



دانشگاه تربیت معلم سبزوار

# دانشگاه تربیت معلم سبزوار

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد فیزیک گرایش حالت جامد

## بررسی خواص الکترونی و اپتیکی ترکیب $MgSiO_3$

اساتید راهنما :

دکتر جواد باعدی - دکتر محمد حسینی

نگارش :

ماریا جامی

بهمن ماه ۱۳۸۸

فصل اول: نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌های بس ذره‌ای

۲	۱-۱ مقدمه.....
۳	۲-۱ مطالعه‌ی کوانتومی بلور.....
۳	۳-۱ تقریب بورن - اپن هایمر (آدیاباتیک).....
۵	۴-۱ تقریب الکترون مستقل.....
۶	۵-۱ تقریب هارتری.....
۷	۶-۱ تقریب هارتری - فوک - اسلیتر.....
۷	۷-۱ نظریه‌ی توماس - فرمی.....
۸	۸-۱ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT).....
۹	۱-۸-۱ قضایای هوهنبرگ - کوهن.....
۱۰	۲-۸-۱ رهیافت کوهن - شم.....
۱۲	۳-۸-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA).....
۱۴	۴-۸-۱ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....
۱۵	۵-۸-۱ حل معادلات کوهن - شم با در نظر گرفتن امواج تخت (PW).....

فصل دوم: بررسی روابط اپتیکی

۱۹	۱-۲ مقدمه.....
۲۰	۲-۲ تابع دی‌الکتریک $\epsilon(q, \omega)$ .....
۲۲	۳-۲ بازتابش اپتیکی.....
۲۳	۴-۲ روابط کرامرز - کرونیگ.....
۲۶	۵-۲ قاعده‌ی جمع قدرت نوسانگر.....
۲۶	۶-۲ شدت انتقال بین نواری $J_{cv}(E)$ .....
۲۷	۷-۲ طیف اتلاف انرژی الکترون (EELS).....

فصل سوم: ساختارهای بلور  $MgSiO_3$

۳۱	۱-۳ مقدمه.....
۳۲	۲-۳ کانی چیست؟.....
۳۳	۳-۳ کاربرد کانی‌ها یا مواد خام معدنی.....

۳۳	۴-۳ اساس طبقه بندی کانی‌ها چیست؟
۳۴	۵-۳ اساس تقسیم بندی سیلیکات‌ها
۳۵	۱-۵-۳ طبقه بندی سیلیکات‌ها بر اساس انواع اتصال‌ها
۳۶	۱-۱-۵-۳ پیروکسن‌ها
۳۷	۶-۳ ساختار پروسکایت
۳۸	۱-۶-۳ ساختار پروسکایت انستاتیت
۳۹	۲-۶-۳ محلّ پیدایش بلور انستاتیت و اهمّیت آن
۴۰	۷-۳ ساختار Post-Perovskite(PPv)
۴۰	۱-۷-۳ خواصّ فیزیکی فاز Post-Perovskite(PPv)
۴۲	۲-۷-۳ لایه‌ی D" و مرز CMB
۴۳	۸-۳ برخی از کاربردهای بلور $MgSiO_3$

### فصل چهارم: خواص الکترونیکی بلور $MgSiO_3$

۴۶	۱-۴ مقدمه
۴۷	۲-۴ تعیین داده‌های ساختاری برای محاسبات اولیه
۴۷	۱-۲-۴ شعاع کره‌های مافین-تین
۴۸	۲-۲-۴ انتخاب نوع تقریب
۴۸	۳-۲-۴ تعداد نقاط k در اولین منطقه بریلوئن
۴۹	۳-۴ بررسی و محاسبه‌ی پارامترهای شبکه
۵۲	۴-۴ ساختار نوارهای انرژی
۵۵	۵-۴ چگالی حالت‌های کلی و جزئی
۵۸	۶-۴ چگالی ابر الکترونی
۵۸	۱-۶-۴ چگالی ابر الکترونی تقارن بلوری Pbc
۶۰	۱-۶-۴ چگالی ابر الکترونی تقارن بلوری Pnma
۶۵	۳-۶-۴ چگالی ابر الکترونی تقارن بلوری Cmcm

### فصل پنجم: خواص اپتیکی بلور $MgSiO_3$

۷۰	۱-۵ مقدمه
۷۰	۲-۵ تانسور دی‌الکتریک
۷۰	۱-۲-۵ قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک
۷۲	۲-۲-۵ قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک

۷۶.....	۳-۲-۵ تابع اتلاف انرژی.....
۷۷.....	۴-۲-۵ هدایت اپتیکی.....
۸۱.....	۳-۵ ضریب شکست و ضریب خاموشی.....
۸۵.....	جمع بندی.....
۸۷.....	مراجع.....
۸۹.....	پیوست.....
۹۶.....	مقالات.....

## چکیده

در این پژوهش خواص الکترونیکی شامل: ساختار نواری، گاف انرژی، چگالی حالت‌ها و چگالی ابر الکترونی، و نیز خواص اپتیکی از جمله: ضریب شکست، ضریب خاموشی، هدایت اپتیکی و تانسور دی‌الکتریک فازهای مختلف بلور  $MgSiO_3$  با تقارن‌های  $Pnma$ ،  $Pbca$  و  $Cmcm$  محاسبه شده است. محاسبات با تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) در چهار چوب نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) انجام شده است.

