

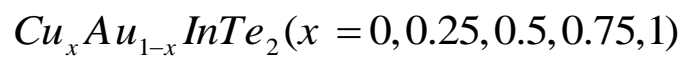
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش ماده چگال

بررسی تشکیل فاز عایق توپولوژیک در نانو ساختارهای آلیاژهای



استادان راهنما:

دکتر غلامرضا راشدی

دکتر زهرا نوربخش

پژوهشگر:

نرجس تقی زاده

آبان ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.

چکیده

در این پایان نامه، ویژگی های ساختاری و الکترونی انبوهه $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ ، که از خانواده‌ی کالکوپریت‌ها هستند، مورد بررسی قرار گرفته است. این دسته از مواد در ساخت سلول های خورشیدی و لایه نازک پرکاربرد هستند. همچنین ویژگی های الکترونی آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای $x = 0.25, 0.5, 0.75$ و نانو لایه های $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ در راستای (۰۰۱) نیز مطالعه شده است. در بخش دیگری از پایان نامه، وجود فاز عایق توپولوژیک در آلیاژ های $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ و نانو لایه های $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ بررسی شده است. محاسبات بر مبنای نظریه تابعی چگالی با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی به علاوه اوربیتال های موضعی ($APW+lo$) با کد محاسباتی وین انجام شده است.

ویژگی های ساختاری انبوهه $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ (ثابت های شبکه محاسباتی، مدول حجمی و مشتق آن ها) در توافق خوبی با مقادیر تجربی به خصوص با رهیافت $PBESol-GGA+SO$ می باشند. همچنین چگالی حالت های الکترونی و ساختار نواری آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ، با استفاده از رهیافت MBJ (modified Becke-Jonson) محاسبه شده اند. نتایج نشان می دهد که این آلیاژها نیمه رسانا و غیر مغناطیسی هستند. محاسبات چگالی حالت های الکترونی نشان می دهد که الکترون های اوربیتال های d مس و طلا با الکترون های اوربیتال های p تریلیوم هیبرید می شوند. علاوه بر این با مطالعه ساختار نواری نانو لایه های $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ در راستای (۰۰۱) به این نتیجه رسیدیم که نانو لایه ی $CuInTe_2$ فلز و دارای خواص مغناطیسی است در حالی که نانو لایه ی $AuInTe_2$ نیمه رسانا و غیر مغناطیسی است.

در فصل چهارم و پنجم این پژوهش به بررسی فاز عایق توپولوژیک در آلیاژ های $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ و نانو لایه های $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ پرداختیم. ساختار نواری عایق های توپولوژیک، وارونی نوار را در نقطه Γ نشان می دهد. از نقطه نظر ساختار نواری توپولوژیک، $CuInTe_2$ دارای نظم نواری طبیعی است در حالی که $AuInTe_2$ ساختار نواری وارونه ای دارد و عایق توپولوژیک به حساب می آید. به ازای $x = 0.25$ تغییر فاز از عایق توپولوژیک به عایق معمولی رخ می دهد. فاز عایق توپولوژیک در نانو لایه های $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ نیز مورد بررسی قرار داده شد. نتایج نشان می دهد که $AuInTe_2$ در حالت نانو لایه نیز در فاز عایق توپولوژیک است، در حالی که $CuInTe_2$ در حالت نانو لایه هم این خاصیت را از خود بروز نمی دهد.

واژه های کلیدی: نظری تابعی چگالی، عایق توپولوژیک، ویژگی های ساختاری، ویژگی های الکترونی، $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$ نانو لایه

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
فصل اول: نظریه تابعی چگالی	
۱-۱-۱	مقدمه
۲-۱	حل دستگاه بس ذره‌ای به روش کوانتومی
۳-۱	تقریب بورن-پنهایمر (بیدرو)
۴-۱	رهیافت تابع موجی
۱-۴-۱	تقریب هارتری
۲-۴-۱	تقریب هارتری-فوک
۵-۱	رهیافت تابعی چگالی
۱-۵-۱	قضایای هوهنبرگ-کان
۲-۵-۱	رهیافت کان-شم
۶-۱	روش‌های حل معادله‌های کان-شم
۱-۶-۱	روش امواج تخت بهبود یافته (APW)
۲-۶-۱	روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)
۳-۶-۱	روش امواج تخت بهبود یافته خطی با اوربیتال‌های موضعی (LAPW+lo)
۷-۱	برهمکنش اسپین-مدار
فصل دوم: نیمه رساناهای کالکوپیریت	
۱-۲	مقدمه
۲-۲	ساختار کالکوپیریت
۳-۲	خواص نیمه رساناهای کالکوپیریت
۴-۲	ساختار نواری کالکوپیریت‌ها
۵-۲	بررسی گاف انرژی نیمه رساناهای کالکوپیریت
۱-۵-۲	تاثیرات پیوند اوربیتال d بر روی گاف انرژی
۲-۵-۲	ضریب الکترون‌گاتیوی کاتیون‌ها
۳-۵-۲	اثر ساختاری روی گاف انرژی

