

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه لرستان
دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

عنوان:

تأثیر ناخالصی اکسیژن بر روی خواص الکترونی و اپتیکی کالکوژنیدهای
کلسیم، استرانسیوم و باریوم

نگارش:

راضیه بیرانوند

استاد راهنما:

دکتر مهرداد دادستانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته فیزیک

خرداد ماه 1389

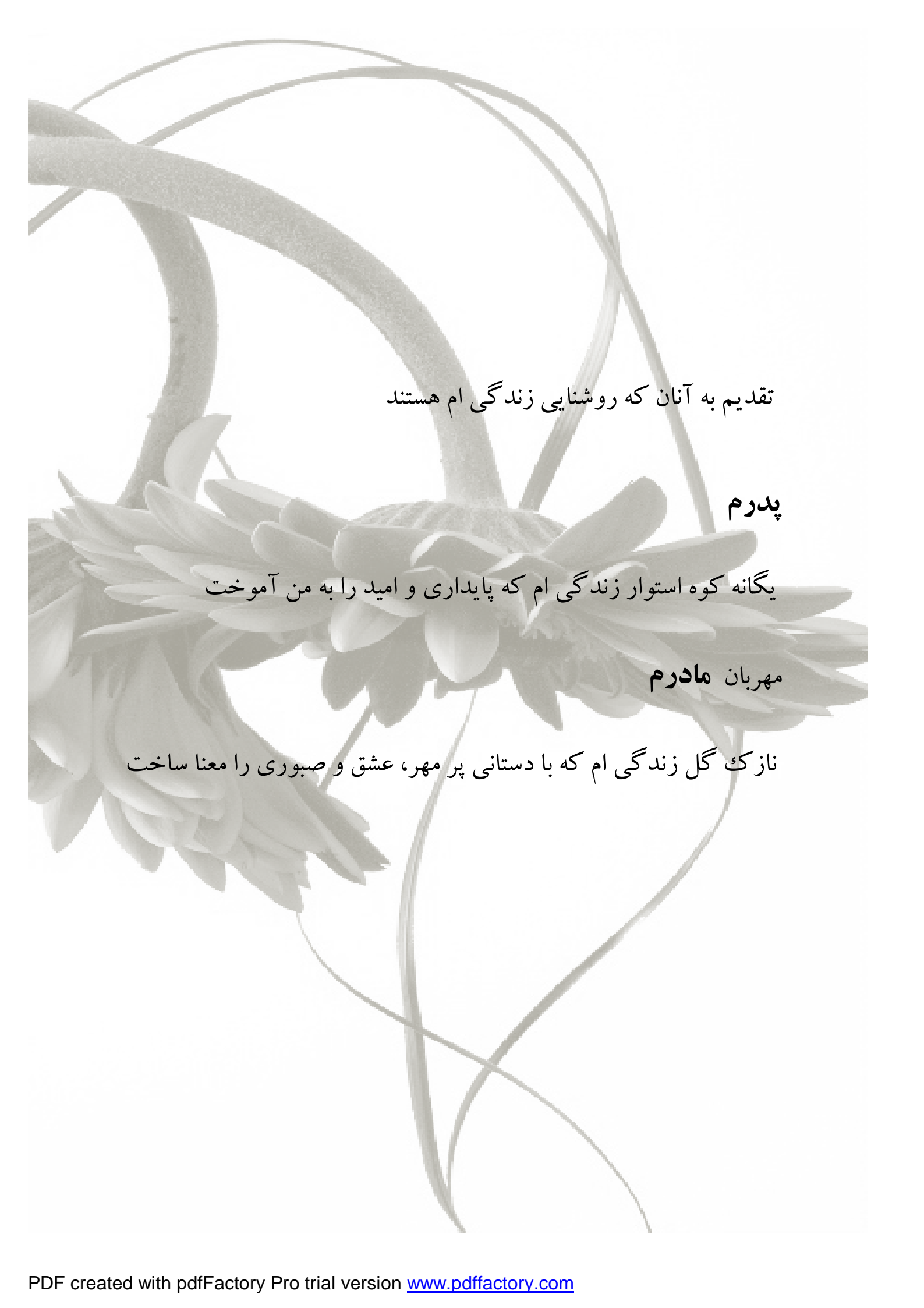
اللَّهُمَّ عَجِّلْ لِي وَلِيِّكَ الْفَرَجَ

پشت این پرده کسی هست دلم می گوید

جاودانه نفسی هست دلم می گوید

پشت آن کوه که خورشید در آن پنهان است

عطر فریاد رسی هست دلم می گوید



تقدیم به آنان که روشنایی زندگی ام هستند

پدرم

یگانه کوه استوار زندگی ام که پایداری و امید را به من آموخت

مهربان مادرم

نازک گل زندگی ام که با دستانی پر مهر، عشق و صبوری را معنا ساخت

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش بیکران خدای یگانه رحمان را که در فراز و نشیب زندگی، تنها یاور لحظه هایم بود.

