم به توضیح و تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده پرداخته خواهد شد.

فصل دوم

دستگاههای بس ذره

2-1 معادله شرودینگر برای دستگاه‌های بس ذره

بسیاری از مسائل مقدماتی حالت جامد را می‌توان با استفاده از حل معادله شرودینگر برای دستگاه‌های بس ذره‌ای حل کرد. فرم کلی معادله موج شرودینگر عبارت است از:

$$\hat{H}y = i\hbar \frac{\partial y}{\partial t} \quad (1-1-2)$$

که در این رابطه \hat{H} عملگر هامیلتونی است. برای حل این معادله باید شکل عملگر هامیلتونی، \hat{H} را داشته باشیم. تاکنون فرم کلی این عملگر معرفی نشده است. اگر برای معرفی قسمتی از عملگر هامیلتونی، حالت‌های غیر نسبیتی را در نظر بگیریم به این معنی است که از اثرهای الکترودینامیکی، مغناطیسی، نسبیتی و سایر اثرهای ناشناخته بدلیل کوچک بودنشان صرف‌نظر شده است. می‌توان عملگر هامیلتونی غیر نسبیتی را که در فضا-مکان بیان می‌شود بصورت جمع جملات کلاسیکی انرژی جنبشی و پتانسیل ($\hat{T} + \hat{V}$) بیان کرد. برای دستگاه مورد نظر انرژی نهایی به کمک تغییرات مکان و تکانه بیان می‌شود. بجای تکانه \mathbf{p} ، ذره‌ای به جرم m ، عملگر $\frac{\hbar \mathbf{r}}{i} \nabla$ را جایگزین می‌کنیم. اگر فرض کنیم که M هسته داریم که آنها را با \mathbf{k} بر چسپ گذاری کرده‌ایم و مکان هسته‌ها را با R_k نشان دهیم و بار آنها را $Z_k e$ در نظر بگیریم انرژی جنبشی هر کدام از این ذرات را می‌توان بصورت $\frac{\mathbf{P}_k^2}{2M_k}$ بیان کرد. و معادل آنها N الکترون داریم که بار هر یک از آنها ($-e$) و جرم آنها m_e و مکان الکترون i ام را با \mathbf{r}_i نشان می‌دهیم. تکانه هر یک از این الکترون‌ها را با \mathbf{P}_i نشان می‌دهیم پس انرژی جنبشی هر یک از

الکترونها را می‌توان بصورت $\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e}$ نوشت. در نتیجه انرژی جنبشی دستگاه عبارت است از:

$$(2-1-2)$$

$$E_{kin} = \sum_{k=1}^M \frac{\mathbf{P}_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e}$$

انرژی پتانسیل نیز کاملاً کلاسیکی است و از برهم کنش بین بارها ناشی می‌شود و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{k1 \neq k2=1}^M \frac{1}{4pe_0} \frac{Z_{k1}Z_{k2}e^2}{|\mathbf{R}_{k1} - \mathbf{R}_{k2}|} + \frac{1}{2} \sum_{r_{i1} \neq r_{i2}}^N \frac{1}{4pe_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i1} - \mathbf{r}_{i2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4pe_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \quad (3-1-2)$$

در رابطه فوق جمله اول برهم کنش بین هسته- هسته، جمله دوم برهم کنش الکترون- الکترون، جمله سوم برهم کنش الکترون-یون را نشان می‌دهد. می‌دانیم که انرژی نهایی دستگاه برابر است با:

$$(4-1-2)$$

$$E_{total} = E_{kin} + E_{pot}$$

اگر عملگر گرادیان را بجای تکانه قرار دهیم می‌توان گفت که عملگر هامیلتونی برابر است با:

$$\hat{H} = -\sum_{k=1}^M \frac{\mathbf{h}^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k1 \neq k2=1}^M \frac{1}{4pe_0} \frac{Z_{k1}Z_{k2}e^2}{|\mathbf{R}_{k1} - \mathbf{R}_{k2}|} + \frac{1}{2} \sum_{r_{i1} \neq r_{i2}=1}^N \frac{1}{4pe_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i1} - \mathbf{r}_{i2}|} \quad (5-1-2)$$

$$- \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4pe_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|}$$