به طور کلی محاسبات کار حاضر نشان می‌دهد، با افزایش فشار در فاز پروسکایت اندازه‌ی گاف انرژی زیاد می‌شود، ولی با انتقال به فاز Post-Perovskite (PPV) این مقدار کاهش می‌یابد. برای تقارن بلوری  $Pbca$  و  $Pnma$  این ترکیب به ترتیب گاف انرژی مستقیمی در حدود  $4/4 eV$  و  $11/1 eV$  در راستای  $\Gamma$  و برای تقارن بلوری  $Cmcm$  گاف انرژی غیرمستقیمی در جهت  $\Gamma$  به  $Z$ ، با مقداری حدود  $E_g=9/1 eV$  به دست آمد.

محاسبات نشان می‌دهند که نوسانات پلاسمونی در انرژی‌های بالا، برای تقارن بلوری  $Pbca$  در سه جهت  $x$  و  $y$  و  $z$  به ترتیب در انرژی‌های  $25/48 eV$ ،  $25/59 eV$  و  $25/04 eV$  رخ می‌دهد و هدایت اپتیکی در این جهت‌ها به ترتیب از  $2/67 eV$ ،  $2/57 eV$  و  $2/27 eV$  شروع می‌شود، درحالی‌که نوسانات پلاسمونی در تقارن بلوری  $Pnma$  در جهت  $x$  در انرژی  $27/27 eV$ ، در جهت  $y$  در  $27/3 eV$  و در جهت  $z$  در  $26/81 eV$  رخ می‌دهد. گاف اپتیکی این تقارن در سه جهت فوق به ترتیب دارای مقدار  $9/37 eV$ ،  $9/31 eV$  و  $9/4 eV$  است. در تقارن بلوری  $Cmcm$  نوسانات پلاسمونی در جهت  $x$  در  $26/29 eV$ ، در جهت  $y$  در  $26/32 eV$  و در جهت  $z$  در  $26/02 eV$  اتفاق می‌افتد، گاف اپتیکی در این ترکیب به ترتیب دارای مقادیر  $8/72 eV$ ،  $9/07 eV$  و  $8/93 eV$  می‌باشد.

## فصل اوّل

آشنایی با نظریه‌ی تابعی چگالی

و

نظریه‌های بس ذره‌ای

## ۱-۱ مقدمه

به مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یون‌ها که به صورت‌های مختلف مانند اتم و بلور کنار یکدیگر جمع شده‌اند، سیستم بس‌ذره‌ای گفته می‌شود. خواص مختلف این سیستم‌ها را با روش‌های کوانتومی و کلاسیکی می‌توان بررسی کرد. برای سیستم‌های شامل چند ذره، تنها سیستم‌های دو ذره‌ای دارای حل دقیق هستند و برای سیستم‌های دارای ذرات بیشتر باید از مدل‌ها و تقریب‌ها استفاده کرد. روش‌های مختلف و متنوع بسیاری برای بررسی سیستم‌های بس-ذره‌ای توسعه پیدا کرده است، که در هر یک با توجه به مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب‌ها و مدل‌های نظری مختلفی استفاده می‌شود.

خوشبختانه علی‌رغم تقریبی بودن روش‌های بس‌ذره‌ای، این روش‌ها موفقیت عملی فوق‌العاده‌ای را از خود نشان داده‌اند. البته همه‌ی روش‌های تقریبی گستره‌ی اعتباری خاصی را شامل می‌شوند و هنوز روشی پیدا نشده است که بتواند همه‌ی حیطه‌های نظری و تجربی را پوشش دهد. بنابراین در مواردی که پیچیدگی‌های ناشی از آثار برهمکنش الکترون‌ها در رفتار نهایی سیستم مؤثرند، باید در حد امکان و با روش‌های تقریبی مختلف، حداکثر آثار بس‌ذره‌ای را در محاسبات دخالت داد. در بین روش‌های مختلفی که از مقوله‌ی علم بس‌ذره‌ای هستند، یکی از متداول‌ترین روش‌ها، نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)<sup>۱</sup> است، که به صورت گسترده برای محاسبات عددی خواص ساختار نواری انرژی الکترونی جامدات از آن استفاده می‌شود. البته این نظریه برای محاسبه‌ی ساختار اتم‌ها، مولکول‌ها و مجموعه‌های اتمی نیز به کار گرفته می‌شود.

---

۱. Density Functional Theory

در این فصل ابتدا به بررسی کوانتومی یک سیستم بس‌ذره‌ای و کاربرد نظریه‌ی تابعی چگالی در ساده‌سازی این سیستم می‌پردازیم و در ادامه با معرفی رهیافت کوهن-شم<sup>۱</sup> هامیلتونی تک‌ذره‌ی مربوطه را استخراج می‌کنیم.

## ۲-۱ مطالعه‌ی کوانتومی بلور

بلورها، سیستم‌های بس‌ذره‌ای شامل تعداد بسیار زیادی الکترون‌ها و یون‌های مختلفی هستند. اگر  $N$  یون داشته باشیم، در این صورت هامیلتونی بس‌ذره‌ای این سیستم به صورت زیر است:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{Ne} \frac{\nabla_{\vec{r}_I}^2}{M_I} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1-1)$$

که در آن  $m_i$  و  $M_I$  به ترتیب جرم الکترون و یون  $i$ ام هستند که در فاصله‌ی  $\vec{r}_i$  و  $\vec{R}_I$  از مبدأ واقع شده‌اند. جملات عملگر هامیلتونی به ترتیب توصیف‌کننده‌ی انرژی جنبشی مربوط به الکترون‌ها، انرژی جنبشی یون‌ها، برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها-یون‌ها، الکترون‌ها-الکترون‌ها و هر یون با یون دیگر می‌باشد.