۲۶ ۴-۵-۲ جمع بندی گاف انرژی غیرطبیعی کل

فصل سوم: بررسی خواص ساختاری و الکترونی انبوهه $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$

۲۸ ۱-۳ ساختار $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$

۲۹ ۲-۳ ویژگی های ساختاری $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$

۳۱ ۱-۲-۳ ثابت های شبکه تعادلی

۳۲ ۳-۳ ویژگی های الکترونی $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$

۳۲ ۱-۳-۳ هیبریدشدگی اوربیتال ها

۳۴ ۲-۳-۳ ساختار نواری ترکیبات $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$

۳۶ ۴-۳ ویژگی های الکترونی آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$

۳۷ ۱-۴-۳ ساختار نواری $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$

فصل چهارم: بررسی فاز عایق توپولوژیک در حالت انبوهه $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$

۴۲ ۱-۴ مقدمه

۴۳ ۲-۴ اثر هال

۴۳ ۱-۲-۴ اثر کلاسیکی هال

۴۴ ۲-۲-۴ اثر کوانتومی هال

۴۶ ۳-۲-۴ اثر اسپینی هال

۴۸ ۳-۴ عایق های توپولوژیک

۵۲ ۱-۳-۴ عایق های توپولوژیک دو بعدی

۵۴ ۲-۳-۴ عایق توپولوژیک سه بعدی

۵۶ ۴-۴ فاز عایق توپولوژیک در خانواده کالکوپیریت ها

۵۹ ۱-۴-۴ بررسی فاز عایق توپولوژیک در آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$

فصل پنجم: بررسی خواص الکترونی نانو لایه های $AuInTe_2$ و $CuInTe_2$

۶۳ ۱-۵ مقدمه

۶۳ ۲-۵ ساخت نانو لایه های $AuInTe_2$ و $CuInTe_2$

۶۷ ۳-۵ گرادیان میدان الکتریکی

۷۰ ۱-۳-۵ گرادیان میدان الکتریکی نانو لایه های $AuInTe_2$ و $CuInTe_2$

۷۲ نتیجه گیری

۷۴ منابع و ماخذ

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): نمایشی از تقسیم فضای درون یاخته بسیط به ناحیه درون جایگاهی و بین جایگاهی.	۱۲
شکل (۱-۲): ساختار بلوری بلند روی و کالکوپیریت	۱۸
شکل (۲-۲): ساختار بلوری کالکوپیریت	۱۹
شکل (۳-۲): ساختار نواری $CuInSe_2$	۲۲
شکل (۴-۲): ترازهای انرژی برای بررسی بر هم کنش اوربیتال های p-d	۲۴
شکل (۱-۳): انرژی بر حسب حجم الف) $CuInTe_2$ ب) $AuInTe_2$	۳۰
شکل (۲-۳): منحنی چگالی الکترونی کلی و جزئی بلور $CuInTe_2$ بر حسب انرژی با رهیافت MBJ	۳۳
شکل (۳-۳): منحنی چگالی الکترونی کلی و جزئی بلور $AuInTe_2$ بر حسب انرژی با رهیافت MBJ	۳۴
شکل (۴-۳): ساختار نواری $CuInTe_2$ با تقریب MBJ	۳۵
شکل (۵-۳): ساختار نواری $AuInTe_2$ با تقریب MBJ	۳۵
شکل (۶-۳): ساختار آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای x های مختلف	۳۷
شکل (۷-۳): ساختار نواری آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای x های مختلف	۳۸
شکل (۸-۳): گاف انرژی آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای x های مختلف	۳۹
شکل (۹-۳): چگالی حالت های الکترونی آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای x های مختلف	۴۱
شکل (۱-۴): اثر کلاسیک هال	۴۴
شکل (۲-۴): نمودار مقاومت هال بر حسب میدان مغناطیسی	۴۴
شکل (۳-۴): مدل ساختار نواری در عایق ها و اثر کوانتومی هال	۴۵
شکل (۴-۴): انحراف مدار سیکلوترونی الکترون در اثر کوانتومی هال	۴۶
شکل (۵-۴): اثر اسپینی هال	۴۷
شکل (۶-۴): مقایسه کیک دونات و فنجان قهوه از نظر توپولوژی	۴۹
شکل (۷-۴): بیانی از توپولوژی و توجیه وجود حالت های سطحی	۴۹
شکل (۸-۴): سامانه یک بعدی با در نظر گرفتن اسپین و بدون در نظر گرفتن اسپین	۵۰
شکل (۹-۴): پرتوهای نور عبوری و منعکسه در برخورد با دو سطح	۵۱
شکل (۱۰-۴): الکترون حین چرخش به دور ناخالصی	۵۲