به رسم ادب بر خود واجب می دانم، از زحمات دلسوزانه و خستگی ناپذیر استاد ارجمندم جناب آقای دکتر دادستانی تشکر و قدر دانی کنم که نه تنها در امر تحصیل و پژوهش پشتوانه همیشگی من بودند، بلکه مدرس اخلاق و مشوق من برای امید به آینده و تلاش و پشتکار بیشتر بودند.

همچنین از زحمات همه دوستان و عزیزانم که همواره در کنارم بودند صمیمانه سپاسگزارم و برای یکایک آنها آرزوی سلامتی و موفقیت دارم.

کوه ها ادامه رودها و رودها ادامه دریاهاست. امروز ادامه دیروز و دیروز ادامه فرداست. فردای هر کس زایش خوب و بد امروز اوست. امروز هر کس تولد انتخاب های دیروز اوست. آری، دیروز، امروز را ساخته است و امروز، فردا را میسازد. پس دعا می کنم، دیروز، امروز را خوب ساخته باشم و امروز فردایم را خوب بسازم.

راضیه بیرانوند

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
9	فصل اول: رهیافت نظری
10	1-1 مطالعه کوانتومی یک دستگاه بس ذره‌ای
13	2-1 تقریب بورن اپنهایمر
17	3-1 رهیافت تابعی موج
23	4-1 رهیافت تابعی چگالی
23	1-4-1 مدل توماس - فرمی
26	2-4-1 نظریه تابعی چگالی
26	3-4-1 قضاایای هوهنبرگ - کان
30	4-4-1 معادلات کان - شم
35	5-4-1 تابعی انرژی تبادلی - همبستگی
36	6-4-1 تقریب چگالی موضعی (LDA)
37	7-4-1 تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
39	5-1 روش‌های حل معادلات کان - شم
41	1-5-1 روش امواج تخت به‌ساخته
44	2-5-1 روش امواج تخت به‌ساخته خطی
46	3-5-1 روش امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل
48	فصل دوم: روش‌های محاسبه ویژگی‌های اپتیکی
49	1-2 مقدمه‌ای بر خواص اپتیکی
50	2-2 روش‌های کلاسیکی
50	1-2-2 روش لورنتز
52	2-2-2 روش درود
59	3-2 روش‌های محاسباتی
59	4-2 پاسخ اپتیکی
61	5-2 تقریب فاز کاتوره‌ای RPA

65 6-2 رابطه کرامرز - کرونیگ
67 7-2 تقارن تانسور دی الکتریک
68 8-2 قواعد جمع پذیری
69	فصل سوم: بررسی ویژگی‌های ساختاری
70 1-3 مقدمه
73 2-3 روش انجام محاسبات
77 3-3 محاسبه پارامترهای ساختاری
84	فصل چهارم: خواص الکترونی
85 1-4 مقدمه
87 2-4 نظریه نواری در جامدات
90 3-4 محاسبه ساختار نواری و خواص الکترونی
107 4-4 تأثیر ناخالصی اکسیژن
112	فصل پنجم: خواص اپتیکی
113 1-5 مقدمه
116 2-5 محاسبه پارامترهای اپتیکی
136 3-5 مقایسه با نتایج تجربی
139 4-5 تأثیر ناخالصی اکسیژن
141 5-5 نتیجه گیری
145	منابع و مراجع