در حالت کلی هامیلتونی کل را می‌توان به صورت مجموعی از هامیلتونی اجزاء توصیف‌کننده‌ی سیستم نوشت:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Ke}^e + \hat{H}_{Ke}^I + \hat{H}^{e-I} + \hat{H}^{e-e} + \hat{H}^{I-I} \quad (2-1)$$

معادله‌ی شرودینگر کل بلور عبارت است از:

$$\hat{H} \psi (\{r_i\}, \{R_I\}) = E \psi (\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (3-1)$$

حل چنین معادله‌ای به صورت دقیق غیر ممکن است لذا برای حل آن باید به تقریب‌های مختلفی متوسل شد.

## ۳-۱ تقریب بورن - این هایمر (آدیاباتیک)<sup>۲</sup>

این تقریب مقدمه‌ای برای تمام تقریب‌ها و روش‌هایی است که برای ساده‌سازی معادله شرودینگر فوق استفاده می‌شود و حجم محاسبات را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. در این تقریب چون یون‌ها تقریباً دو هزار بار

۱. Kohn-Sham scheme

۲. Born-Oppenheimer (adiabatic) Approximation



سنگین تر از الکترون‌ها هستند، تحرک‌پذیری آن‌ها بسیار کمتر از الکترون‌ها است. بنابراین می‌توان حرکت الکترون‌ها و یون‌ها را جداگانه بررسی کرد [۱]. این جداسازی معادله‌ی شرودینگر بر مبنای دو فرض زیر می‌باشد:

۱. در هنگام بررسی حرکت الکترون‌ها، یون‌ها در مکان تعادلی خود ساکن در نظر گرفته می‌شوند، لذا

الکترون‌ها در اثر پتانسیل ناشی از یون‌ها و الکترون‌های دیگر حرکت می‌کنند.

۲. به دلیل تفاوت زیاد سرعت الکترون‌ها با یون‌ها، هنگام حرکت، یون‌ها می‌توانند خود را سریعاً به

حالت پایدار برسانند.

با در نظر گرفتن این دو فرض تابع کل سیستم بس‌ذره‌ای به صورت زیر در می‌آید و معادله‌ی شرودینگر نیز

جداسازی می‌شود:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \phi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \phi_I(\vec{R}_I) \quad (4-1)$$

فضای الکترونی که تابع مکان الکترون‌ها و یون‌ها است مربوط می‌شود و  $\phi_I(\vec{R}_I)$  مربوط به

فضای یون‌هاست. با استفاده از این تقریب، معادله‌ی شرودینگر الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-I} \quad , \quad \hat{H}_{el} \phi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E_{el} \phi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (5-1)$$

بنابراین مسأله‌ی سیستم بس‌ذره‌ای تبدیل به حل هامیلتونی یک سیستم بس‌الکترونی می‌شود. با ادامه‌ی این

محاسبات معادله‌ی شرودینگر به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\hat{H}_I = \hat{T}_I + \hat{V}_{I-I} + \hat{E}_{el} \quad , \quad \hat{H}_I \phi_I(\vec{R}_I) = E_I \phi_I(\vec{R}_I) \quad (6-1)$$

در طی این محاسبات ابتدا معادله شرودینگر مربوط به الکترون‌ها حل می‌شود و ویژه مقادیر آن‌ها که وابسته به

مکان یون‌ها است، استخراج می‌شود. سپس این انرژی به هامیلتونی یون‌ها افزوده می‌شود که با توجه به سنگینی یون-

ها، با تقریب خوبی این هامیلتونی به صورت کلاسیکی حل خواهد شد.

هر چند استفاده از تقریب آدیاباتیک، هامیلتونی بس‌ذره‌ای را به هامیلتونی بس‌الکترونی کاهش می‌دهد، اما حل

بخش الکترونی سیستم‌های بس‌ذره‌ای همچنان بسیار مشکل است. با کمی دقت مشاهده می‌شود که پیچیدگی این

هامیلتونی در اثر جمله‌ی مربوط به برهم‌کنش الکترون‌ها با هم است که در صورت حذف آن، H به صورت جمع

هامیلتونی‌های تک‌الکترونی به دست می‌آید:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (7-1)$$

در این تقریب هارتری تابع موج سیستم را به صورت حاصل ضرب توابع موج تک‌ذره در نظر می‌گیرند. برای بررسی خواص حالت پایه‌ی سیستم، انرژی را نسبت به توابع موج تک‌ذره وردش داده و سپس با اعمال قید بهنجار بودن توابع موج تک‌ذره به دسته معادلات تک‌ذره تبدیل می‌شوند. در این روش تابع موج سیستم متغیر اساسی است [۲].

در این جا برای درک بیشتر مسئله‌ی بس‌ذره‌ای به رهیافت‌های متفاوتی که در طول سالیان گذشته برای حل این مسئله ارائه شده، اشاره می‌کنیم و دلیل استفاده از رهیافت نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، برای رفتار با سیستم بس‌ذره‌ای بلور، بیان می‌شود.