- شکل (۴-۱۱): رفتار چاه کوانتومی HgTe/CdTe ۵۳
- شکل (۴-۱۲): ساختار بلوری عایق توپولوژیک Bi_2Te_3 ۵۵
- شکل (۴-۱۳): نمودار آرپس انرژی بر حسب طول موج Bi_2Te_3 ۵۵
- شکل (۴-۱۴): استفاده از ساختار نواری HgTe برای بررسی فاز عایق توپولوژیک در کالکوپیریت ها ۵۷
- شکل (۴-۱۵): بستگی فاز عایق توپولوژیک به ثابت شبکه در $CdSnAs_2$ ۵۸
- شکل (۴-۱۶): ساختار نواری اوربیتالهای p و s بلورهای $AuInTe_2$ و $CuInTe_2$ ۵۹
- شکل (۴-۱۷): نمودار ΔE بر حسب الکترون ولت برای آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$ به ازای x های مختلف ۶۱
- شکل (۵-۱): الف) ساختار نانو لایه ی الف) $CuInTe_2$ ب) ساختار نانو لایه ی $AuInTe_2$ ۶۴
- شکل (۵-۲): ساختار نواری نانو لایه های $AuInTe_2$ و $CuInTe_2$ ۶۵

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۱	جدول (۱-۳) ثابت‌های شبکه و مدول حجمی بلور $CuInTe_2$
۳۲	جدول (۲-۳): ثابت‌های شبکه و مدول حجمی بلور $AuInTe_2$
۳۸	جدول (۳-۳): گاف انرژی آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$
۶۰	جدول (۱-۴): ΔE محاسبه شده برای آلیاژ $Cu_xAu_{1-x}InTe_2$
۶۶	جدول (۱-۵): گشتاور مغناطیسی کل در حالت انبوهه و نانو لایه برای دو ترکیب $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$..
۶۶	جدول (۲-۵): ΔE محاسبه شده در حالت انبوهه و نانو لایه برای دو ترکیب $CuInTe_2$ و $AuInTe_2$
۷۰	جدول (۳-۵): مؤلفه اصلی V_{zz} گرادیان میدان الکتریکی برای ترکیب $CuInTe_2$
۷۱	جدول (۴-۵): مؤلفه اصلی V_{zz} گرادیان میدان الکتریکی برای ترکیب $AuInTe_2$

فصل اول

نظریه تابعی چگالی

۱-۱ مقدمه

بررسی خواص دستگاه های چند الکترونی همواره از مسائل مورد علاقه فیزیکدانان بوده است. دستگاه بس ذره ای به مجموعه ای از الکترون ها و یون ها گفته می شود که به صورت های مختلف گرد هم آمده و تشکیل مولکول یا بلور می دهند. برای بررسی ویژگی های یک دستگاه بس ذره ای، نیاز به پیدا کردن حالت پایه آن با استفاده از معادله شرودینگر می باشد. معمولا معادلات بس ذره ای را به دو روش کلاسیکی و کوانتومی حل می کنند. مشکل اصلی روش کلاسیکی برای حل دستگاه های بس ذره ای در انتخاب پتانسیل مناسب برای هر ماده می باشد و همچنین با استفاده از روش های کلاسیکی نمی توان کلیه خواص دستگاه را مورد مطالعه قرار داد، زیرا بسیاری از خواص یک دستگاه از برهمکنش های کوانتومی ناشی می شوند. حل اینگونه دستگاه های کوانتومی به علت هامیلتونی پیچیده شان می تواند بسیار دشوار باشد، که برای ساده تر کردن آن ها می توان از تقریب های مختلف استفاده کرد. در این فصل برخی از این روش ها به اختصار معرفی می شوند.