پس عملگر هامیلتونی نهایی شامل پنج جمله است که به صورت جمع عملگر انرژی جنبشی برای هسته‌ها و الکترونها و عملگر انرژی پتانسیل کولنی برای برهم کنش هسته- هسته، عملگر انرژی پتانسیل کولنی برای برهم کنش الکترون- الکترون و عملگر انرژی پتانسیل کولنی برای برهم کنش الکترون-یون می‌باشد. برای راحتی کار این عملگر پنج جمله‌ای را بصورت زیر معرفی می‌کنیم:

$$\hat{H} = \hat{H}_{k,p} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,n-n} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e} \quad (6-1-2)$$

در حالت کلی تابع موج \mathcal{Y} تابعی از مختصات همه الکترونها و هسته‌ها و زمان، یعنی $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ است چون هامیلتونی معرفی شده برای دستگاه مورد نظر تابع زمان نمی‌باشد و می‌دانیم که اگر هامیلتونی وابسته به زمان نباشد می‌توان تابع موج را بصورت حاصل ضرب قسمت زمانی و قسمت مکانی آن یعنی

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (7-1-2)$$

نوشت. پس اگر این رابطه را در معادله موج شرودینگر قرار دهیم معادله شرودینگر مستقل از زمان که برابر است با:

$$\hat{H}y = Ey \quad (8-1-2)$$

بدست می‌آید در ادامه می‌خواهیم به بررسی روش‌های حل معادله شرودینگر مستقل از زمان بپردازیم.

2-2- مکانیک کوانتومی و دستگاه‌های مولکولی

با توجه به مطالب قسمت قبل، اگر یک دستگاه که از هسته‌ها و الکترون‌ها تشکیل شده باشد در نظر بگیریم و خصوصیات آنها را با $(\mathbf{M}, \mathbf{X}, \mathbf{P})$ و $(\mathbf{m}, \mathbf{x}, \mathbf{p})$ نشان دهیم [11] عملگر انرژی جنبشی آنها عبارت است از:

$$\hat{T}_N = \sum_k \frac{\mathbf{P}_k^2}{2M_k} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}_k^2} \right) \quad (1-2-2)$$

$$\hat{T}_E = \sum_i \frac{1}{2m_i} \mathbf{P}_i^2 = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} \right) \quad (2-2-2)$$

اگر انرژی کولنی هسته‌ها و الکترون‌ها را با $\hat{U}(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ نشان دهیم و مخفف $\hat{T}_E + \hat{U}$ را با $\hat{H}_0(\mathbf{x}, \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}, \mathbf{X})$ معرفی کنیم. پس \hat{H}_0 شامل تکانه \hat{P} هسته نمی‌شود و می‌توان این هامیلتونی را برای هسته‌های ثابت در نظر گرفت و از آنجا که انرژی جنبشی هسته‌ها بخاطر جرم زیادشان کوچک است، \hat{H}_0 را می‌توان تقریب مرتبه صفری برای هامیلتونی واقعی دستگاه در نظر گرفت. پس می‌توان هامیلتونی دستگاه را بصورت زیر معرفی کرد.

$$\hat{H} = \hat{T}_E + \hat{U} + \hat{T}_N = \hat{H}_0 + \hat{T}_N \quad (3-2-2)$$

اگر حرکت ذرات را کوچک فرض کنیم می‌توان این حرکت را مانند حرکت نوسانگر هماهنگ ساده در نظر گرفت. در مکانیک کوانتومی برای بررسی نوسانگر هماهنگ ساده از چند جمله‌ای‌های هرمیت استفاده می‌شود. با توجه به معادله هرمیت پارامتر بسط را می‌توان بصورت توانی از نسبت $\left(\frac{m}{M_0}\right)$ معرفی کرد. برای حل معادله، بهترین

انتخابی که برای پارامتر بسط می‌توانیم داشته باشیم نسبت $\left(\frac{m}{M_0}\right)^{\frac{1}{4}}$ است [12] و آن را برابر k فرض می‌کنیم.

M_0 را جرم هر یک از هسته‌ها می‌توان انتخاب کرد با در نظر گرفتن اینکه T_N کوچک است با استفاده از اختلال می‌توان مساله را حل کرد. با توجه به پارامتر بسط انتخاب شده داریم:

$$\hat{T}_N = k^4 \hat{H}_1 \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \right) \quad , \quad \hat{H}_1 \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \right) = - \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}^2} \right) \quad (4-2-2)$$

\hat{H}_1 از نظر بزرگی مرتبه یکسانی با \hat{H}_0 ندارد پس هامیلتونی نهایی برابر است با:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + k^4 \hat{H}_1 \quad (5-2-2)$$