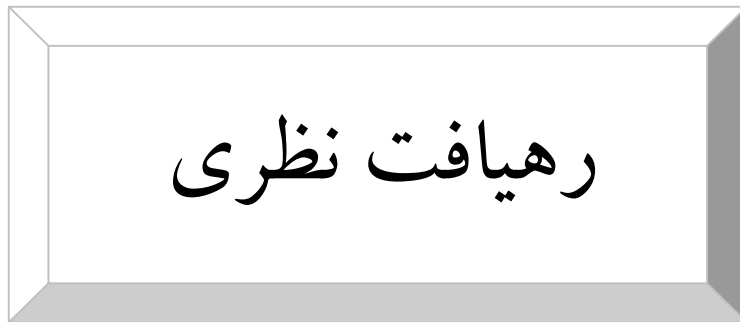
فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
41	شکل 1-1 تغییرات تابع موج الکترون درون بلور
43	شکل 1-2 منحنی تغییرات دترمینان سکولار بر حسب انرژی
45	شکل 1-3 محاسبه E_I با استفاده از روش تجربی ویگنر سایتز
58	شکل 2-1 تغییرات تابع دی الکترونیک بر حسب فرکانس برای یک فلز در مدل درود
75	شکل 3-1 ساختار سدیم کلراید برای ترکیب SrX
77	شکل 3-2 ساختار شماتیک ترکیب $AB_{0.25}C_{0.75}$
78	شکل 3-3 منحنی انرژی بر حسب حجم برای برخی از ترکیبات دوتایی
80	شکل 3-4 منحنی انرژی بر حسب حجم برای نمونه‌ای از ترکیبات سه تایی
84	شکل 3-5 منحنی پارامتر شبکه تعادلی بر حسب غلظت اتم شرکت کننده در ترکیب
90	شکل 4-1 نمای شماتیکی از اجسام رسانا، نیمرسانا و عایق
91	شکل 4-2 ناحیه اول بریلوئن و مسیرهای تقارنی در بلور مکعبی مرکز سطحی و بلور مکعبی
93	شکل 4-3 ساختار نواری برخی از ترکیبات دوتایی
96	شکل 4-4 چگالی حالت‌های الکترونی کل برخی از ترکیبات دوتایی
97	شکل 4-5 چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برخی از ترکیبات دوتایی
98	شکل 4-6 ساختار نواری برخی از ترکیبات سه تایی
104	شکل 4-7 چگالی حالت‌های الکترونی کل برخی از ترکیبات سه تایی
105	شکل 4-8 ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی کل و جزئی ترکیبات سه تایی
107	شکل 4-9 گاف انرژی تجربی بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی
108	شکل 4-10 گاف انرژی محاسباتی ترکیبات دوتایی بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی به همراه نتایج تجربی
109	شکل 4-11 منحنی گاف انرژی محاسباتی بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی
111	شکل 4-12 گاف انرژی بر حسب غلظت اتم‌های شرکت کننده در ترکیب

- شکل 5-1 ثابت دی الکتریک محاسباتی بر حسب غلظت 118
- شکل 5-2 بخش های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک برای ترکیبات دوتایی 119
- شکل 5-3 بخش های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک برای ترکیبات سه تایی 120
- شکل 5-4 طیف اتلاف انرژی الکترونی کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریم 124
- شکل 5-5 طیف اتلاف انرژی الکترونی کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریم 129
- شکل 5-6 طیف محاسباتی مربوط به ضریب جذب ترکیبات دوتایی و سه تایی 135
- شکل 5-7 طیف مربوط به بخش موهومی تابع دی الکتریک اکسید فلزات قلیایی خاکی به همراه نتایج تجربی 136
- شکل 5-8 طیف مربوط به ضریب بازتاب اکسید فلزات قلیایی خاکی به همراه نتایج تجربی 138
- شکل 5-9 ثابت دی الکتریک محاسباتی بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی 140
- شکل 5-10 ساختار شماتیک ترکیب $AB_{0.25}C_{0.75}$ و صفحه 200 (خاکستری رنگ) 142
- شکل 5-11 چگالی الکترونی اطراف هر اتم در صفحه (200) 143

نام خانوادگی: بیرانوند		نام: راضیه	
عنوان پایان نامه: تأثیر ناخالصی اکسیژن بر روی خواص الکترونی و اپتیکی کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم			
استاد راهنما: مهرداد دادستانی			
درجه تحصیلی: دکترا		رشته: فیزیک	
محل تحصیل (دانشگاه): لرستان		دانشکده: علوم پایه	
تاریخ فارغ التحصیلی: 89/3/31		تعداد صفحه: 145	
کلید واژه:			
فارسی: کالکوژنید، نظریه تابعی چگالی، خواص الکترونی و اپتیکی، تقریب فاز کاتوره ای، روش امواج تخت بهساخته خطی			
انگلیسی: Chalcogenide, DFT, Electronic and optical properties, RPA, LAPW			
چکیده:			
<p>امروزه کالکوژنیدها، بدلیل تنوع فازی و خواص اپتیکی و الکترونی منحصر به فردی که از خود نشان می دهند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته اند. کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم جزء کالکوژنیدهای قلبی خاکی به شمار می روند و ترکیبات آن ها کاربردهای فراوانی در صنایع الکترواپتیکی از جمله در دیودهای گسیل نور (LED)، دیودهای لیزری (LDs) و مغناطواپتیک دارند و جانشین های مناسبی برای نیم رساناهای گروه III-V و IV جدول تناوبی محسوب می شوند. مطالعه ویژگی های ساختاری، الکترونی و اپتیکی این ترکیبات نه فقط موجب غنای دانسته های این کالکوژنیدها می شود بلکه مکمل تحقیقات انجام شده روی تمام کالکوژنیدهاست. ویژگی های الکترونی و اپتیکی کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم در ساختار NaCl با بکارگیری روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل و بر پایه نظریه تابعی چگالی بررسی شد. برای انرژی تبادل - همبستگی و پتانسیل متناظر با آن از تقریب گرادیان تعمیم یافته با تابعی پردو و همکاران استفاده شده است. قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب اپتیکی، ضرایب بازتاب، شکست و خاموشی و تابع اتلاف انرژی با استفاده از تقریب فاز کاتوره ای (RPA) مورد محاسبه قرار گرفته اند. نتایج بدست آمده، انطباق مطلوبی را با نتایج تجربی موجود برای این ترکیبات نشان می دهد. از محاسبات این چنین بر می آید که ارییتال p اتم اکسیژن و ارییتال d اتم کالکوژن، نقش عمده را در گذارهای اپتیکی به ترتیب به عنوان حالت های اولیه و نهایی بر عهده دارند. تأثیر بر همکنش اسپین مدار نیز بر روی خواص اپتیکی این ترکیبات ناچیز و قابل صرف نظر کردن می باشد. گاف انرژی و ثابت دی الکتریک این ترکیبات محاسبه و با نتایج تجربی موجود مقایسه شده است. محاسبات، وجود یک رابطه خطی میان گاف انرژی و عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی و همچنین ثابت دی الکتریک بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی را نشان می دهد که این رابطه برای ترکیبات اکسیژن دار و فاقد اکسیژن از روند متفاوتی پیروی می کند. بنظر می رسد این اختلاف ناشی از تفاوتی است که در ویژگی های پیوندی Ca-O، Sr-O و Ba-O با سایر پیوندها وجود دارد که نحوه توزیع چگالی بار اطراف هر اتم در این ترکیبات به خوبی این مطلب را تأیید می نماید. لذا می توان با تغییر درصد اکسیژن شرکت کننده در ترکیب، خصوصاً برای مقادیر کم اکسیژن، گاف انرژی را تغییر داده و تنظیم نمود که این نتایج می تواند در طراحی نیم رساناهای جدید II-VI مورد استفاده قرار گیرد.</p>			