۲-۱ حل دستگاه بس ذره‌ای به روش کوانتومی

معادله شرودینگر مستقل از زمان برای یک دستگاه بس ذره‌ای به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1-1)$$

که در آن ψ تابع موج، H عملگر هامیلتونی و E انرژی کل دستگاه است. دستگاه‌های بس ذره‌ای شامل تعداد زیادی الکترون و یون مختلف هستند. فرض کنیم ما N الکترون و P هسته داشته باشیم، هامیلتونی غیر نسبی برای این ذرات به صورت زیر تعریف می‌شود [۱]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^P \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^P \sum_{i \neq j}^P \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2-1)$$

در رابطه‌ی فوق جمله اول عملگر انرژی جنبشی هسته‌هاست که در آن M_i جرم هسته در مکان \vec{R}_i می‌باشد، جمله دوم عملگر انرژی جنبشی الکترون‌هاست که در آن m_e جرم الکترون در مکان \vec{r}_i می‌باشد، جمله سوم برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها و هسته‌هاست و جمله چهارم برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها و جمله آخر مربوط به برهمکنش کولنی بین هسته‌هاست. این هامیلتونی بیشتر برهمکنش‌های موجود در دستگاه بس ذره‌ای را شامل می‌شود. حل دقیق این معادله بدون به کار بردن تقریب امکان‌پذیر نیست. در این قسمت به تقریب‌هایی می‌پردازیم که ضمن ساده کردن هامیلتونی، این معادله شرودینگر را حل می‌کنند.

۳-۱ تقریب بورن-اپنهایمر^۱ (بی درو)

نخستین تقریبی که برای حل هامیلتونی دستگاه بس ذره‌ای به کار می‌رود، تقریب بورن-اپنهایمر است [۱]. بر اساس این تقریب به دلیل تفاوت زیاد بین جرم هسته و الکترون، می‌توان از حرکت هسته‌ها در مقابل الکترون‌ها چشم‌پوشی کرد. به عبارت دیگر در چنین دستگاه‌هایی تنها الکترون‌ها نقش بازی می‌کنند و هسته‌ها را به عنوان یک منبع بار مثبت ساکن در نظر می‌گیریم. چون جا به جایی هسته‌ها زیاد نیست سرعت آن‌ها را صفر در نظر می‌گیریم و در نتیجه انرژی جنبشی آن‌ها صفر می‌شود یعنی جمله اول در هامیلتونی حذف خواهد و جمله آخر برابر یک مقدار ثابت خواهد شد. هامیلتونی با به کار بردن این تقریب به سه جمله کاهش می‌یابد،

1. Born-Openheimer

جمله مربوط به انرژی گاز الکترونی، یک جمله مربوط به انرژی ناشی از برهم کنش الکترون-الکترون و جمله مربوط به انرژی پتانسیل الکترون ها در پتانسیل ناشی از هسته ها که می توان آن ها را به صورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (3-1)$$

اگر چه با اعمال تقریب بورن-اپنهایمر هامیلتونی ساده تر می شود، اما هنوز هم حل این معادله دشوار است. از این روش های گوناگونی برای ساده سازی معادله الکترونی به کار می رود که بیشتر مبتنی بر دو رهیافت است: رهیافت تابع موجی و رهیافت تابعی چگالی. مزیت روش دوم نسبت به روش اول این است که تعداد متغیرها در این روش نسبت به روش اول کمتر می باشند. در رهیافت تابعی چگالی ۳ متغیر ولی در روش اول $3N$ متغیر وجود دارند، پس حجم محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی خیلی کمتر است، همچنین چگالی یک کمیت قابل اندازه گیری در آزمایشگاه می باشد، در نتیجه رهیافت نظریه تابعی چگالی برای حل این معادله بسیار مفید است.

۱-۴ رهیافت تابع موجی

در این رهیافت تابع موج دستگاه چند الکترونی اساس کلیه محاسبات است، اولین تقریب ها در این رهیافت تقریب های هارتری و هارتری فوک هستند.

۱-۴-۱ تقریب هارتری^۲

این تقریب در سال ۱۹۲۸ توسط هارتری بیان شد. معادله شرودینگر برای یک دستگاه بس الکترونی به صورت زیر است:

$$\left(\sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_{e-e} + V_{ext} \right) \Psi = E \Psi. \quad (4-1)$$

حال باید این معادله را به N معادله تک الکترونی تبدیل کرد. برای حل این معادله و تبدیل آن به معادلات تک ذره هارتری الکترون ها را ذراتی مستقل فرض کرد که هر یک تحت تاثیر پتانسیل ناشی از سایر الکترون ها حرکت می کنند. تابع موج هارتری به صورت زیر تعریف می شود:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N). \quad (5-1)$$

که در آن

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \int \phi_i^* \phi_i dr = 1. \quad (6-1)$$