#### ۱-۴ تقریب الکترون مستقل<sup>۱</sup>

یکی از روش‌های مهم برای حل مشکلات ناشی از حضور جمله‌ی ناشی از همبستگی در هامیلتونی بس‌الکترونی، جایگزینی آن با جمله‌هایی از نوع برهم‌کنش الکترون با پتانسیل خارجی است. در این روش فرض می‌شود هر الکترون با پتانسیل مؤثر ناشی از بقیه‌ی الکترون‌ها برهم‌کنش می‌کند. اولین مدل در چارچوب روش پتانسیل مؤثر را، هارتری<sup>۲</sup> در سال ۱۹۲۸ ارائه کرد که در آن، برهم‌کنش الکترون-الکترون را با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک، که پتانسیل هارتری ( $V_H$ ) نامیده می‌شود، جایگزین نمود:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \sum_i V_H(r_i) \quad , \quad V_H(r_i) = \int dr' \frac{e^2 \rho(r')}{|r - r'|} \quad (8-1)$$

$\rho(r')$  چگالی الکترونی و  $V_{ext}(r_i)$  پتانسیل خارجی سیستم است. هامیلتونی به دست آمده جداپذیر است و به بخش‌های تک‌الکترونی تفکیک می‌شود. به همین دلیل به این تقریب، تقریب الکترون مستقل (و یا الکترون غیر برهم‌کنشی) گفته می‌شود که به دلیل حذف برهم‌کنش الکترون-الکترون در سیستم بس‌الکترونی است. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهم‌کنش الکترون-الکترون قادر به تولید تابع موج حقیقی سیستم نیست، اما با قبول این

۱. Independent electron approximation

۲. Hartri

فرض که پتانسیل هارتری قسمت بزرگی از پتانسیل برهمکنش الکترون- الکترون را شامل می‌شود، انتظار می‌رود که انرژی کل و چگالی الکترونی به دست آمده در تقریب هارتری فاصله‌ی کمی با مقدار حقیقی داشته باشد.

## ۱-۵ تقریب هارتری

در سیستم‌های بس‌ذره‌ای، الکترون‌ها مستقل از هم نیستند؛ به عبارت دیگر با یکدیگر برهمکنش دارند. بنابراین برای حل چنین سیستمی از معادله‌ی شرودینگر برای همه‌ی الکترون‌ها، دستگاهی شامل  $10^{23}$  معادله‌ی مختلف را باید هم‌زمان حل کرد، که مسلماً چنین محاسباتی پیچیده است. در تقریب هارتری تابع موج سیستم را به صورت حاصل- ضرب توابع موج تک‌ذره‌ای در نظر می‌گیرند. برای به‌دست آوردن خواص حالت پایه‌ی سیستم، انرژی را نسبت به توابع موج تک‌ذره وردش داده و سپس با اعمال قید بهنجار بودن، توابع موج تک‌ذره به دسته معادلات تک‌ذره تبدیل می‌شوند. در این روش تابع موج سیستم متغیر اساسی است.

ایرادی که به این تقریب می‌توانیم بگیریم این است که برای الکترون‌ها (که فرمیون‌اند)، اسپین در نظر گرفته نشده است و از برهم‌کنش الکترون- الکترون نیز چشم‌پوشی شده است و تنها پتانسیل مؤثری برای الکترون‌ها به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$U_{eff}(r) = e^2 \int \frac{dr' \rho(r')}{|r-r'|} \quad (9-1)$$

مهم‌ترین مشکل استفاده از این تقریب مربوط به تابع موج کل است. اولاً طبق اصل طرد پائولی بیش از دو الکترون نمی‌توانند در یک حالت اربیتال یکسان قرارگیرند. چنین زوجی باید دارای اسپین‌هایی در جهت مخالف باشند. ثانیاً، الکترون‌ها از نظر فیزیکی غیر قابل تمیز از هم‌اند و در نتیجه، تابع موج  $\psi(r_1, r_2, \dots)$  نسبت به تغییر هر دو مجموعه‌ی  $I_1$  و  $I_j$  باید پادمتقارن باشد. در حالی که تابع موج مطرح شده توسط هارتری متقارن است. به عبارت دیگر اصل طرد پائولی در نظریه‌ی هارتری صدق نمی‌کند. این نقص‌ها بعداً توسط فوک و اسلیتر اصلاح شد [۳].

## ۶-۱ تقریب هارتری-فوک-اسلیتر<sup>۱</sup>

این تقریب مشابه تقریب هارتری است، با این تفاوت که فرمیون بودن ذرات را وارد می‌کنند؛ در نتیجه تابع

موج سیستم به صورت دترمینان اسلیتر، تابعی از مکان الکترون‌ها  $r_i$  و اسپین آنها  $s_i$  در نظر گرفته می‌شود:

$$\psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_ns_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1s_1) & \psi_1(r_1s_2) & \dots & \psi_1(r_1s_n) \\ \psi_2(r_2s_1) & \psi_2(r_2s_2) & \dots & \psi_2(r_2s_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(r_ns_1) & \psi_n(r_ns_2) & \dots & \psi_n(r_ns_n) \end{vmatrix} \quad (10-1)$$

همچنین در معادله‌ی هارتری-فوک در ورودش علاوه بر اعمال قید بهنجار بودن توابع موج تک‌ذره در تقریب

هارتری، تعامد آن‌ها را نیز در نظر می‌گیرند.