فصل اول:



1-1 مطالعه کوانتومی یک دستگاه بس ذره‌ای

بطور کلی، تلقی ما از سیستم‌های بس ذره‌ای دستگاه‌هایی است که از تعداد زیادی ذرات مشابه و غیر مشابه تشکیل شده‌اند. از مهمترین این دستگاه‌ها می‌توان به بلورها اشاره کرد که توصیف و بررسی آن‌ها همواره از سوی پژوهشگران مورد توجه بوده است. حضور اتم‌هایی با ویژگی‌های خاص در ساختارهای بلوری متفاوت، ویژگی‌های آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بررسی یک ساختار بلورین به عنوان یک دستگاه بس ذره‌ای در حالت کلی به دو روش امکان پذیر است. یکی از این روش‌ها، روش کلاسیک و دیگری روش کوانتومی می‌باشد. در هر دوی این روش‌ها حل دقیق و بدست آوردن جواب‌های منطبق بر مقادیر تجربی به سادگی امکان پذیر نیست؛ لذا ارائه مدل‌های مختلف همراه با تقریب‌های متفاوت که منجر به ساده سازی مسأله شود، اجتناب ناپذیر است. امروزه مطالعه سیستم‌های بس ذره‌ای بصورت محاسباتی بر مبنای دو روش کلاسیک و کوانتومی به سرعت گسترش یافته است. این که ما کدام یک از روش‌های کلاسیک یا کوانتومی را برای مطالعه بلور بر می‌گزینیم به نوع مسأله مورد مطالعه و دقت مورد نیاز بستگی دارد و بدیهی است که انجام محاسبات مبتنی بر دو روش کلاسیک و کوانتومی مزایا و معایب خاص خود را در برخواهد داشت. آن چه در روش کلاسیک مورد توجه قرار می‌گیرد، تشکیل یک پتانسیل مناسب برای مجموعه ذرات تشکیل دهنده بلور است. اما در روش کوانتومی تشکیل یک معادله شرودینگر بس ذره‌ای و حل آن به عنوان راهکار اصلی برای به دست آوردن ویژگی‌های ساختاری بلور پیشنهاد می‌شود. از مزایای روش کلاسیک می‌توان سادگی، سرعت بالای محاسبات و امکان محاسبه همزمان برای چندین دستگاه را نام برد. عیب عمده در روش کلاسیک عدم داشتن یک پتانسیل واحد برای همه مواد است و ما ناگزیریم برای هر

ماده (یا دست کم هر دسته از مواد) پتانسیل خاص آن را بسازیم. بطور مثال، پتانسیل لنارد جونز¹ که برای بلورهای گازهای بی اثر به کار می‌رود برای بلورهای یونی قابل استفاده نیست. حتی پتانسیلی که برای یک ماده خاص نظیر ژرمانیوم تحت شرایط خاصی (مثلاً در ساختار بلوری) ساخته شده است، ممکن است برای فاز مایع یا بخار آن ماده قابل بکارگیری نباشد. لذا برای اینکه پتانسیل دقیق باشد و در محیط‌های مختلف و برای مواد گوناگون تعمیم پذیر باشد نیاز به استفاده از پارامترهای زیادی در عبارت مربوط به پتانسیل است که این باعث افزایش حجم محاسبات می‌شود و از طرفی با کم کردن پارامترهای مؤثر در پتانسیل، خطای محاسبه بالا می‌رود.