یعنی این که ϕ ها فقط بهنجاراند. سپس برای یافتن خواص حالت پایه دستگاه، انرژی را نسبت به توابع موج تک ذره وردش داده و با اعمال قید بهنجارش و ثابت بودن ذرات بر روی این دسته از توابع موج، دسته معادلات تک ذره را بدست می آورند. اما تقریب هارتری معایی هم دارد، در روش هارتری ϕ_i ها فقط بهنجار در نظر گرفته شده اند و بر یکدیگر متعامد نیستند، Ψ خاصیت پاد تقارنی ندارد، یعنی از اصل طرد پائولی پیروی نمی کند، پس برای فرمیون ها مناسب نمی باشد. الکترون ها از نظر فیزیکی غیر قابل تمییزند و در نتیجه تابع موج ϕ_i نسبت به تغییر هر دو جفت الکترون باید پاد متقارن باشد. پس از وردش گیری، معادلات هارتری به صورت زیر بدست می آید:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} e^2 \int dr' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}). \quad (7-1)$$

جمله سوم آن همان پتانسیل هارتری است که وابسته به الکترون هاست و با انتخاب نوع الکترون تغییر می کند، زیرا $j \neq i$ است، که این هم یک ضعف برای روش هارتری است. این محدودیت در تقریب دیگری به نام هارتری-فوک از بین می رود.

۱-۴-۲ تقریب هارتری-فوک^۳

در سال ۱۹۳۰ فوک و اسلیتر تابع موج دستگاه را به صورت دترمینان اسلیتر در نظر گرفتند تا خاصیت پاد تقارنی لازم را داشته باشد [۲]. این نحوه نمایش تابع موج را روش هارتری-فوک می نامند.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (۸-۱)$$

که در اینجا $\phi(\vec{x}_i)$ ها توابع موج ذرات و \vec{x}_i ها هم شامل مختصات فضائی و هم شامل مختصات اسپینی است. در این روش برای بدست آوردن معادلات تک ذره از طریق وردش، علاوه بر قید بهنجارش که در تقریب هارتری به کاربردیم قید متعامد بودن توابع موج تک ذره را نیز در نظر می‌گیریم. در معادلات هارتری-فوک یک جمله که دربردارنده برهمکنش الکترون‌ها با اسپین موازی است به وجود می‌آید، که به آن انرژی تبدالی گویند، در روش هارتری جمله تبدالی وجود ندارد. انرژی بدست آمده در روش هارتری-فوک بیشتر از انرژی واقعی دستگاه است که این نشانه ضعف این روش است. تفاوت انرژی واقعی دستگاه و انرژی حاصل از روش هارتری-فوک را که ناشی از برهمکنشی الکترون‌ها با اسپین مخالف است را انرژی همبستگی گویند. مجموع دو انرژی تبدالی و همبستگی را انرژی تبدالی-همبستگی گویند.

۵-۱ رهیافت تابعی چگالی

در رهیافت تابعی چگالی به جای تابع موج دستگاه، چگالی الکترون‌های دستگاه چند الکترونی در کلیه محاسبات به عنوان متغیر اساسی به کار گرفته می‌شود.

در این نظریه همانند روش‌های قبلی معادله بس ذره‌ای، به تعدادی معادله تک ذره تبدیل می‌شود. یک اختلاف اساسی که بین نظریه تابعی چگالی و روش‌های قبلی مبتنی بر توابع موج وجود دارد این است که در نظریات قبلی معادلات بس الکترونی به صورت تقریبی به معادلات تک ذره تبدیل و بعد معادلات تک ذره به صورت دقیق حل می‌شوند، اما در این نظریه معادلات تک ذره به صورت دقیق از معادلات بس ذره‌ای بدست می‌آیند و بعد این معادلات تک ذره با استفاده روش‌های تقریبی حل می‌شوند.

توماس و فرمی اولین بار چگالی الکترون‌ها را به عنوان متغیر اساسی به کار بردند و انرژی کل را به صورت تابعی از چگالی الکترونی به دست آوردند. این نظریه به دلیل عدم موفقیت در توجیه بعضی از نتایج تجربی تا سال ۱۹۶۴ مسکوت ماند در حالی که نظریه هارتری-فوک که بر پایه رهیافت اول بنا شده بود گسترش یافت و نتایج تجربی

را به خوبی توجیه می‌کرد. تا اینکه در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کان با ارائه قضایایی در مورد دستگاه‌های الکترونی بر همکنشی در حالت زمینه مبنای دقیق و محکمی برای نظریه تابعی چگالی بنا کردند [۳].