علی‌رغم پیچیدگی محاسبات، روش هارتری-فوک به برخی نتایج غیرفیزیکی منجر می‌شود که باید با استفاده از

نظریه‌ی استتار<sup>۲</sup> این نارسائی‌ها را برطرف کرد. کوشش برای دستیابی به یک معادله‌ی تک‌ذره‌ای که آثار بس‌ذره‌ای را

به بهترین وجه شامل شود، در دیدگاه‌های مختلف ادامه پیدا کرد.

## ۷-۱ نظریه‌ی توماس-فرمی<sup>۳</sup>

این نظریه، مقدمه‌ای بر نظریه‌ی تابعی چگالی است؛ زیرا در این نظریه چگالی الکترون به عنوان متغیر اساسی

استفاده می‌شود. توماس در سال ۱۹۲۷ و فرمی در سال ۱۹۲۸ به مطالعه‌ی بررسی سیستم‌های بس‌الکترونی پرداختند و

چگالی را به جای تابع موج قرار دادند. استفاده از این جابجایی دو مزیت دارد:

۱. چگالی در آزمایشگاه تعیین می‌شود، در حالی که تابع موج قابل تعیین نیست.

۲. چگالی فقط تابع یک متغیر  $r$  است، در حالی که تابع موج تابع  $N$  متغیر  $r_1, r_2, \dots, r_N$  است.

و با در نظر گرفتن اسپین،  $r$  متغیر مکانی (مکان-اسپین) است.

۱. Hartree- Fock- Slater Approximation

۲. Screening Theory

۳. Tomas-Fermi Theory

## ۸-۱ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

یکی از نظریه‌های مهم و پایه برای سیستم‌های بس‌ذره‌ای نظریه‌ی تابعی چگالی است. این نظریه یک روش منحصر به فرد است؛ زیرا همبستگی الکترون را به حساب می‌آورد و حجم محاسباتی آن هم‌مرتبه با ساده‌ترین روش‌های رایج مانند هارتری-فوک است. نکته‌ی دیگر این است که مشتقات جزئی آن در سطح نظریه‌ی تابعی چگالی قابل به دست آمدن است. بنابراین نظریه‌ی تابعی چگالی می‌تواند نتایج دقیقی با همان زمان محاسبات روش‌های دیگر به دست آورد. از نظر فیزیکی انتظار می‌رود همبستگی الکترونی به چند طریق به چگالی الکترون بستگی داشته باشد؛ یعنی هر قدر الکترون‌ها به یکدیگر نزدیک‌تر باشند انرژی همبستگی افزایش می‌یابد [۴-۵].

امروزه روش‌های تابعی موج رایج متشکل از وردشی و یا اختلال را می‌توان جهت دستیابی به نتایج با دقت بالا برای سیستم‌های کوچک به کار برد، که این خود مزیتی برای توسعه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی است و برای سیستم‌های بزرگ‌تر نیز قابل استفاده می‌باشد. اما باید بدانیم نظریه‌ی تابعی چگالی فقط به عنوان روش دیگری برای حل معادله شرودینگر نمی‌باشد و همچنین روشی جهت پارامتری کردن نتایج تجربی نیست. نظریه‌ی تابعی چگالی روشی کاملاً متفاوت از هر یک از روش‌های مربوط به سیستم‌های دارای برهمکنش بوده که از طریق فرض مسئله‌ی ساده‌تر سیستم‌های بدون برهمکش و تعمیم آن به سیستم‌هایی با برهمکنش استوار می‌باشد.

این روش در شاخه‌های متنوعی از مسائل مختلف که مربوط به ساختار الکترونی حالت پایه بوده، استفاده می‌شود. در روش نظریه‌ی تابعی چگالی از بسط بس‌ذره‌ای اجتناب می‌شود. ولی در عوض انرژی حالت پایه را برحسب تابعی از چگالی الکترونی فرمول‌بندی می‌کنند. کار مربوط به DFT قابل مقایسه با هارتری-فوک است، ولی مزیت آن در نظر گرفتن همبستگی الکترونی است.

با اینکه نظریه‌ی تابعی چگالی از نظر آسانی محاسبات نسبت به روش‌هایی دیگر مزیت دارد، ولی عیب آن این است که نمی‌توان یک دسته از توابع را که نتایج صحیحی را پوشش می‌دهند، دسته‌بندی کرد. در حقیقت حتی فرم صحیح تابع نیز ناشناخته است [۴].

نظریه‌ی تابعی چگالی بر دو قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن استوار است.

## ۱-۸-۱ قضایای هوهنبرگ - کوهن

در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کوهن با بیان دو قضیه‌ی اساسی اثبات کردند که می‌توان چگالی الکترونی حالت پایه‌ی دستگاه بس الکترونی را به جای تابع موج به عنوان متغیر اساسی در نظر گرفت. این دو قضیه به شرح زیر می‌باشند:

۱. در یک سیستم بس الکترونی چگالی حالت پایه  $n(\vec{r})$  می‌تواند پتانسیل خارجی را با اختلاف یک ثابت جمع‌پذیر به صورت منحصر به فردی تعیین کند. بنابراین با به دست آوردن چگالی حالت پایه‌ی یک سیستم می‌توان تمام خواص آن را به صورت یکتا تعیین کرد. اگر چگالی حالت پایه ناتبه‌گن باشد، تابع موج حالت پایه نیز به طور منحصر به فردی تعیین می‌شود.