مزیت عمده روش کوانتومی این است که چون محاسبات بر پایه اصول اولیه کوانتومی استوار است لذا مبنای کار مستحکم و دقیق است و نتایج قابل اعتماد می‌باشند. علاوه بر این، دسته‌ای از خواص که اصولاً منشأ کوانتومی دارند و در فرمول‌های کلاسیکی ظاهر نمی‌شوند تنها با این روش قابل بررسی می‌باشند. از جمله این ویژگی‌های کوانتومی که مستقیماً به رفتار الکترون‌های درون بلور مربوط می‌شوند می‌توان به ساختار نواری انرژی، میدان‌های مغناطیسی فوق ریز اطراف هسته‌ها، چگونگی پیوند بین اتم‌ها و ... اشاره کرد که کلیه این خواص تنها با روش‌های کوانتوم مکانیکی قابل مطالعه هستند. چالش بزرگی که در روش کوانتومی با آن مواجه هستیم حجم بالای محاسبات است. از آنجا که هر مول از یک ماده تقریباً از 10^{23} اتم تشکیل یافته است و هر اتم نیز تعداد بیشماری الکترون و یون دارد، محاسبات مربوط به یک مول از یک گاز ساده و حل معادله ویژه مقداری مربوط به آن حتی از عهده بزرگترین ابر کامپیوترها هم بر نمی‌آید. در واقع حل دقیق و تحلیلی معادله ویژه مقداری شرودینگر فقط برای اتم ساده هیدروژن، آن هم با فرض این که بار هسته را بصورت بار نقطه‌ای جایگزیده در مرکز اتم در نظر بگیریم میسر است. برای این که محاسبات به نتیجه مطلوب برسد، بایستی از کلیه اطلاعات موجود در مورد سیستم مورد مطالعه، نظیر تقارن‌های آن، ابعاد

¹ Lennard-Jones

یاخته بسیط، مکان تقریبی اتم‌ها و... به نحو هوشمندانه‌ای استفاده کنیم. علیرغم این تمهیدات، برای دستگاه‌های بس ذره‌ای که متشکل از تعداد بیشماری الکترون و یون هستند، استفاده از تقریب‌هایی که منجر به ساده‌سازی مسأله شود اجتناب‌ناپذیر است. در واقع حجم بالای محاسبات و محدودیت‌های کامپیوتری، ما را در عمل به سیستم‌های کوچک و حالت‌های ایده‌آل محدود می‌کند و همواره این سؤال مطرح است که نتایج حاصل از محاسبه بر روی یک سیستم کوچک ایده‌آل تا چه حد قابل تطبیق با یک بلور واقعی است.

به هر حال امروزه هر دو روش کلاسیک و کوانتومی مورد استفاده قرار می‌گیرند و بسته به نوع مسأله مورد مطالعه و دقت مورد نیاز می‌توان یکی را بر دیگری ترجیح داد. اگر بتوان با بکارگیری تقریب‌هایی، معادله بس ذره‌ای را به تعدادی معادله تک ذره تبدیل کرد و این معادلات را به صورت خودسازگار حل کنیم، مشکل حل معادله بس ذره‌ای تا حدودی حل می‌شود و در نهایت می‌توان انرژی کل دستگاه را از حل معادله استخراج و به تبع آن سایر ویژگی‌های سیستم را نیز مورد مطالعه قرار داد. معادله شرودینگر بس ذره‌ای را می‌توان به دو روش به معادلات تک ذره تبدیل کرد. در روش اول که روش تابعی موج نامیده می‌شود، تابع موج $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ که شامل $3N$ متغیر است (N تعداد ذرات) را به عنوان متغیر اصلی در نظر می‌گیریم و با استفاده از اصل «وردشی» معادلات تک ذره هارتزی¹ و هارتزی-فوک² را بدست می‌آوریم [1-3]. در روش دوم، چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ را به عنوان متغیر اساسی در نظر گرفته و با وردش نسبت به آن معادلات تک ذره (معادلات کان-شم) را به دست می‌آوریم که به روش تابعی چگالی موسوم است [4-6]. مزیت روش دوم نسبت به روش اول، کمتر بودن تعداد متغیرها در چگالی نسبت به تابع موج است. چگالی تنها به سه متغیر مکانی وابسته است حال آنکه تابع موج به $3N$ متغیر بستگی دارد. مزیت دیگر این انتخاب آن است که چگالی یک کمیت قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه است در حالی که در مورد تابع موج چنین نیست.

¹ Hartree

² Hartree-Fock

2-1 تقریب بورن اپنهایمر¹

برای مطالعه ویژگی‌های یک بلور ملزم به حل معادله ویژه مقداری شرودینگر هستیم:

$$H\Psi\{\mathbf{r}_i, \dot{R}_\alpha\} = E\Psi\{\mathbf{r}_i, \dot{R}_\alpha\} \quad (1-1)$$

بلور را بصورت ظرفی حاوی تعدادی الکترون با بار $(-e)$ در مکان‌های \mathbf{r}_i و تعدادی هسته با بار $(+Z_\alpha e)$ در

مکان‌های \dot{R}_α در نظر می‌گیریم. برای هامیلتونی یک سیستم بس ذره‌ای متشکل از الکترون و یون داریم:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2M_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) - \sum_{i\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \quad (2-1)$$

که برای سادگی می‌توان هامیلتونی را به صورت زیر نوشت:

$$H = H_{ke} + H_{kl} + H_{I-I} + H_{e-e} + H_{e-I} \quad (3-1)$$

در رابطه فوق، جمله اول انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله دوم انرژی جنبشی یون‌ها، سومین جمله برهمکنش

یون‌ها با هم، جمله چهارم برهمکنش الکترون-الکترون و نهایتاً آخرین جمله مربوط به برهمکنش

الکترون-یون است. با اعمال این عملگر (H) روی تابع موج دستگاه بس ذره‌ای می‌توان انرژی دستگاه و به

تبع آن سایر ویژگی‌های آن را استخراج نمود. حل چنین معادله شرودینگر بس ذره‌ای پیچیده‌ای، به دلیل

وجود برهمکنش‌های متفاوت الکترون و یون به سادگی امکان پذیر نیست. یکی از تقریب‌هایی که در

راستای حل معادلات دستگاه بس ذره‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد تقریب بورن اپنهایمر است. در واقع، به

دلیل جفت شدگی برهمکنش بین الکترون و یون در هامیلتونی رابطه (2-1)، معادله شرودینگر مربوط به این

دستگاه را نمی‌توان به صورت دقیق به دو معادله شرودینگر مربوط به الکترون‌ها و یون‌ها تفکیک کرد.

¹ Born-Oppenheimer

اولین تقریب برای ساده‌سازی معادله ویژه مقداری شرودینگر، از اختلاف چشمگیر میان جرم الکترون و یون ناشی می‌شود. از آنجایی که جرم الکترون‌ها به مراتب از جرم هسته‌ها کمتر است ($m_e \ll m_a$)، می‌توان فرض کرد که هسته‌ها در چارچوب مرجع الکترون‌ها بطور لحظه‌ای ساکن هستند و در بررسی حرکت هسته‌ها هم فرض می‌شود که الکترون‌ها در حالت زمینه¹ خود قرار دارند. بعبارت دیگر، با این تقریب که به نام تقریب آدیاباتیک (بی دررو) بورن اپنهایمر نام گذاری شده است، می‌توان برای حرکت یون‌ها در مقایسه با الکترون‌ها سرعت صفر را در نظر گرفت (همان گونه که در یک فرآیند بی‌دررو سرعت انتقال گرما در مقایسه با آهنگ انجام فرآیند بسیار ناچیز و برابر صفر است) [7].

به این ترتیب انرژی کل بلور در تقریب آدیاباتیک طی دو مرحله محاسبه می‌شود. در مرحله اول انرژی سیستم بس الکترونی با فرض ساکن بودن هسته‌ها، E_{el} ، محاسبه می‌شود و در مرحله دوم این انرژی به عنوان یک پتانسیل اضافی برای حرکت یون‌ها به کار می‌رود و با حل معادله ویژه مقداری مربوط به کل بلور انرژی کل نیز بدست می‌آید. بنابراین می‌توان حرکت الکترون‌ها و یون‌ها را بطور جداگانه بررسی کرد. به این ترتیب \dot{R}_i ها ثابت هستند و می‌توان تابع موج را به صورت زیر نوشت:

$$\Psi \left\{ (\mathbf{r}_i), (\dot{R}_a) \right\} = j^e \left\{ (\mathbf{r}_i), (\dot{R}_a) \right\} j^l (\dot{R}_a) = j \left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{R}_1, \dot{R}_2, \dots, \dot{R}_N \right) j^l (\dot{R}_1, \dot{R}_2, \dots, \dot{R}_N) \quad (4-1)$$

که در آن j^l تابع موج یونی و \dot{R}_i مکان یون‌ها به عنوان متغیر دینامیکی است و $j^e \left\{ (\mathbf{r}_i), (\dot{R}_a) \right\}$ تابع موج الکترونی است که در آن \dot{R}_a به عنوان پارامتر (نه متغیر دینامیکی) و \mathbf{r}_i به عنوان متغیر مکانی ظاهر شده است.

با جایگذاری رابطه (4-1) در معادله شرودینگر بس ذره‌ای داریم:

$$Hj^e \left\{ (\mathbf{r}_i), (\dot{R}_a) \right\} j^l (\dot{R}_a) = E_{tot} j^e \left\{ (\mathbf{r}_i), (\dot{R}_a) \right\} j^l (\dot{R}_a) \quad (5-1)$$

¹ Ground state

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \tilde{N}_i^2 + V_{e-e} + V_{e-l} \right) j^e j^l + \left(\sum_a \left(\frac{-\hbar^2}{2M_a} \tilde{N}_a^2 + V_{l-l} \right) \right) j^e j^l = E_{tot} j^e j^l \quad (6-1)$$

چون در تابع موج مربوط به یون‌ها وابستگی به مکان الکترون‌ها وجود ندارد، می‌توان نوشت:

$$j^l \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_{e-e} + V_{e-l} \right) j^e + \left(\sum_a \frac{-\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 + V_{l-l} \right) j^l j^e = E_{tot} j^l j^e \quad (7-1)$$

از طرفی برای معادله ویژه مقاداری سیستم بس الکترونی داریم:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_{e-e} + V_{e-l} \right) j^e = E_{el} j^e \quad (8-1)$$

در نتیجه می‌توان رابطه را بدین صورت بازنویسی کرد:

$$H\Psi = \left(-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right) j^l j^e + j^e V_{l-l} j^l + j^l j^e E_{el} = E_{tot} \Psi \quad (9-1)$$

$$H_{tot} \Psi = \left(-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \right) (2\nabla_a j^e \cdot \nabla_a j^l + j^e \nabla_a^2 j^l + j^l \nabla_a^2 j^e) + j^e V_{l-l} j^l + j^l j^e E_{el} = E_{tot} \Psi \quad (10-1)$$

با ضرب کردن دو طرف رابطه (10-1) در j^{e*} و انتگرالگیری روی تمام \mathbf{r}_i ‌ها و فرض بهنجار بودن j^e ‌ها به دست می‌آوریم:

$$-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} [2 \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N j^{e*} \nabla_a j^e \cdot \nabla_a j^l + \nabla_a^2 j^l + j^l \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N j^{e*} \nabla_a^2 j^e] + (E_{el} + V_{l-l}) j^l = E_{tot} j^l \quad (11-1)$$

می‌توان نشان داد که جمله سوم در کروشه عبارت کوچکی است. برای این کار دو حالت را بررسی می‌کنیم.

در حالت اول که فرض شده است الکترون‌ها مقید هستند، می‌توان گفت که بستگی j^e به \mathbf{r}_i و \mathbf{R}_a ‌ها به

صورت $\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a$ است. در این حالت رابطه زیر برقرار است:

$$\sum_a \nabla_a^2 j^e = \sum_i \nabla_i^2 j^e \quad (12-1)$$

پس جابجایی زیر را می توان برای این جمله انجام داد:

$$-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \mathbf{j}^I \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \mathbf{j}^{e*} \nabla \mathbf{j}^e \rightarrow \frac{m}{M} \mathbf{j}^I \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \mathbf{j}^{e*} \left(\sum \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \mathbf{j}^e \quad (13-1)$$

در این عبارت M میانگینی از M_a هاست و انتگرال نیز از مرتبه بزرگی E_{el} است. پس به دلیل کوچک بودن نسبت $\frac{m}{M}$ از این جمله می توان در مقایسه با E_{el} صرف نظر کرد. در حالت دوم اگر فرض کنیم که الکترون ها تقریباً آزاد هستند، تابع موج هر الکترون بصورت $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ است و تابع موج کل الکترون ها نیز ترکیبی از این امواج تخت است. در این حالت تابع موج به مکان الکترون ها بستگی ندارد و می توان از انتگرال جمله سوم صرف نظر کرد. برای یک دستگاه در حالت پایدار، تابع موج Ψ یک تابع حقیقی است و لذا انتگرال جمله اول را می توان به این صورت نوشت:

$$\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \mathbf{j}^{e*} \nabla \mathbf{j}^e = \frac{1}{2} \nabla_a \int |\mathbf{j}^e|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = 0 \quad (14-1)$$

پس با حذف دو جمله اول و سوم از رابطه (11-1) خواهیم داشت:

$$\left(-\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 + E_{el} + V_{I-I} \right) \mathbf{j}^I(\mathbf{R}_a) = E_{tot} \mathbf{j}^I(\mathbf{R}_a) \quad (15-1)$$

که این یک معادله جداگانه برای حرکت یون هاست و E_{el} نیز به عنوان یک پتانسیل برای حرکت یون ها در این معادله وارد شده است. در معادله فوق $\dot{\mathbf{R}}_a$ متغیر است، حال آن که در معادله (8-1) پارامتر می باشد. هسته ها بدلیل جرم قابل توجه و همپوشانی قابل اغماض توابع موج دوبروی آنها، ذراتی تمیزپذیر تلقی می شوند و لذا می توان بطور کلاسیک آنها را بررسی کرد و لذا عملاً نیازی به حل معادله شرودینگر (15-1) نمی باشد و می توان با فرض رفتار کلاسیک هسته ها، انرژی کل بلور را بصورت زیر نوشت:

$$E_{total} = \sum_a \frac{P_a^2}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{\beta \neq a} \frac{Z_a Z_\beta}{4\pi\pi_0 |R_a - R_\beta|} + E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_2) \quad (16-1)$$

با بکارگیری پتانسیل زیر، نیروی وارد بر هر هسته محاسبه و قوانین نیوتن برای آنها به کار می رود.

$$V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{\beta \neq a} \frac{Z_a Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_\beta|} + E_{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (17-1)$$

نیروی وارد بر هسته‌ها که متأثر از نحوه توزیع ابر الکترونی درون بلور است نیز تحت عنوان قضیه‌ای بنام قضیه هلمن - فاینمن¹ [8] محاسبه می‌شود.

3-1 رهیافت تابعی موج

هدف ما از بررسی یک سیستم بس ذره‌ای، حل معادله ویژه مقاداری شرودینگر و یافتن ویژه توابع و ویژه مقادیر انرژی سیستم می‌باشد. در بخش قبل، با استفاده از تقریب آدیاباتیک بون اپنهایمر موفق به جدا کردن معادلات حرکت الکترون‌ها و یون‌ها شدیم و مسأله حل معادله شرودینگر برای یک سیستم بس ذره‌ای تبدیل به یک مسأله بس الکترونی شد. در رهیافت تابعی موج که در آن تابع موج به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود، برای یافتن ویژه مقدار انرژی حالت پایه، از اصل وردشی نسبت به تابع موج استفاده می‌کنیم. بدین منظور ضروری است که در گام اول، تابع موج مناسبی را که به رفتار واقعی الکترون‌ها درون بلور شباهت دارد حدس بزنیم. همانطور که در بخش قبل اشاره شد، برای هامیلتونی یک سیستم بس ذره‌ای داریم:

$$H = H_{ke} + H_{kl} + H_{e-l} + H_{e-e} + H_{l-l} \quad (18-1)$$

هارتری، هامیلتونی بس الکترونی را بصورت زیر به دو جمله تفکیک کرد:

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (19-1)$$

$$, h(r_i) = \frac{-\mathbf{h}^2}{2m} \nabla_i^2$$

که در این رابطه $h(\mathbf{r}_i)$ انرژی جنبشی تک ذرات و $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ انرژی پتانسیل مربوط به آن‌ها می‌باشد.

¹ Helman-Feynman

در این تقریب که به تقریب هارتری معروف است، الکترون‌ها بصورت ذراتی مستقل از هم در نظر گرفته می‌شوند که در پتانسیل ناشی از سایر الکترون‌ها و هسته‌ها در حال حرکت هستند و تابع موج N الکترونی کل سیستم بصورت حاصل ضربی از توابع موج N تک الکترون در نظر گرفته می‌شود. لذا تابع موج در فرض هارتری بصورت زیر نوشته می‌شود:

(20-1)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{K}, \mathbf{r}_N) = j_1(\mathbf{r}_1) j_2(\mathbf{r}_2) \dots j_N(\mathbf{r}_N)$$

با در نظر گرفتن تابع موج اولیه هارتری می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{nucl}(\mathbf{r}_i) + V_{coul}(\mathbf{r}_i) \right) j_i = \epsilon_j j_i \quad (21-1)$$

با توجه به اینکه رابطه فوق یک معادله ویژه مقادیری تک ذره‌ای است، با حل آن بصورت خودسازگار می‌توان ویژه مقادیر انرژی و ویژه توابع مربوط به الکترون‌ها را به سادگی استخراج کرد. لازم به ذکر است که حل خودسازگار یک معادله به این معناست که با توجه به متغیر اصلی در دسته معادلات تک ذره (که در اینجا تابع موج متغیر اصلی است)، حدس اولیه‌ای که تقریباً منطبق با رفتار واقعی الکترون‌ها درون بلور باشد زده می‌شود و سایر پارامترها هم به تبع آن بدست می‌آیند. با ادامه روند حل معادله بصورت زنجیره‌ای تا جایی که نتایج به یک مقدار مشخص همگرا شود، می‌توان مقدار درست و دقیق پارامترهای مجهول را محاسبه کرد. آن چه در این جا حائز اهمیت است این است که معیار ما برای پذیرفتن درجه اعتبار و صحت یک فرض، مقایسه نتایج محاسباتی با مقادیر تجربی است و یکی از پارامترهایی که در این راستا به ما کمک می‌کند، مقدار انرژی حالت پایه سیستم است که در رهیافت تابعی موج از وردش انرژی نسبت به تابع موج بدست می‌آید. با در نظر گرفتن معادله ویژه مقادیری شرودینگر داریم:

$$H\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (22-1)$$