۱-۵-۱ قضایای هوهنبرگ-کان^۴

نظریه تابعی چگالی از دو قضیه‌ی اساسی به نام قضیه‌های هوهنبرگ-کان تشکیل شده است. قضیه اول آن بیان می‌کند که چگالی حالت پایه، یک متغیر اساسی در دستگاه‌های بس الکترونی است و با استفاده از آن، همه‌ی ویژگی‌های دستگاه قابل استخراج است.

قضیه اول: چگالی حالت پایه با پتانسیل خارجی تناظر یک به یک دارد. هوهنبرگ-کان در قضیه اول اثبات کردند که چگالی حالت پایه به صورت یکتایی هامیلتونی حاکم بر دستگاه بس الکترونی را تعیین می‌کند و با داشتن هامیلتونی یک دستگاه تمام ویژه حالت‌های آن (تابع‌های موج حالت پایه و حالت‌های برانگیخته) قابل شناسایی بوده و متعاقب آن تمام ویژگی‌های دستگاه قابل استخراج است. ارزش اصلی این قضیه این است که به ما اجازه می‌دهد تا هنگام حل دستگاه‌های بس ذره‌ای به جای جستجو برای یافتن توابع موج دستگاه، به دنبال چگالی حالت پایه‌ی دستگاه باشیم که به مراتب پیچیدگی‌های ریاضی کمتری نسبت به تابع موج بس ذره‌ای دارد. قضیه دوم: طبق اصل وردش با وردش انرژی بر حسب چگالی انرژی حالت زمینه دستگاه به دست می‌آید و چگالی که منجر به انرژی حالت زمینه می‌شود همان چگالی حالت زمینه است [۳].

در قضیه دوم هوهنبرگ-کان ثابت می‌شود که انرژی کل هر دستگاه بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن از یک اصل وردشی پیروی می‌کند. به عبارت دیگر برای هر دستگاه بس الکترونی، یک تابعی انرژی بر-حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، انرژی حالت پایه دستگاه مربوطه است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند، چگالی حالت پایه دستگاه است. این تابعی انرژی را می‌توان به شکل زیر نوشت [۳]:

$$E[n] = T[n] + \int d^3r v_{ext}(r)n(r) + E_{int}[n] \quad (9-1)$$

که جمله‌های آن به ترتیب سهم انرژی جنبشی، برهم‌کنش الکترون- میدان خارجی و برهم‌کنش الکترون- الکترون هستند. براساس قضیه دوم هوهنبرگ-کان، برای حل هر دستگاه دلخواه الکترونی کافی است پتانسیل خارجی آن را در رابطه بالا قرار داده و سپس تابعی انرژی را نسبت به چگالی کمینه کنیم تا انرژی و چگالی الکترونی حالت پایه به دست آیند.

۱-۵-۲ رهیافت کان-شم

برای توصیف دستگاه‌های بس الکترونی، طبق نظریه تابعی چگالی، نخست چگالی حالت پایه به عنوان توصیف کننده تمام ویژگی‌های دستگاه معرفی می‌شود و سپس روش استخراج آن در قضیه دوم ارائه می‌شود. اما تابعی‌های انرژی جنبشی و برهم‌کنش الکترون-الکترون در رابطه (۱-۹) شناخته شده نیستند. کان و شم در سال ۱۹۶۵ روش هوشمندانه‌ای را برای کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی ابداع کردند [۴]. آن‌ها با توجه به قضیه اول هوهنبرگ-کان که چگالی حالت پایه را توصیف کننده همه ویژگی‌های دستگاه معرفی می‌کند، یک دستگاه فرضی شامل الکترون‌های غیربرهم‌کنشی در نظر گرفتند، به گونه‌ای که چگالی حالت زمینه آن با چگالی حالت زمینه دستگاه الکترونی واقعی یکسان باشد اما تابع موج آن مربوط به الکترون‌های مستقل (غیر برهم‌کنشی) بوده و به مراتب از تابع موج دستگاه اصلی که متشکل از الکترون‌های همبسته است ساده‌تر می‌باشد. با توجه به یکسان بودن چگالی‌های حالت پایه، با حل دستگاه فرضی، چگالی حالت پایه دستگاه اصلی استخراج شده و در نتیجه براساس نظریه تابعی چگالی همه‌ی ویژگی‌های دستگاه دسترس پذیر است. بنابراین هامیلتونی کان-شم به بخش-های تک‌الکترونی تفکیک می‌شود و ویژه حالت‌های الکترون‌های مستقل $\varphi_i^\alpha(r)$ توصیف کننده دستگاه خواهند بود. اگر سهم انرژی برهم‌کنش الکترون‌ها از روش پتانسیل موثر را انرژی موثر E_{eff} بنامیم، انرژی کل دستگاه فرضی کان-شم به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{eff} \quad (10-1)$$