و معادله شرودینگر عبارت است از:

$$(\hat{H} - E)j(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (6-2-2)$$

این معادله برای هسته‌های ثابت برابر است با:

$$(\hat{H}_0 - E^0)f(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (7-2-2)$$

هم ویژه مقدارها و هم ویژه توابع به صورت پارامتر به مختصات هسته وابسته‌اند. بنابراین آنها را بصورت زیر نشان می‌دهیم

$$E^0 = \Phi_n(\mathbf{X}) \quad , \quad f = f_n(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (8-2-2)$$

که در اینجا n عدد کوانتومی الکترونی است. تابعهای فوق برای پیکربندی هسته در \mathbf{X}^0 و همه پیکربندی‌های مجاورش است. ما باید سعی کنیم که معادله را حل کنیم با این فرض که هسته در مجاورت \mathbf{X}^0 حرکت می‌کند بطوری که $\mathbf{X} - \mathbf{X}^0$ را می‌توان کوچک در نظر گرفت. ما این فرض را به صورت زیر بیان می‌کنیم:

$$\mathbf{X} - \mathbf{X}^0 = k\mathbf{u} \quad (9-2-2)$$

\mathbf{u} وابسته به مختصات هسته است. با توجه به رابطه (9-2-2) می‌توان (8-2-2) را بصورت زیر بسط داد

$$\Phi_n(\mathbf{X}) = \Phi_n(\mathbf{X}^0 + k\mathbf{u}) = \Phi_n^{(0)} + k\Phi_n^{(1)} + k^2\Phi_n^{(2)} + \dots \quad (10-2-2)$$

$$f_n(x, \mathbf{X}) = f_n(x, \mathbf{X}^0 + k\mathbf{u}) = f_n^{(0)} + kf_n^{(1)} + k^2f_n^{(2)} + \dots$$

توجه کنید که $f_n^{(0)}, \Phi_n^{(0)}$ مستقل از \mathbf{u} هستند $f_n^{(1)}, \Phi_n^{(1)}$ ترکیب خطی از \mathbf{u} دارند $f_n^{(2)}, \Phi_n^{(2)}$ تابع درجه دوم \mathbf{u} هستند و ...

بطور مشابه می‌توانیم بنویسیم

$$\hat{H}_0(x, \frac{\partial}{\partial x}, \mathbf{X}) = \hat{H}_0(x, \frac{\partial}{\partial x}, \mathbf{X}^0 + k\mathbf{u}) = \hat{H}_0^{(0)} + k\hat{H}_0^{(1)} + k^2\hat{H}_0^{(2)} + \dots \quad (11-2-2)$$

که در اینجا $\hat{H}^{(r)}$ عملگری است که با \mathbf{x} بیان می‌شود و تابع \mathbf{u} است (مرتبه تابع را بوسیله Γ مشخص می‌کنیم). با قرار دادن (10-2-2) و (11-2-2) در (7-2-2) می‌توان روابط زیر را بوسیله هم ارز سازی ضرایب توانهای k بدست آورد

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})f_n^{(0)} = \mathbf{0} \quad (12-2-2)(a)$$

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})f_n^{(1)} = -(H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)})f_n^{(0)} \quad (12-2-2)(b)$$

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})f_n^{(2)} = -(H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)})f_n^{(1)} - (H_0^{(2)} - \Phi_n^{(2)})f_n^{(0)} \quad (12-2-2)(c)$$

با توجه به معادله (9-2-2) می‌توان نوشت

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial u}$$

چون $\hat{H}_0^{(r)}$ ها تابعی از \mathbf{u} هستند اگر بخواهیم جمله انرژی جنبشی یونها را به هامیلتونی اضافه کنیم باید این جمله نیز تابع \mathbf{u} باشد. با توجه به رابطه فوق انرژی جنبشی هسته فقط شامل یک جمله از مرتبه k^2 است یعنی

$$T_N = k^4 H_1 = k^2 H_1^{(2)} \quad ; \quad H_1^{(2)} = -\sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} \right) \quad (13-2-2)$$

از ترکیب (13-2-2) با (14-2-2) هامیلتونی دقیق دستگاه را می‌توان بدست آورد:

$$H = H_0^{(0)} + kH_0^{(1)} + k^2(H_0^{(2)} + H_1^{(2)}) + k^3 H_0^{(3)} + \dots \quad (14-2-2)$$

اختلاف ضرایب، بر حسب k بیان می‌شود و از نظر بزرگی، مرتبه یکسانی با هم اختلاف دارند تابع موج $\mathcal{Y}(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ ضروری است که مخالف صفر باشد و \mathbf{u} نیز مانند \mathbf{x} تغییر کند. حال می‌خواهیم به روش اختلال مساله را حل کنیم. بنابراین می‌نویسیم

$$E = \Phi_0^{(0)} + kE_n^{(1)} + k^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (15-2-2)$$

$$\mathcal{y} = \mathcal{y}_n^{(0)} + k\mathcal{y}_n^{(1)} + k^2 \mathcal{y}_n^{(2)} + \dots$$

اگر معادله (14-2-2) و (15-2-2) را در معادله موج قرار دهیم معادله‌های زیر را با مساوی قرار دادن ضرایب k بدست می‌آوریم

$$(a) \quad (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\mathcal{y}_n^{(0)} = \mathbf{0}$$

$$(b) \quad (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\mathcal{y}_n^{(1)} = -(H_0^{(1)} - E_n^{(1)})\mathcal{y}_n^{(0)} \quad (16-2-2)$$

$$(c) \quad (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\mathcal{y}_n^{(2)} = -(H_0^{(1)} - E_n^{(1)})\mathcal{y}_n^{(1)} - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)})\mathcal{y}_n^{(0)}$$

با توجه به رابطه (a) (12-2-2) داریم:

$$f_n^{(0)} = f_n(x, \mathbf{X}^0)$$

که حل معادله مرتبه صفر رابطه (a) (16-2-2) است. بدیهی است که می‌توان $f_n^{(0)}$ را در یک تابع اختیاری از u ضرب کنیم و $y_n^{(0)}(x, u) = c^{(0)}(u)f_n^{(0)}$ را بدست آوریم $c^{(0)}(u)$ یک تابع کاملاً اختیاری است. حال می‌خواهیم برای معادله‌های مرتبه بالاتر مساله را حل کنیم معادله مرتبه اول یعنی (b) (16-2-2) را در نظر می‌گیریم این معادله یک معادله دیفرانسیل غیر همگن خطی است که با \mathbf{x} بیان می‌شود با استفاده از شرط حل باید سمت راست معادله بر $f_n^{(0)}$ عمود باشد بنابراین باید داشته باشیم:

$$\int f_n^{(0)}(x)(H_0^{(1)} - E_n^{(1)})y_n^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{u})d\mathbf{x} = c^{(0)}(\mathbf{u}) \int f_n^{(0)}(\mathbf{u})(H_0^{(1)} - E_n^{(1)})f_n^{(0)}(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (17-2-2)$$

از طرف دیگر با ضرب $f_n^{(0)}$ در معادله (b) (12-2-2) و انتگرال‌گیری روی \mathbf{x} در کل فضا، رابطه زیر را می‌توان بدست آورد

$$-\int f_n^{(0)}(H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)})f_n^{(0)}d\mathbf{x} = \int f_n^{(0)}(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})f_n^{(1)}d\mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (18-2-2)$$

از مقایسه روابط (17-2-2) و (18-2-2) نتیجه می‌گیریم

$$\Phi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \quad (19-2-2)$$

ویژه مقدار E و از این رو همه مقادیر $E_n^{(1)}, E_n^{(0)}$ و... باید ثابت‌های مستقل از \mathbf{u} باشند در صورتی که $\Phi_n^{(1)}$ ترکیب خطی از \mathbf{u} دارد بنابراین معادله (19-2-2) فقط زمانی می‌تواند درست باشد که برابر صفر قرار گیرد یعنی

$$\Phi_n^{(1)} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X^0} u_i = \mathbf{0} \quad (20-2-2)$$

به عبارت دیگر باید رابطه زیر برقرار است.

$$\left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X^0} = \mathbf{0} \quad (21-2-2)$$

پس با انتخاب X^0 به عنوان نقطه تعادلی نتیجه می‌گیریم که

$$E_n^{(1)} = \mathbf{0} \quad (22-2-2)$$

بعد از قرار دادن $E_n^{(1)} = \Phi_n^{(1)} = \mathbf{0}$ در معادله (b) (12-2-2) و (b) (16-2-2) با مقایسه کردن می‌توان نشان داد که $c^{(0)}(u)f_n^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ یکی از حل‌های معادله (b) (16-2-2) است به این حل می‌توان هر جواب دیگری را که معادله را ارضاء کند اضافه کرد از این رو

$$y_n^{(1)} = c^{(0)}(\mathbf{u})f_n^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) + c^{(1)}(\mathbf{u})f_n^{(0)}(\mathbf{x}) \quad (23-2-2)$$

نیز می‌تواند جواب معادله مورد نظر باشد در این رابطه $c^{(1)}$ یک تابع اختیاری از \mathbf{u} است. وقتی (22-2-2) و

(23-2-2) را در رابطه (c) (16-2-2) قرار دهیم رابطه زیر را می‌توان بدست آورد

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})y_n^{(2)} = -H_0^{(1)}c^{(0)}f_n^{(1)} - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)})c^{(0)}f_n^{(0)} - H_0^{(1)}c^{(1)}f_n^{(0)} \quad (24-2-2)$$

اگر معادله (b) (12-2-2) را در $c^{(1)}$ و معادله (c) (12-2-2) را در $c^{(0)}$ ضرب کنیم و معادله (24-2-2) را از جمع این دو رابطه کم کنیم با توجه به این که $H_0^{(r)}$ مستقل از \mathbf{u} است می توان رابطه زیر را بدست آورد

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \{ \Psi_n^{(2)} - c^{(0)} f_n^{(2)} - c^{(1)} f_n^{(1)} \} = -(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) c^{(0)} f_n^{(0)} \quad (25-2-2)$$

با استفاده از شرایط اولیه برای حل اگر این معادله را در $f_n^{(0)}$ ضرب کنیم و روی کل فضا از آن انتگرال بگیریم

$$\int f_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) c^{(0)} f_n^{(0)} dx = \mathbf{0} \quad (26-2-2)$$

از آنجا که $(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) c^{(0)}(u)$ مستقل از x است نتیجه می گیریم که

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) c^{(0)}(u) = \mathbf{0} \quad (27-2-2)$$

این معادله حرکت یونها را تعیین می کند. پس با این کار توانستیم معادله شرودینگر بس ذره را، به دو معادله شرودینگر بس یون و بس الکترون تفکیک کنیم که به تقریب بورن اینهایمر معروف است. اگر معادله را در k^2 ضرب کنیم $k^2 H_1^{(2)}$ انرژی جنبشی هسته را بیان می کند و $k^2 f_n^{(2)}$ بصورت تابع پتانسیل برای حرکت هسته عمل می کند $k^2 E_n^{(2)}$ متناظر با ویژه مقدارها است. از آنجا که $\Phi_n^{(2)}$ یک تابع درجه 2 از مختصات هسته است این معادله منجر به ارتعاش هارمونیک از هسته می شود. در صورتی که انرژی جنبشی یونها را برابر صفر انتخاب کنیم ویژه مقدار مربوط به دستگاه را می توان بصورت جمع انرژی مربوط به الکترونها و پتانسیل مربوط به یونها نوشت. در صورتی که بخواهیم معادله (26-2-2) را بصورت کوانتومی حل کنیم بصورت بخش (2-3) عمل می کنیم ویژه مقدارهای کل دستگاه بس ذره مورد نظر از جمع ویژه مقدارهای بدست آمده از معادله های (a) (16-2-2) و (27-2-2) بدست می آید.

3-2- مختصات نرمال برای حرکت یونها

در تقریب هارمونیک، تابع موج دستگاه فقط با مرتبه صفر مشخص می شود. تابع موج مرتبه صفر برابر با ضرب تابع موج هسته $c^0(u)$ و تابع موج الکترون $f_n^0(\mathbf{x}, \mathbf{X}^0)$ می باشد و ویژه مقدارها برابر جمع ویژه مقدارهای مربوط به الکترونها در حالتی که هسته ها در \mathbf{X}^0 ثابت می باشند و ویژه مقدارهای مربوط به هسته ها که در پتانسیل موثر $f_n^2(\mathbf{X}^0)$ می باشند. تقریب هارمونیک توصیف ساده ای از حرکت دستگاه را بیان می کند یعنی هسته مطابق با یک پتانسیل موثر حرکت می کند و حرکت الکترونها زمانی است که یونها در \mathbf{X}^0 ساکن باشند. با کمک قضیه هلمن فاینمن می توانیم نقطه تعادل نهایی را بدست آوریم. پس با استفاده از تقریب بورن اینهایمر توانستیم معادله شرودینگر بس ذره را به دو معادله شرودینگر بس الکترون و بس یون تفکیک کنیم. برای حل معادله شرودینگر