



دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده‌ی علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

بررسی ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب
 $GdPt_2$ با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

استاد راهنما :

دکتر سید مهدی بیضائی

پژوهشگر :

حسین امیری پیرجل

بهمن ۱۳۹۰

چکیده

ساختار این ترکیب ($GdPt_2$) مثل ساختار $MgCu_2$ مکعبی ساده با ثابت شبکه‌ی 7.1606 \AA با ویژگی‌های فرومغناطیسی در دمای کوری 31 K است. پژوهش‌های زیادی روی این ترکیب به لحاظ نظری انجام نشده است و فقط ساختار نواری آن با استفاده از روش بستگی قوی به دست آمده است.

هدف از انجام این پژوهش، محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $GdPt_2$ با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی است. برای مطالعه‌ی بیشتر ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $GdPt_2$ در غیاب و حضور برهم‌کنش اسپین - مدار و قطبش اسپینی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که ثابت شبکه‌ی تعادلی، گشتاور دو قطبی مغناطیسی و ضریب گرمای ویژه‌ی بلور در توافق بسیار خوبی با مقادیر تجربی هستند. همچنین مدول حجمی به دست آمده به مدول حجمی گزارش شده توسط دیگران بسیار نزدیک است، و محاسبات مربوط به قطبش اسپینی وجود نظم مغناطیسی را در این ترکیب نشان می‌دهد.

همچنین با محاسبه‌ی چگالی حالت‌های الکترونی نحوه‌ی توزیع حالت‌های الکترونی در بلور مشخص شده است. با استفاده از چگالی حالت‌های جزئی الکترونی میزان مشارکت اربیتال‌های مختلف در بلور $GdPt_2$ بررسی شده است.

ثابت شبکه‌ی تعادلی محاسبه شده از تقریب $GGA+SOC+SP$ برابر 7.1596 \AA است، گشتاور دو قطبی مغناطیسی بلور $6.77 \mu_B$ محاسبه شده و همچنین در حضور برهم‌کنش اسپین - مدار ضریب گرمای ویژه‌ی

بلور $2.43 \frac{mJ}{mol.K^2}$ به دست آمده، که همه‌ی آن‌ها با مقدارهای تجربی توافق بسیار خوبی دارند.

واژگان کلیدی: انرژی تبادلی-همبستگی، برنامه‌ی WIEN2K، پلاتینیوم، ترکیب $GdPt_2$ ، گادولینیوم، ویژگی‌های ساختاری.

فصل اول : مقدمه

۱-۱ مقدمه..... ۱

فصل دوم : مطالعه‌ی دستگاه‌های بس ذره‌ای و نظریه‌ی تابعی چگالی

۱-۲ مقدمه..... ۴

۲-۲ مطالعه‌ی دستگاه‌های بس ذره‌ای و حل معادلات آن‌ها..... ۵

۲-۲-۱ نظریه‌ی تک الکترونی و حل معادله‌ی بس ذره‌ای..... ۶

۲-۲-۲ تقریب - بورن - اپن - هایمر..... ۷

۳-۲ حل معادله‌ی شرودینگر بس الکترونی..... ۸

۲-۳-۱-۱ رهیافت تابعی موجی..... ۸

۲-۳-۲ رهیافت تابعی چگالی..... ۱۱

۴-۲ محاسبه‌ی تقریبی انرژی و پتانسیل تبادلی - همبستگی..... ۱۷

۱-۴-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)..... ۱۸

۲-۴-۲ تقریب چگالی اسپینی موضعی (LSDA)..... ۱۹

۳-۴-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)..... ۲۱

۴-۴-۲ توصیف کلی نظریه‌ی تابعی چگالی..... ۲۳

فصل سوم : روش‌های حل معادلات کوهن - شم و کد محاسباتی WIEN2K

۱-۳ مقدمه..... ۲۶

۲-۳ روش‌های حل معادلات کوهن - شم..... ۲۷

۱-۲-۳ روش موج تخت (PW)..... ۲۷

۲-۲-۳ مزیت و عیب روش موج تخت..... ۲۷

۳-۲-۳ روش امواج تخت متعامد (OPW)..... ۲۸

۴-۲-۳ روش امواج تخت بهبود یافته (APW)..... ۲۹

۵-۲-۳ روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی (LAPW)..... ۳۴

۶-۲-۳ روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل (FP - LAPW)..... ۳۶

۷-۲-۳ روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با اربیتال موضعی (LAPW+ LO)..... ۳۸

۸-۲-۳ روش امواج تخت بهبود یافته با اربیتال موضعی (APW+LO)..... ۴۰

۳-۳ برنامه‌ی محاسباتی WIEN2K..... ۴۳

۱-۳-۳ ترتیب مراحل اجرای برنامه‌ها..... ۴۳

۲-۳-۳ تعریف ساختار..... ۴۴

۳-۳-۳ آماده سازی برنامه برای اجرا و تولید چگالی اولیه..... ۴۵

۴۷.....	۴-۳-۳ برنامه‌های مرحله‌ی حل خودسازگار.....
۴۹.....	۴-۳ استخراج و تحلیل نتایج.....
۴۹.....	۱-۴-۳ برنامه‌ی بهینه‌سازی.....
۵۰.....	۲-۴-۳ محاسبه‌ی چگالی حالت‌ها.....
۵۲.....	۳-۴-۳ محاسبه‌ی ساختار نواری.....