که در آن T_{ks} سهم انرژی جنبشی ذره‌ی غیر برهم‌کنشی دستگاه فرضی و E_{ext} سهم انرژی برهم‌کنش این ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$T_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} \langle \phi_i^\alpha | \nabla^2 | \phi_i^\alpha \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} |\nabla \phi_i^\alpha|^2 \quad (11-1)$$

$$E_{ext} = \int d^3r v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i,\alpha} |\phi_i^\alpha|^2 \quad (12-1)$$

در نظریه هارتری دیدیم که پتانسیل موثر برهم کنش بین الکترون‌ها با پتانسیل هارتری تقریب زده می‌شود و بنابراین انتظار بر این است که سهم عمده‌ی E_{eff} در دستگاه کان-شم، از انرژی پتانسیل هارتری تشکیل شود. به همین دلیل مرسوم است که انرژی موثر را به صورت جمع انرژی پتانسیل هارتری و یک جمله تصحیحی کوچک بنویسند:

$$E_{eff} = E_H + E_{xc} \quad (13-1)$$

جمله تصحیحی انرژی تبدلی-همبستگی نام دارد و توصیف کننده وجوه کوانتومی برهم کنش الکترون-الکترون است که در پتانسیل کلاسیک هارتری لحاظ نشده است. با توجه به توضیح‌های داده شده انرژی کل دستگاه کان-شم به صورت زیر به دست می‌آید:

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} |\nabla \phi_i^\alpha|^2 + \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} e^2 \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc} [n(\vec{r})] \quad (14-1)$$

با مقایسه انرژی کل دستگاه فرضی و تابعی انرژی دستگاه اصلی (رابطه ۱-۹) انرژی تبدلی-همبستگی محاسبه می‌شود:

$$T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc} = T + E_{ext} + E_{int}$$

$$E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{int} - E_H) \quad (15-1)$$

می‌بینیم که E_{xc} از دو سهم (تفاضل انرژی جنبشی دستگاه غیر برهم کنشی و دستگاه الکترونی واقعی، و تفاضل انرژی برهم کنش الکترون-الکترون با انرژی هارتری) تشکیل شده است. انرژی تبدلی-همبستگی سهم کوچکی از انرژی کل است که شکل دقیق آن نامشخص است و روش‌های متنوعی برای تقریب زدن آن ارائه شده است. اکنون می‌خواهیم تابع انرژی زیر را نسبت به $n(\vec{r})$ کمینه کنیم [۵]:

$$E[n] = T_{ks}[n] + \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (16-1)$$

ابتدا یک دستگاه غیر برهمکنشی مجازی را در نظر می‌گیریم که چگالی آن نیز همان $n(\vec{r})$ باشد. در این دستگاه مجازی هر یک از ذرات از معادله شرودینگر تک ذره‌ای پیروی می‌کنند:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (17-1)$$

طبق معادله شرودینگر اخیر داریم:

$$\varepsilon_i = \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right| \phi_i \right\rangle \quad (18-1)$$

بنابراین می‌توانیم بنویسیم:

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right| \phi_i \right\rangle = T_s[n] + \int v_s(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (19-1)$$

اکنون با درج $T_s[n]$ از رابطه (۱۹-۱) در (۱۶-۱) داریم:

$$E[n] = \sum_i \varepsilon_i - \int d\vec{r} v_s(\vec{r}) n(\vec{r}) + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (20-1)$$

برای اینکه چگالی حالت زمینه حاصل شود بایستی تابعی انرژی کمینه شود. برای این کار تابعی انرژی را نسبت به $n(\vec{r})$ با قید ثابت بودن تعداد ذره‌های دستگاه وردش می‌دهیم:

$$\frac{\delta}{\delta n} \left[E - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \Rightarrow \mu = \frac{\delta E}{\delta n} \quad (-1)$$

(۲۱)

در نتیجه داریم:

$$\mu = -V_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (22-1)$$

که در آن μ ضریب نامعین لاگرانژ است. با توجه به ثابت بودن ضریب μ می‌توانیم آن را برابر صفر در نظر بگیریم. در نتیجه داریم:

$$V_s(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (23-1)$$

در این معادله V_{xc} پتانسیل تبدلی-همبستگی، $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ ، است. با درج رابطه (۱-۲۳) در رابطه (۱-۱۷)