۲. تابع انرژی سیستم  $E[n(\vec{r})]$  از اصل وردشی نسبت به چگالی  $n(\vec{r})$  تبعیت می‌کند؛ به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول برحسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه‌ی مطلق آن، انرژی حالت پایه‌ی سیستم مربوطه است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند، چگالی حالت پایه‌ی سیستم است. این تابعی انرژی جهان شمول را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{int}[n(\vec{r})] + E_{I-I} \quad (11-1)$$

در این تابعی انرژی جملات اول، دوم و سوم به ترتیب سهم انرژی جنبشی، برهمکنش الکترون-میدان خارجی و برهمکنش الکترون-الکترون هستند. طبق اصل دوم نظریه‌ی تابعی چگالی برای حل هر سیستم دلخواه الکترونی کافی است پتانسیل خارجی آن را در رابطه‌ی فوق قرار داده و سپس تابعی انرژی را نسبت به چگالی کمینه کنیم تا انرژی و چگالی حالت پایه به دست آید؛ بنابر این برای توصیف سیستم‌های بس الکترونی، نظریه‌ی تابعی چگالی روش بسیار راحت‌تری را نسبت به حل هامیلتونی بس الکترونی ارائه می‌دهد [۶-۸]. در این نظریه چگالی حالت پایه به عنوان توصیف‌کننده‌ی تمام خواص سیستم معرفی می‌شود و سپس روش استخراج آن در اصل دوم ارائه می‌شود. اما با وجود این، مانع اصلی این نظریه، ناشناخته بودن تابعی‌های انرژی جنبشی و برهمکنش الکترون - الکترون در رابطه‌ی فوق است که در بخش بعد مهم‌ترین راهکار ارائه شده برای حل این مشکل ارائه می‌شود.

## ۱-۸-۲ رهیافت کوهن-شم

کوهن و شم در سال ۱۹۶۵ روشی هوشمندانه را برای کاربردی کردن نظریه‌ی تابعی چگالی ابداع کردند. آن‌ها با توجه به قضیه‌ی اوّل هوهنبرگ-کوهن که چگالی حالت پایه را توصیف کننده‌ی همه‌ی خواصّ سیستم معرفی می‌کند، یک سیستم کمکی برای حلّ مسأله‌ی بس‌الکترونی در نظر گرفتند تا چگالی حالت پایه با چگالی مسأله‌ی اصلی یکی باشد، اما تابع موج آن متشکل از ذرات مستقل (غیربرهمکنشی) بوده و به مراتب از تابع موج سیستم اصلی که متشکل از الکترون‌های همبسته است، ساده‌تر است. با توجه به یکسان بودن چگالی‌های حالت پایه، با حلّ سیستم کمکی چگالی حالت پایه‌ی سیستم اصلی به دست می‌آید و متعاقب آن طبق نظریه‌ی تابعی چگالی تمامی خواصّ سیستم قابل استخراج است. مزیت اصلی سیستم کمکی این است که جرم ذرات تشکیل‌دهنده‌ی آن هم‌جرم الکترون هستند. اما از طریق یک پتانسیل مؤثر باهم، برهمکنش می‌کنند. برای سیستم متشکل از  $(N = N^\uparrow + N^\downarrow)$  الکترون مستقل، با اسپین بالا و پایین حالت پایه دارای یک الکترون در هر  $N^\sigma$  اوربیتال  $\phi_i^\sigma(r)$  می‌باشد. بنابراین هامیلتونی کوهن-شم به بخش‌های تک‌الکترونی جداپذیر بوده و ویژه‌حالت‌های الکترون‌های مستقل  $(\phi_i^\sigma(r))$  توصیف‌کننده‌ی سیستم خواهد بود. اگر سهم انرژی برهمکنش الکترون‌ها از طریق پتانسیل مؤثر را انرژی مؤثر  $E_{eff}$  بنامیم، انرژی کلّ سیستم برهمکنشی کوهن-شم به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{eff} + E_{I-I} \quad (12-1)$$

$T_{ks}$  سهم انرژی جنبشی ذرات غیر برهمکنشی سیستم کمکی و  $E_{ext}$  سهم انرژی برهمکنش این ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$T_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \phi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \phi_i^{\sigma} \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \phi_i^{\sigma}|^2 \quad (13-1)$$

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(r) n(r), \quad n(r) = \sum_{\sigma} n(r, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\nabla \phi_i^{\sigma}|^2$$

در نظریه‌ی هارتری مشاهده شد که پتانسیل مؤثر بین الکترون‌ها با پتانسیل هارتری تخمین زده می‌شود. بنابراین انتظار بر این است که سهم عمده‌ی  $E_{eff}$  در سیستم کوهن-شم از انرژی پتانسیل هارتری تشکیل شود. به همین دلیل

مرسوم است که انرژی مؤثر را به صورت مجموع انرژی پتانسیل هارتری ( $E_H$ ) و یک جمله تصحیحی کوچک بنویسند:

$$E_{eff} = E_H + E_{xc} \quad (14-1)$$

این جمله تصحیحی جمله انرژی تبادل-همبستگی<sup>۹</sup> نام دارد و توصیف‌کننده‌ی وجوه کوانتومی برهمکنش الکترون-الکترون است که در پتانسیل کلاسیک هارتری لحاظ نشده است. با توجه به توضیحات داده شده، انرژی کل سیستم کوهن-شم (۱-۸) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \phi_i^\sigma|^2 + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + \frac{1}{2} e^2 \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{I-I} + E_{xc}[n] \quad (15-1)$$

با مقایسه‌ی انرژی کل سیستم کمکی و تابعی انرژی سیستم اصلی (رابطه‌ی (۱-۷)) انرژی تبادل-همبستگی محاسبه می‌شود:

$$\begin{aligned} T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc} &= T + E_{ext} + E_{int} \\ \Rightarrow E_{xc} &= (T - T_{ks}) + (E_{int} - E_H) \end{aligned} \quad (16-1)$$

انرژی تبادل-همبستگی سهم کوچکی از انرژی کل است که شکل دقیق آن نامشخص است و روش‌های متنوعی برای تخمین‌زدن آن توسعه پیدا کرده است. برای به دست آوردن هامیلتونی کوهن-شم، با توجه به اصل وردشی ریلی-ریتز در مکانیک کوانتومی، با در نظر گرفتن تعامد ویژه توابع و با قید ثابت بودن تعداد ذرات، از تابعی انرژی کوهن-شم وردش می‌گیریم:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^\sigma} (E_{ks} - \varepsilon \int n(r, \sigma) d^3r) = 0 \quad (17-1)$$

با توجه به رابطه‌ی (۱۵-۱) داریم:

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta \phi_i^\sigma} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^\sigma} \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{k,\sigma} \langle \phi_k^\sigma | \nabla^2 | \phi_k^\sigma \rangle \right) \quad (18-1)$$

---

۱. Exchange Correlation Potential



اما چون بقیه جمله‌ها تابعی چگالی الکترونی هستند برای وردش گیری از آن‌ها از قانون مشتق گیری جزئی استفاده

می‌کنیم:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta n}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left( \sum_{k,\sigma} \varphi_k^{\sigma*} \varphi_k^{\sigma} \right) \frac{\delta}{\delta n} = \varphi_i^{\sigma} \frac{\delta}{\delta n} \quad (18-1)$$

بنابراین برای انرژی هارتزی و پتانسیل خارجی داریم:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} (E_{ext} + E_H + E_{xc}) &= \varphi_i^{\sigma} \frac{\delta}{\delta n} (E_{ext} + E_H + E_{xc}) \\ &= \varphi_i^{\sigma} \left( V_{ext} + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right) = \varphi_i^{\sigma} (V_{ext} + V_H + V_{xc}) \end{aligned} \quad (19-1)$$

با جایگزینی نتایج به دست آمده (روابط (17-1) و (19-1)) در رابطه‌ی (16-1)، دسته‌معادلات کوهن-شم به

صورت زیر به دست می‌آید:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right) \varphi_i^{\sigma} = \varepsilon_i \varphi_i^{\sigma} \quad (20-1)$$

و پس از آن هامیلتونی کوهن-شم به صورت زیر به دست می‌آید:

$$H_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (21-1)$$

تنها جمله‌ی ناشناخته هامیلتونی کوهن-شم، پتانسیل تبدالی-همبستگی است که رابطه‌ی دقیقی برای آن وجود

ندارد و به همین دلیل روش‌های مختلفی برای تقریب‌زدن آن توسعه یافته است.

### ۳-۸-۱ تقریب چگالی موضعی<sup>۱</sup> (LDA)

<sup>۱</sup>.Local Density Approximation

در تقریب چگالی موضعی که تقریب نسبتاً ساده، ولی کارآمدی است، از روابط مربوط به گاز الکترونی همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود [۹ و ۶]. استفاده از این تقریب زمانی مجاز است که تغییرات چگالی نسبت به مکان کم باشد<sup>۱۱</sup>. در این تقریب می‌توان نوشت:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(n(r)) dr \quad (22-1)$$

$\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}$  چگالی انرژی تبدلی همبستگی گاز الکترون همگن است که به صورت موضعی تنها وابسته به  $n(r, \sigma)$  می‌باشد<sup>۱۲</sup>. معمولاً این انرژی را به صورت جمع دو جمله‌ی انرژی تبدلی و انرژی همبستگی می‌نویسند:

$$\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}} = \mathcal{E}_x^{\text{hom}} + \mathcal{E}_c^{\text{hom}} \quad (23-1)$$

بخش تبدلی از انرژی تبدلی-همبستگی با حل دقیق گاز الکترون همگن در چارچوب نظریه هارتزی-فوک فرمول بندی می‌شود که رابطه‌ی دقیق آن به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\mathcal{E}_x^{\text{hom}}(n) = -\frac{3}{4} \left[ \frac{6}{\pi} n(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (24-1)$$

و بخش همبستگی آن با روش محاسباتی مونت کارلوی کوانتومی که روشی دقیق برای سیستم‌های بس‌ذره‌ای است، استخراج می‌شود. همچنین برای سیستم‌های مغناطیسی می‌توان از حالت کلی این تقریب<sup>۱۳</sup>، تقریب LSDA<sup>۱۴</sup> استفاده کرد که برای این تقریب به طور مشابه داریم:

$$E_{xc}^{LSDA} [n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d^3 r . n(r) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}} [n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)] = \int d^3 r . n(r) \left[ \mathcal{E}_x^{\text{hom}} [n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)] + \mathcal{E}_c^{\text{hom}} [n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)] \right] \quad (25-1)$$

که در آن  $n = n^{\uparrow} + n^{\downarrow}$  (مجموع ذرات با اسپین بالا و پایین) می‌باشد. در این جا محور قطبش اسپینی در تمام نقاط فضا در یک راستا در نظر گرفته شده است. البته حالت کلی آن را نیز می‌توان در نظر گرفت. منطق تقریب موضعی در جامدات بر این اساس است که تأثیر جملات همبستگی و تبدلی کوتاه برد باشد. از تقریب چگالی موضعی می‌توان برای محاسبه‌ی خواص ساختاری از قبیل مدول حجمی، ثابت شبکه و عامل ساختار کمک

۱. اغلب جامدات را می‌توان در حد گاز الکترونی همگن در نظر گرفت. در این حد تأثیر جملات تبدلی و همبستگی به صورت موضعی می‌باشد.

۲. عایق قطبیده حالتی است که در آن  $\mathcal{E}_{xc}(r)$  تنها وابسته به چگالی موضعی نمی‌باشد و علاوه بر چگالی به قطبش همسایگی نقطه  $\Gamma$  بستگی دارد.

۳. در واقع تقریب تقریب LDA تعمیمی از تقریب LSDA در حالت  $n^{\uparrow} = n^{\downarrow} = n/2$  می‌باشد.

گرفت [۱۰]. همچنین انتظار می‌رود که این تقریب برای جامدات نزدیک به گاز همگن (مانند فلزات با الکترون تقریباً آزاد<sup>۱</sup>) مناسب و برای حالت‌های غیر همگن (مانند حالت‌های مشابه اتم که چگالی تا خارج از اتم به صورت پیوسته به سمت صفر می‌رود) نامناسب باشد. البته تقریب LSDA در بسیاری از حالت‌های غیر همگن نیز تقریب مناسبی است. این که این تقریب برای سیستمی برقرار باشد یا خیر، بستگی به این نکته دارد که جواب‌های به دست آمده تا چه حدی با تجربه در توافق‌اند.

### ۱-۸-۲ تقریب شیب تعمیم یافته<sup>۱۶</sup> (GGA)

تقریب کاربردی دیگری که روش تعمیم یافته و بهبود یافته‌ی LDA محسوب می‌شود، تقریب گرادبان تعمیم یافته GGA نام دارد. این رهیافت که پیچیده‌تر از روش LDA است، بیش‌ترین کاربرد را در نظریه‌ی تابعی چگالی دارد. تقریب شیب تعمیم یافته در سال ۱۹۹۲ توسط پردوو<sup>۱۷</sup> [۱۱] ارائه و در سال ۱۹۹۶ توسط انزرفه بورک<sup>۱۸</sup> و با پارامترهای مختلف فرمولبندی شد [۱۲]. در این تقریب علاوه بر در نظر گرفتن چگالی الکترونی موضعی گرادبان چگالی نیز در نظر گرفته می‌شود. در واقع تغییرات چگالی در سلول‌های مجاور نیز در نظر گرفته می‌شود:

$$E_{xc}^{GGA} [n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int dr \cdot n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, \vec{\nabla} n^{\uparrow}, \vec{\nabla} n^{\downarrow}] \quad (26-1)$$

$$\equiv \int d^3r \cdot n(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|)$$

که تابع  $F_{xc}$  یک تابع بدون بعد است که می‌توان نوشت:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_{xc}(s) = F_x(s) + F_c(s) \quad , \quad s = \frac{|\vec{\nabla} n|}{2k_f n} \quad (27-1)$$

که در آن  $k_f$  اندازه‌ی بردار موج فرمی است که رابطه‌ی آن با چگالی الکترون‌ها به صورت زیر است:

$$k_f = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (28-1)$$

۱. Nearly-free-electron model

۲. Generalized Gradient approximation

۳. Perdow

۴. E. Bork

به دست آوردن سهم همبستگی به صورت یک تابعی مشکل تر از به دست آوردن سهم انرژی تبادلی است، ولی سهم آن در انرژی کل به مراتب کمتر است سهم انرژی تبادلی است. تقریبی از سهم همبستگی توسط ماو بروکنر<sup>۱۹</sup> ارائه شده است:

$$F_c = \varepsilon_x^{LDA} (1 - 0.219051 \cdot S^2 + \dots) \quad (29-1)$$

برای مقادیر بزرگ گرادیان چگالی میزان انرژی همبستگی کاهش می یابد و به ازای  $S \rightarrow \infty$  صفر می شود. این کاهش به این صورت قابل فهم است که گرادیان های بزرگ مربوط به پتانسیل های محصور کننده ی قوی است که فاصله ی بین ترازها را افزایش می دهد و در نتیجه تأثیر برهمکنش ها را کاهش می دهد.

### ۱-۸-۵ حل معادلات کوهن-شم با در نظر گرفتن امواج تخت<sup>۲۰</sup> (PW)

همان طور که در بخش قبل محاسبه شد، معادلات تک ذره ای کوهن-شم به صورت زیر می باشد:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right) \varphi_i^\sigma = \varepsilon_i \varphi_i^\sigma \quad (30-1)$$

و چگالی الکترونی از این رابطه به دست می آید:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\varphi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (30-1)$$

با توجه به این که جملات هامیلتونی به چگالی الکترونی و همچنین چگالی الکترونی به تابع موج بستگی دارند، بنابراین باید معادله ی فوق را به صورت خودسازگار حل نمود [۱۳-۱۴]. برای حل این معادلات ابتدا توابع موج تک الکترونی بر حسب یک دسته توابع پایه ی کامل بسط داده می شود. اگر  $\varphi_i$  تابع موج یک الکترون باشد می توان نوشت:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_m^{\infty} C_i^m \psi_m(\vec{r}) \quad (31-1)$$

۱. Ma and Brueckner

۲. Plane Wave