فصل چهارم : معرفی و مطالعه‌ی ترکیبات گادولینیوم، پلاتینیوم و بلور فرومغناطیس $GdPt_2$

۵۴.....	۱-۴ مقدمه.....
۵۴.....	۲-۴ عنصر گادولینیوم Gd.....
۵۶.....	۳-۴ کاربردهای Gd.....
۵۷.....	۴-۴ برخی از اثرات زیان آور Gd.....
۵۷.....	۵-۴ عنصر پلاتینیوم Pt.....
۵۸.....	۶-۴ کاربردهای Pt.....
۵۹.....	۷-۴ برخی عوارض نمک‌های پلاتین.....
۵۹.....	۸-۴ ویژه‌گی‌های مغناطیسی و طیفی لانتانیدها.....
۶۰.....	۹-۴ معرفی ساختار بلوری ترکیب $GdPt_2$
۶۱.....	۱۰-۴ مروری بر تحقیقات انجام شده برای ترکیب $GdPt_2$
۶۳.....	۱۱-۴ محاسبه‌ی گرمای ویژه $GdPt_2$ به روش تجربی.....
۶۶.....	۱۲-۴ تغییرات مغناطیسی ترکیب $GdPt_2$
۶۹.....	۱۳-۴ برخی کاربردهای ترکیب $GdPt_2$

فصل پنجم : محاسبه‌ی ویژه‌گی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $GdPt_2$

۷۰.....	۱-۵ مقدمه.....
۷۱.....	۲-۵ روش انجام محاسبات.....
۷۳.....	۳-۵ ویژه‌گی‌های ساختاری ترکیب $GdPt_2$
۷۷.....	۴-۵ ساختار نواری.....
۸۲.....	۵-۵ چگالی حالت‌های الکترونی.....
۸۹.....	۱-۵-۵ اثر برهم‌کنش اسپین-مدار.....
۹۱.....	۶-۵ خاصیت مغناطیسی $GdPt_2$
۹۴.....	۷-۵ ضریب گرمای ویژه‌ی الکترونی γ

فصل ششم : نتیجه‌گیری

۹۶.....	۱-۶ نتیجه‌گیری.....
۱۰۵.....	منابع و مآخذ.....

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

۲۵.....	شکل (۱-۲) نمودار توصیف DFT.....
۲۸.....	شکل (۱-۳) تقسیم بندی فضا به ناحیه‌ی بین جایگاهی (I) و درون جایگاهی (II).....
۳۰.....	شکل (۲-۳) تقسیم بندی فضا به ناحیه بین جایگاهی (I) و درون جایگاهی (II).....
۳۰.....	شکل (۳-۳) تابع پتانسیل در نواحی درون جایگاهی و بین جایگاهی در یک بلور یک بعدی.....
۳۳.....	شکل (۴-۳) نمودار دترمینان $ H_{ij} - \lambda O_{ij} $ بر حسب مقادیر انرژی E.....
۴۰.....	شکل (۵-۳) اربیتال‌های موضعی همراه با توابع پایه‌ی معمولی در روش LAPW+LO.....
۴۲.....	شکل (۶-۳) مراحل حل معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های بس ذره‌ای.....
۴۴.....	شکل (۷-۳) صفحه‌ی اطلاعات ورودی برنامه‌ی WIEN2K.....
۵۱.....	شکل (۸-۳) فایل case.int.....
۵۲.....	شکل (۹-۳) فایل case.insp.....
۵۵.....	شکل (۱-۴) ساختار بلوری عنصر Gd.....
۵۶.....	شکل (۲-۴) چگالی بار شعاعی Gd.....
۵۸.....	شکل (۳-۴) ساختار بلوری عنصر Pt.....
۶۰.....	شکل (۴-۴) ساختار بلوری ترکیب $Gdpt_2$
۶۲.....	شکل (۵-۴) تغییرات دمایی آدیاباتیک ΔT_{ad} به عنوان تابع دمایی که از طریق محاسبه‌ی اطلاعات ظرفیت گرمایی در میدان‌های مغناطیسی ثابت بدست آمده است.....
۶۳.....	شکل (۶-۴) تغییرات آنتروپی هم‌دم ΔS به عنوان تابع دما که از محاسبه‌ی اطلاعات ظرفیت گرمایی در میدان‌های مغناطیسی ثابت بدست آمده است.....
۶۴.....	شکل (۷-۴) ظرفیت گرمایی به عنوان تابع دما برای در میدان‌های مغناطیسی ثابت مختلف.....
۶۴.....	شکل (۸-۴) اطلاعات گرمای ویژه‌ی میدان خنثی به عنوان تابع دما. خطوط تیره نشان دهنده‌ی سهم شبکه‌ی گرمای ویژه است و سهم مغناطیسی گرمای ویژه به عنوان تابع دما.....
۶۵.....	شکل (۹-۴) سهم بخش مغناطیسی گرمای ویژه $Gdpt_2$ بر حسب دما.....
۶۷.....	شکل (۱۰-۴) تابعیت دمایی حساسیت مغناطیسی $Gdpt_2$ بعد از دوره‌های متعدد خردکردن در میدان دارای 0.06 mT در فرکانس 109 Hz
۶۸.....	شکل (۱۱-۴) تغییر دمای کوری $Gdpt_2$ به عنوان تابع ثابت شبکه و مربع‌های کوچک که متناسب هستند با داده‌های مربوطه (خط ممتد).....
۶۹.....	شکل (۱۲-۴) تغییر ثابت شبکه $Gdpt_2$ و $GdMg_2$ به عنوان تابع زمان جنب و جوش.....
۷۲.....	شکل (۱-۵) یاخته‌ی قراردادی ترکیب $Gdpt_2$
۷۴.....	شکل‌های (۲-۵) الف و ب) منحنی تغییرات انرژی کل بلور $Gdpt_2$ بر حسب - حجم آن در تقریب‌های مختلف.....
۷۶.....	شکل (۳-۵) نمودار درصد خطای نسبی برای ثابت شبکه‌ی تعادلی در تقریب‌های مختلف.....
۷۸.....	شکل (۴-۵) منطقه‌ی اول بریلوئن برای ترکیب $Gdpt_2$
۷۹.....	شکل (۵-۵) ساختار نواری ترکیب $Gdpt_2$ در تقریب GGA.....

- شکل (۵-۶) ساختار نواری ترکیب $GdPt_2$ در تقریب $GGA+SOC$ ۸۰
- شکل (۵-۷) ساختار نواری ترکیب $GdPt_2$ (الف) برای تقریب GGA و (ب) برای تقریب $GGA+SOC$ ۸۱
- شکل (۵-۸) ساختار نواری با استفاده از تقریب $GGA+SP$ (الف) برای اسپین بالا و (ب) برای اسپین پایین ۸۲
- شکل (۵-۹) چگالی حالت‌های الکترونی اتم Pt ۸۳
- شکل (۵-۹) چگالی حالت‌های الکترونی اتم Gd ۸۴
- شکل (۵-۱۰) چگالی حالت‌های الکترونی کل بلور $GdPt_2$ در تقریب GGA ۸۵
- شکل (۵-۱۱) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی اربیتال s، اربیتال P، اربیتال d، اربیتال f اتم Gd ۸۶
- شکل (۵-۱۱) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی اربیتال s، اربیتال P، اربیتال d، اتم Pt ۸۶
- شکل (۵-۱۲) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی مربوط به اربیتال‌های s، P، d، f اتم Gd و s، P، d، ۸۷
- اتم Pt ۸۷
- شکل (۵-۱۳) چگالی حالت‌های پارامغناطیسی در مجاورت سطح انرژی فرمی برای ترکیبات: (الف) ترکیب $GdFe_2$ (ب) ترکیب $GdCo_2$ (ج) ترکیب $GdNi_2$ ۸۸
- شکل (۵-۱۴) چگالی حالت‌های الکترونی کل و (ب) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی بلور $GdPt_2$ در تقریب $GGA+SOC$ ۹۰
- شکل (۵-۱۵) چگالی حالت‌های الکترونی کل در تقریب‌های GGA و $GGA+SP$ ۹۱
- شکل (۵-۱۶) الف: چگالی حالت‌های الکترونی کل $GdPt_2$ در تقریب $GGA+SP$ ۹۲
- شکل (۵-۱۶) ب: چگالی حالت‌های الکترونی جزئی $GdPt_2$ در تقریب $GGA+SP$ ۹۲
- شکل (۵-۱۷) نمودار درصد خطای نسبی برای گشتاور دو قطبی مغناطیسی در تقریب‌های $GGA+SP$ و $GGA+SOC+SP$ و نظریه‌ی دیگران ۹۴
- شکل (۵-۱۸) چگالی حالت‌های الکترونی کل $GdPt_2$ در تقریب $GGA+SOC+SP$ ۹۵

فهرست جداول

صفحه

عنوان

-
- جدول (۱-۵) مقدار ثابت‌های اولیه جهت شروع محاسبات..... ۷۲
- جدول (۲-۵) مقدار ثابت شبکه‌ی تعادلی، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی برای ترکیب $Gdpt_2$ ۷۵
- جدول (۳-۵) محاسبه‌ی گشتاور دو قطبی مغناطیسی در این کار و مقایسه با مقادیر تجربی و نظری..... ۹۳
- جدول (۴-۵) محاسبه‌ی ضریب گرمای ویژه الکترونی برای ترکیب $Gdpt_2$ ۹۵

فهرست پیوست ها

صفحه	عنوان
۹۹.....	پیوست الف.....
۱۰۰.....	پیوست ب.....
۱۰۲.....	پیوست ج.....

فصل اول

۱-۱ مقدمه

یکی از مهمترین اهداف فیزیک حالت جامد مطالعه و بررسی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای است. دستگاه بس‌ذره‌ای، دستگاهی است که از تعداد زیادی ذره که با هم برهم‌کنش دارند تشکیل شده است که به‌طور مثال اتم‌ها، مولکول‌ها و بلورها که هر کدام از تعدادی الکترون و هسته تشکیل شده‌اند نمونه‌ای از دستگاه بس‌ذره‌ای هستند.

در فصل دوم به مطالعه‌ی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای و نظریه‌ی تابعی چگالی^۱ (DFT) می‌پردازیم. حل معادله شرودینگر یک دستگاه بس‌ذره‌ای امکان‌پذیر نمی‌باشد چون باید معادله‌ی شرودینگر برای تعداد زیادی هسته و الکترون حل شود پس باید به کمک روش‌های تقریبی این معادله را به معادلات تک‌ذره‌ای تبدیل کرد که یکی از این روش‌ها نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) است.

در این نظریه انرژی کل ترکیبی از سه جمله می‌باشد که جمله‌ی اول انرژی جنبشی، جمله‌ی دوم سهم انرژی کولنی که بخاطر برهم‌کنش الکتریکی تمام ذرات باردار داخل دستگاه است و جمله‌ی سوم انرژی تبادلی - هم‌بستگی است که تمام برهم‌کنش‌های دستگاه بس‌ذره‌ای را در بر می‌گیرد. مشکل تمام این روش‌های تقریبی این است که برای جمله‌ی بزرگ انرژی جنبشی

1 - Density Functionl Theory (DFT)

تقریب زده می‌شود. در حالی که در نظریه‌ی تابعی چگالی بخش عمده‌ای از انرژی جنبشی با دقت محاسبه می‌شود و تقریب نهایی تنها بر روی جمله‌ی کوچک تبدلی-همبستگی اعمال می‌شود، چون این جمله شکل معینی ندارد پس باید از روش‌های تقریبی استفاده نمود که بعضی از این تقریب‌ها، تقریب چگالی موضعی^۱ (*LDA*)، تقریب شیب تعمیم یافته^۲ (*GGA*) و... می‌باشند.

حل چنین معادله‌ی شرودینگری با استفاده از نرم افزارهای رایانه‌ای خاصی میسر است. یکی از این برنامه‌ها که با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی نوشته شده و می‌توان از آن کمک گرفت نرم افزار WIEN2K می‌باشد که بر روی سیستم عامل لینوکس قابل اجرا می‌باشد که در سال ۱۹۹۰ (تحت عنوان روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل برای جامدات) ارائه شد.

در فصل سوم پس از ارائه‌ی روش‌های متعددی برای انتخاب تابع پایه‌ی مناسب برای حل معادلات کوهن-شم به‌طور مختصری برنامه‌ی محاسباتی WIEN2K را بررسی می‌کنیم.

در فصل چهارم به معرفی و مطالعه‌ی ترکیبات گادولینیوم (*Gd*) و پلاتینیوم (*Pt*) و بلور فرومغناطیس $GdPt_2$ پرداخته می‌شود. یکی از عناصر گروه لانتانیدها گادولینیوم (*Gd*) است که این عنصر رادیواکتیو جزء عناصر فلزی خالی کمیاب به رنگ سفید نقره‌ای که دارای عدد اتمی ۶۴ از گروه ۳ جدول تناوبی با دوره ششم، دارای جرم اتمی (amu) ۱۵۷/۲۵ با ظرفیت ۳ و دارای هفت ایزوتوپ است که در سال ۱۸۸۰ کشف شد و ساختار آن شش‌گوشی است و بسیاری از ویژه‌گی‌های فلزی و مغناطیسی این بلور به‌دلیل وجود این عنصر است.

پلاتینیوم (*Pt*) از فلزات واسطه به رنگ خاکستری براق با عدد اتمی ۷۸ از گروه ۱۰ جدول تناوبی با جرم اتمی (amu) ۱۹۵/۰۷۸ که دارای ظرفیتهای ۲ و ۴ و دارای ۵ ایزوتوپ است که در سال ۱۷۳۵ کشف شد و ساختار آن مکعبی است.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که ترکیب $GdPt_2$ دارای خاصیت مغناطیسی است و ساختار این ترکیب مثل ساختار $MgCu_2$ مکعبی ساده با ثابت شبکه‌ی $7/606 \text{ \AA}$ است.

در ادامه مروری بر تحقیقات انجام شده روی این ترکیب به‌صورت مختصر توضیح داده می‌شود، که در ابتدا محاسبه‌ی ساختار نواری برای فازهای فرومغناطیسی (FM) و

1 -Local Density Approximation (LDA)

2 -Generalized Gradient Approximation (GGA)

پارامغناطیسی (PM) برای ترکیبات GdM_2 که ($M = Mg, Al, Fe, Pt, \dots$) با استفاده از روش خطی اربیتالهای مافین-تین^۱ (LMTO) انجام شده است، که نتیجه شده ترکیب $GdPt_2$ دارای خاصیت فرومغناطیسی (FM) است.

با بررسی ویژگی‌های بلور $GdPt_2$ در سال ۱۹۹۹ به صورت تجربی نتیجه گرفته شد که بین دمای کوری و ثابت شبکه وابستگی وجود دارد و این وابستگی تقریباً خطی است.

اما در فصل پنجم این پژوهش با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل^۲ (FP-LAPW) و نظریه‌ی تابعی چگالی و تقریب‌های مناسب ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و هم‌چنین گشتاور دو قطبی مغناطیسی و ضریب گرمایی ویژه که به‌طور

تجربی $6/3 \mu_B - 7 \mu_B$ و $2/2 \frac{mJ}{mol.K^2}$ به‌دست آمده‌اند، به‌طور نظری محاسبه و با نتایج تجربی موجود مقایسه می‌کنیم و با محاسبه‌ی انرژی کل بلورها در ثابت شبکه و رسم نمودار انرژی بر حسب حجم، ویژه‌گی‌های ساختاری شامل ثابت تعادلی شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی آن نسبت به فشار محاسبه شده که نتایج حاصل با مقدارهای تجربی در توافق بسیار خوبی است و محاسبه‌ی ساختار نواری و چگالی حالتها در تمام تقریب‌ها انجام شده و مشاهده می‌شود که اعمال برهم‌کنش اسپین-مدار باعث شکافتگی چگالی حالت‌های الکترونی و قطع تراز فرمی که فلز بودن ترکیب را مشخص می‌کند، شده و با در نظر گرفتن قطبش اسپینی خاصیت مغناطیسی ترکیب مشخص می‌شود.

در فصل ششم این پژوهش پس از شرح نتیجه‌گیری از کار انجام شده جهت کامل‌تر شدن آن پیشنهاداتی ارائه می‌شود.

1 -Linear Muffin- tin Orbital (LMTO)

2 -Full Potential Linear Approximate Plane Wave (FP-LAPW)

فصل دوم

۲-۱ مقدمه

محاسبات مواد جامد بلوری معمولاً در دمای صفر انجام می‌شود و ساختار الکترونی آن‌ها از رهیافت نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) به دست می‌آید. برای حل معادلات (DFT) چندین روش متداول است که صحیح‌ترین روش، روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی است. این روش در بسته‌ی نرم افزاری رایانه‌ای WIEN2K مورد استفاده قرار گرفته شده است [۱]. (DFT) معمولاً برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی دستگاه‌های پیچیده که در بردارنده‌ی تعداد زیاد اتم از قبیل مولکول‌ها یا جامدات می‌باشند، استفاده می‌شود. این روش از چگالی الکترونی استفاده می‌کند و در بردارنده‌ی اثرات هم‌بستگی نیز می‌باشد. (DFT) یک روش عمومی حل مسأله‌ی چند ذره‌ای کوانتومی می‌باشد که در آن دستگاهی از الکترون‌های برهم‌کنشی با یک دستگاه غیربرهم‌کنشی با همان چگالی الکترونی جایگزین می‌شود و نهایتاً به حل معادلات کوهن-شم ختم می‌شود. محاسبه‌ی ویژگی‌های فیزیکی دستگاه‌های الکترونی با تقریب‌های مختلف یکی از مهمترین شاخه‌های جدید در فیزیک ماده چگال نظری است. این دستگاه‌های پیچیده شامل اتم‌های بسیاری هستند که با هم برهم‌کنش دارند و برای مطالعه‌ی آن‌ها نیاز به استفاده از رایانه می‌باشد.

بررسی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای^۱ با روش‌های خاص کلاسیکی یا کوانتومی صورت می‌گیرد. در روش کلاسیکی با اعمال یک پتانسیل فرضی (نظیر لرنارد جونز) نیروی وارد بر هر اتم و انرژی بلور را محاسبه می‌کنند [۲].

اما در این روش نمی‌توان یک پتانسیل واحد برای تمام مواد در نظر گرفت، پس باید برای هر ماده (یا هر دسته از مواد) یک پتانسیل خاص منظور کرد و ممکن است پتانسیلی که برای یک جامد ساخته می‌شود برای مایع یا بخار همان جامد قابل استفاده نباشد. پس اگر بخواهیم عواملی که در پتانسیل نقش دارند در محاسبات وارد کنیم، حجم محاسبات زیاد می‌شود. ولی در روش کلاسیکی سرعت انجام محاسبات بالا است که باعث انجام محاسبه برای دستگاه‌های بزرگ با رایانه‌ای با سرعت و حافظه‌ی معمولی می‌شود.

اما در روش کوانتومی یا همان روش ابتدا به ساکن^۲، برای تعیین ویژه حالت‌های الکترونی در بلورها که یک دستگاه بس‌ذره‌ای می‌باشد، لازم است معادله‌ی شرودینگر برای تعداد زیاد هسته و الکترون موجود در بلور حل شود. حل معادله‌ی شرودینگر با هامیلتونی که بتواند کل دستگاه را توصیف نماید حتی با پیشرفته‌ترین رایانه‌ها امکان پذیر نیست چون در روش کوانتومی حجم محاسبات زیاد است پس باید با اعمال تقریب‌هایی این معادله را به چند معادله‌ی شرودینگر تک ذره‌ای تبدیل کرد و سپس آن را حل نمود [۳]. مزیت عمده‌ی روش کوانتومی در آن است که چون محاسبات بر پایه‌ی اصول اولیه‌ی کوانتومی استوار است مبنای کار مستحکم و دقیق است. بعضی از ویژگی‌های بلور که به رفتار الکترون‌ها مربوط می‌شوند و فقط از روش کوانتومی قابل بررسی هستند نظیر چگونگی پیوند بین اتم‌ها، میدان مغناطیسی اطراف هسته و ساختار نوارهای انرژی می‌باشند.

۲-۲ مطالعه‌ی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای و حل معادلات آن‌ها

یک دستگاه بس‌ذره‌ای از تعداد زیادی ذرات (مشابه یا غیر مشابه) که با یکدیگر بر هم‌کنش دارند تشکیل شده است. این ذرات مانند: اتم‌ها، مولکول‌ها و بلورها هستند که هر کدام از تعدادی الکترون و هسته تشکیل شده‌اند. برای مطالعه‌ی این دستگاه‌ها بسته به نوع مسئله، دقت و سرعت مورد نیاز از یکی از دو روش کلاسیکی یا کوانتومی استفاده می‌شود، که هر کدام کاستی‌ها و

1- Many-Body System

2- Ab -intio

مزیت‌هایی دارند. اما برای مطالعه‌ی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای در روش کوانتومی ابتدا به نظریه تک الکترونی می‌پردازیم.

۲-۲-۱ نظریه‌ی تک الکترونی وحل معادله‌ی بس‌ذره‌ای

نظریه‌ی تک الکترونی با تبدیل معادله‌ی شرودینگر به معادلات تک ذره‌ای روشی برای حل آن و پیدا کردن حالت پایه و انرژی آن می‌دهد. برای بررسی رفتار الکترون‌ها در یک جامد، باید تابع موج تک‌الکترونی برای دستگاه بس‌ذره‌ای محاسبه شود. این تابع موج از معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر به دست می‌آید. معادله‌ی شرودینگر کل دستگاه بس‌ذره‌ای عبارت است از :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (1-2-2)$$

که در آن $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ تابع موج کل دستگاه و E انرژی کل دستگاه است و هامیلتونی مربوط به این دستگاه به صورت زیر است [۴]:

(۲-۲-۲)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\vec{R}_\alpha}^2}{m_\alpha} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha_i \neq \alpha_j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_{\alpha_i} - \vec{R}_{\alpha_j}|}$$

که \vec{R}_α مختصات هسته، \vec{r}_i مختصات الکترونی، m_α جرم هسته و m_i جرم الکترون‌ها است. در معادله‌ی (۲-۲-۲) جمله‌ی اول انرژی جنبشی هسته‌ها، جمله‌ی دوم انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی سوم پتانسیل برهم‌کنش بین الکترون‌ها و جمله‌ی پنجم پتانسیل برهم‌کنش بین هسته‌ها و الکترون‌ها، جمله‌ی چهارم پتانسیل برهم‌کنش بین الکترون‌ها و جمله‌ی پنجم پتانسیل برهم‌کنش بین هسته‌ها می‌باشد و برای ساده‌گی رابطه‌ی (۲-۲-۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} \quad (3-2-2)$$

که در آن e نشانه‌ی الکترون و N نشانه‌ی هسته است.

برای حل معادله‌ی شرودینگر کل دستگاه باید روش‌های تقریبی به کار برد تا هامیلتونی بس‌ذره‌ای را به هامیلتونی تک ذره‌ای تبدیل کند. نظریه‌ای که شامل تقریب‌هایی در این زمینه باشد، نظریه‌ی تک الکترونی نام دارد.

روش نظریه‌ی تابعی چگالی یکی از مهمترین روش‌های حل مسئله بس‌ذره‌ای است، که در این روش مسئله‌ی بس‌ذره‌ای به مسئله‌ی تک ذره‌ای تبدیل می‌شود. در همین راستا اولین ساده سازی از تقریب بورن-اپن-هایمر^۱ استفاده می‌شود.

۲-۲-۲ تقریب- بورن - اپن هایمر

این تقریب حرکت الکترون‌ها و هسته‌ها را جداگانه در نظر می‌گیرد و فرض بر این است که هر الکترون در میدان ناشی از دیگر الکترون‌ها حرکت می‌کند. در این تقریب به دلیل جرم خیلی کم الکترون‌ها در مقایسه با جرم هسته‌ها، در بررسی حرکت الکترون‌ها، هسته‌ها ساکن در نظر گرفته می‌شوند و الکترون‌ها در حالت تعادل لحظه‌ای و در بررسی حرکت هسته‌ها، الکترون‌ها در حالت پایه فرض می‌شوند. بنابراین معادله‌ی شرودینگر کل (معادله‌ی ۲-۲-۱) به دو معادله یکی برای الکترون‌ها و دیگری برای هسته‌ها تبدیل می‌شود که این دو معادله عبارتند از [۵]:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e}) \psi(\vec{r}_i) = E_{el} \psi(\vec{r}_i) \quad (۴-۲-۲)$$

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{el}) \psi(\vec{R}_\alpha) = E_{tot} \psi(\vec{R}_\alpha) \quad (۵-۲-۲)$$

بدین ترتیب انرژی کل دستگاه به دست می‌آید. از طرف دیگر به علت جرم قابل توجه هسته‌ها و هم پوشانی ناچیز توابع موج دوبروی (طول موج کوتاه دوبروی) آن‌ها ذراتی تمیز پذیر تلقی می‌شوند، پس می‌توان معادله‌ی مربوط به آن‌ها را کلاسیکی بررسی کرد و نیازی به حل معادله‌ی شرودینگر بس هسته‌ای نمی‌باشد.

پس رابطه (۲-۲-۲) با در نظر گرفتن تقریب بورن-اپن هایمر به صورت زیر نوشته می‌شود [۴]:

$$H = T + V + V_{ext} \quad (۶-۲-۲)$$

1- Born-Open Himer Approximation

که جمله‌ی اول انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم انرژی پتانسیل ناشی از برهم کنش الکترون - الکترون و جمله‌ی سوم انرژی پتانسیل برهم کنش الکترون - هسته‌ها است.

۲-۳ حل معادله‌ی شرودینگر بس الکترونی

نظریه‌ی تک الکترونی با تبدیل معادله‌ی شرودینگر به معادلات تک ذره‌ای، روشی برای حل آن و پیدا کردن حالت پایه و انرژی حالت پایه، ارائه می‌دهد. در این نظریه از دو رهیافت می‌توان رفتار کوانتوم مکانیکی مواد را مورد بررسی قرار داد.

این دو رهیافت عبارتند از:

۱- رهیافت تابعی موجی

۲- رهیافت تابعی چگالی

۲-۳-۱ رهیافت تابعی موجی

در رهیافت اول با استفاده از تقریب‌های هارتزی^۱ و هارتزی - فوک - اسلیتر^۲ معادلات بس ذره‌ای به معادلات تک ذره‌ای تبدیل می‌شود از جمله کاربردهای این نظریه می‌توان به محاسبه‌ی انرژی به صورت تابعی از ترکیب اتم‌ها، نوسان‌های الکترونی و ویژه‌گی‌های مغناطیسی اتم‌ها و مولکول‌ها اشاره کرد.

الف: تقریب هارتزی

ایده‌ی اصلی هارتزی بر این اصل استوار است که در حالت پایه حرکت هر الکترون مستقل از سایر الکترون‌ها در یک میدان خارجی ناشی از هسته است و برهم کنش بین همه‌ی الکترون‌ها را می‌توان با یک میدان الکتریکی جایگزین نمود، به طوری که چگالی بار، متوسط گیری روی تمام حالت‌های این الکترون‌ها است.

1- Hartree Approximation

2- Hartree-Fock-Slater Approximation

در این تقریب حالت هر الکترون با یک تابع مستقل ϕ_i مشخص می‌شود که ϕ_i یک اربیتال نام دارد. تابع موج کامل یک دستگاه از الکترون‌ها با حاصل ضرب تمام این اربیتال‌ها نشان داده می‌شود. معادله‌ی تک الکترونی برای اربیتال ϕ_i به صورت زیر می‌باشد [۶]:

$$\hat{F}_i \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1-3-2)$$

که در آن:

$$\hat{F}_i = \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (2-3-2)$$

که در این جا ∇^2 عملگر انرژی جنبشی، V_c انرژی پتانسیل کولنی یک الکترون در نقطه \vec{r} ناشی از برهم‌کنش با هسته‌ها و برهم‌کنش چگالی کل بار ناشی از الکترون‌های موجود در سیستم و V_i انرژی خنثی کننده‌ی اثر خود بر هم‌کنش در V_c است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$V_i(\vec{r}) = n_i \int 2 \frac{\phi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3-3-2)$$

که در آن n_i تعداد الکترون‌ها در اربیتال نام می‌باشد.

در این صورت پتانسیل کولنی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$(4-3-2)$$

$$V_c(\vec{r}) = \frac{2Z}{r} + \sum_j n_j \int 2 \frac{\phi_j(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

بنابراین در یک دستگاه شامل N الکترون، هر الکترون در میدان القائی هسته و $N-1$ الکترون قرار می‌گیرد. معادلات هارتری تعیین تابعی انرژی را با استفاده از توابع ϕ_i میسر می‌سازد و آن جواب خود-سازگار معادله‌ی (۱-۳-۲) می‌باشند، که باید کمینه شود.

شرطی که حالت موج بس‌ذره‌ای باید رعایت کند، عبارت است از کمینه شدن انرژی (اصل وردش):

$$E[\psi] = \langle \hat{H} \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5-3-2)$$

که توسط این اصل یک دسته معادلات تک ذره‌ای حاصل می‌شود. اگر برای تابع موج آزمایشی ψ ، انرژی را محاسبه کنیم کران بالای این انرژی، حالت پایه‌ی دستگاه را مشخص

می‌کند. هارتری در سال ۱۹۲۸ با استفاده از اصل وردش معادله‌ی هامیلتونی دستگاه بس الکترونی را پیدا کرد، که این معادله شبیه معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر بود و در آن هر دو ذره به صورت یک ذره‌ی منفرد در نظر گرفته می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که تقریب هارتری توابع موج و ویژه‌گی‌های وابسته به آن را برای الکترون‌ها در بلور محاسبه می‌کند.

اما هارتری دو نکته را نادیده گرفت :

۱- طبق اصل طرد پائولی بیش از دو الکترون نمی‌توانند در یک حالت اربیتال یکسان باشند. چنین زوجی باید در جهت‌های اسپینی مخالف باشند.

۲- الکترون‌ها از نظر فیزیکی غیر قابل تمیز هستند و در نتیجه تابع موج Φ_i نسبت به تغییر هر دو جفت الکترون باید نامتقارن باشد.

پس نتایج این تقریب با تجربه سازگاری خوبی ندارد و این عیب توسط فوک و اسلیتر برطرف شد و پس از اصلاح، تقریب را تقریب هارتری - فوک - اسلیتر نام گذاری کردند [۷].

ب: تقریب هارتری - فوک - اسلیتر

در این تقریب اصل طرد پائولی در نظر گرفته می‌شود. در این نظریه از معرفی یک تابع حالت پاد متقارن برای سامانه بس ذره‌ای، به صورت ترکیبی از توابع حالت تک‌ذره‌ای، شروع می‌کنیم و با اعمال اصل وردشی معادله‌ی شرودینگر تک الکترونی را تولید می‌کنیم، این راهی است برای به دست آوردن انرژی حالت پایه. تابع موج (حالت) بس الکترونی را به صورت یک دترمینان اسلیتر به شکل زیر است [۸]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (۶-۳-۲)$$

که عناصر دترمینان بهنجارند.

حال با داشتن هامیلتونی یک دستگاه بس الکترونی و با استفاده از معادله شرودینگر $\hat{H}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ انرژی دستگاه به صورت زیر به دست می‌آید :

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle \quad (۷-۳-۲)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{HF}(\vec{r})$$

که در آن جمله‌ی اول بخش انرژی جنبشی و جمله‌ی دوم پتانسیل هارتری-فوک است.

معادلات هارتری-فوک-اسلیتر به صورت خود-سازگار حل می‌شوند چون V_{HF} به اربیتال‌ها بستگی دارد. برای حل خود-سازگار ابتدا یک مجموعه‌ی اربیتال‌ی انتخاب کرده و در معادله‌ی (۲-۳-۷) قرار داده و با داشتن \hat{H} و حل معادله‌ی ویژه‌ی $\hat{H}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ یک مجموعه‌ی جدید برای $\psi_i(\vec{r}_i)$ به دست آمده و دوباره این مجموعه را در همان معادله (۲-۳-۷) قرار می‌دهیم و این عمل را آن قدر تکرار می‌کنیم تا مجموعه‌ی اربیتال‌های ورودی و خروجی یکی (همگرا) شود در این حالت اربیتال‌های حاصل، تابع موج کل دستگاه می‌باشند که از روی آن‌ها می‌توان مشخصات دستگاه را بررسی کرد.

بنابراین در حل مسائل بس‌ذره‌ای به کمک رهیافت تابع موجی دو ایراد اساسی وجود دارد :

۱- توابع موج در یک دستگاه N ذره‌ای ابعادی برابر $3N$ دارند که برای دستگاهی با تعداد زیاد الکترون حجم محاسبات افزایش می‌یابد.

۲- تابع موج که متغیر اصلی است، قابل اندازه‌گیری نیست.

حال برای برطرف کردن نقص‌های این نظریه، به مطالعه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی در رهیافت دوم یعنی رهیافت تابعی چگالی پرداخته می‌شود.

۲-۳-۲ رهیافت تابعی چگالی

در رهیافت تابعی چگالی یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای محاسبه و بررسی ویژه‌گی‌های ساختاری و الکترونی اتم‌ها، مولکول‌ها، بلورها و برهم‌کنش بین سطوح آن‌ها، نظریه‌ی تابعی چگالی است، که در سال ۱۹۶۵ میلادی برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی جامدات به کار گرفته شد. در این رهیافت برای یک دستگاه در پتانسیل خارجی معین، چگالی الکترونی را متغیر اصلی در نظر می‌گیرند.

در این رهیافت ویژه‌گی دستگاه به صورت تابعی از چگالی الکترونی $\rho(\vec{r})$ بیان می‌شود که بر خلاف تابع موج قابل اندازه‌گیری است. علاوه بر این مشکل تعداد زیاد ابعاد ($3N$) که در رهیافت تابع موج بود، این‌جا وجود ندارد و به جای $3N$ متغیر فقط ۳ متغیر است که باعث کاهش حجم

محاسبات می‌شود [۹]. چگالی به‌عنوان متغیر اساسی در سال ۱۹۲۷ توسط توماس - فرمی^۱ مطرح گردید [۱۰].

الف: نظریه‌ی توماس - فرمی

با پیشرفت نظریه‌ی تابعی چگالی و با بهره‌گیری از تناظر یک به یک بین چگالی ذره $\rho(\vec{r})$ و توابع موج بس- ذره‌ای از حالت پایه، شخص در جستجوی بسط تابعی انرژی حالت پایه E بر حسب چگالی حالت پایه‌ی $\rho(\vec{r})$ به جای ماتریس چگالی دو ذره‌ای می‌باشد، که نظریه‌ی توماس - فرمی اولین تفسیر از چنین نظریه‌ی است که به‌صورت زیر بیان شده :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \rho^{2/3}(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (۸-۳-۲)$$

که نشان می‌دهد اثر تبادلی-هم‌بستگی نادیده گرفته شده است.

نقص اساسی نظریه‌ی توماس - فرمی برآورد ضعیف از انرژی جنبشی است. چون می‌توان شکل‌های مختلفی برای انرژی جنبشی به‌عنوان تابعی از چگالی الکترون اختیار کرد. از دیگر نقاط ضعف این روش محصور نبودن مولکول‌ها است، که نتایج این مدل برای گازهای چگالیده با نتایج تجربی سازگار نمی‌باشد.

برای رفع نارسایی‌های موجود در نظریه‌ی توماس - فرمی، دیراک^۲ در سال ۱۹۳۰ تصحیح‌هایی اعمال کرد تا این‌که در سال ۱۹۶۴ کوهن و هوهنبرگ^۳ دو قضیه‌ی اساسی را ثابت کردند که این قضایا مبنای نظریه‌ی تابعی چگالی هستند [۹].

باید توجه داشت که نظریه‌ی تابعی چگالی فقط برای محاسبات حالت پایه به‌کار می‌رود و برای تابعی انرژی تبادلی - هم‌بستگی هم، باید از تقریب‌های مختلفی استفاده کرد تا دستگاه بس ذره‌ای به دستگاه تک ذره‌ای تبدیل شده، تا قابل حل گردد.

1- Thomas-Fermi
2- Dirac
3- Kohn-Hohenberg