داریم:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (۱-۲۴)$$

این معادله به دسته معادلات کان-شم معروف اند، که باید به صورت خودسازگار حل شوند. با حل خودسازگار معادلات کان-شم چگالی حالت زمینه، n_0 بدست می آید و در نتیجه هامیلتونی کان-شم به صورت زیر خواهد بود:

$$H_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (۱-۲۵)$$

تنها جمله ناشناخته هامیلتونی کان-شم، پتانسیل تبدلی همبستگی است که رابطه دقیقی برای آن وجود ندارد، به همین دلیل روش‌های مختلفی برای تقریب زدن آن توسعه یافته است. به عنوان مثال در تقریب چگالی موضعی^۶ (LDA) که تقریبی نسبتاً ساده اما کارآمد است از عبارت تبدلی-همبستگی گاز الکترونی همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود [۶]. هر وقت چگالی الکترونی تفاوت زیادی با چگالی دستگاه همگن نداشته باشد یا به عبارت دیگر چگالی کند تغییر باشد، می‌توان از این تقریب استفاده کرد. در این صورت می‌توانیم انرژی تبدلی-همبستگی را حول شرایط دستگاه همگن بسط دهیم. در این حالت فرض خواهیم کرد که در یک عنصر حجم حول هر نقطه از دستگاه، چگالی الکترونی $n(\vec{r})$ یکنواخت و برابر با مقدار چگالی در آن نقطه است.

با این فرض می‌توان تابع تبدلی-همبستگی را به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (۱-۲۶)$$

که در آن $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$ انرژی تبدلی همبستگی به ازای یک الکترون در گاز الکترونی همگن است. $n(\vec{r})$ چگالی الکترون‌ها در واحد حجم است. انتگرال بالا بر روی تمامی بلور گرفته می‌شود.

ε_{xc} در نقطه \vec{r} فقط به چگالی در نقطه \vec{r} وابسته است. به طور خلاصه در این تقریب انرژی تبدلی-همبستگی یک الکترون در نقطه \vec{r} را به طور موضعی با انرژی تبدلی-همبستگی یک الکترون در یک گاز

فرمی یکنواخت که همان چگالی را داشته باشد، برابر قرار می‌دهیم. مقادیر این تابع توسط افراد مختلف حساب شده‌اند.

انرژی تبادل-همبستگی در بسیاری از حالت‌ها ممکن است نه تنها به چگالی موضعی در ناحیه مربوط، بلکه به چگالی در نواحی مجاور نیز بستگی داشته باشد. نخستین گام در این راستا به کارگیری اطلاعاتی راجع به شیب چگالی در نقطه خاص r همراه با خود چگالی موضعی می‌باشد. بدین منظور تقریب دیگری به نام تقریب شیب تعمیم یافته^۸ (GGA[7, 8][7, 8][7, 8]) بنا نهاده شده است، که در آن وابستگی تابعی تبادل-همبستگی به شیب چگالی نیز منظور می‌شود. تقریب شیب تعمیم یافته در مقایسه با تقریب چگالی موضعی از دقت بیشتری برخوردار است، که برای دستگاه‌هایی که تغییر چگالی الکترونی در آن‌ها زیاد است مناسب می‌باشد [۹]. گروه‌های مختلف به روش‌های متفاوتی این تابع را بر حسب چگالی فرمول‌بندی کرده‌اند.

۱-۶ روش‌های حل معادله‌های کان-شم

همان‌گونه که در بخش قبل گفته شد بررسی ویژگی‌های یک دستگاه بس‌ذره‌ای به مجموعه‌ای از معادلات تک‌ذره‌ای معروف به معادله‌های کان-شم می‌انجامد. تاکنون روش‌های گوناگونی برای حل دسته معادلات کان-شم پیشنهاد شده است. برای اتم‌ها می‌توان این معادلات را با استفاده از روش عددی مناسب حل نمود، اما روش کلی حل این دسته از معادلات برای بلورها این است که، توابع موج را بر حسب مجموعه‌ای از توابع پایه بسط می‌دهند و به این ترتیب معادله شرودینگر اولیه را به مجموعه‌ای از معادلات جبری تبدیل می‌کنند. روش‌های مختلفی برای حل این معادلات وجود دارد که تفاوت آن‌ها در انتخاب توابع پایه است [۵].

برای حل معادله‌های کان-شم تابع موج تک‌ذره، ψ_i را بر حسب توابع پایه بسط می‌دهیم:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_n a_n \phi_n(\vec{r}) \quad (27-1)$$

با جایگذاری رابطه بالا در معادله‌های کان-شم، $H \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r})$ ، داریم:

$$(H - \varepsilon_i) \sum_n a_n \phi_n(\vec{r}) = 0 \quad (28-1)$$

با ضرب دو طرف رابطه بالا در $\phi_m(\vec{r})$ و انتگرال‌گیری روی کل فضا خواهیم داشت: