



۹۲۱۵۰۱۸۶

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد نظری

عنوان :

بررسی ویژگی های فیزیکی گالیم فسفید با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی اختلالی

استاد راهنما:

دکتر حمداله صالحی

استاد مشاور:

دکتر پیمان امیری

نگارنده :

شیوا مخاوات

بهمن ۱۳۹۲

به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان و به

پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند این

مجموعه را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادر مهربان و خواهر عزیزم

سپاس خدایی را که توانایی تحصیل علم و معرفت را به انسان ارزانی داشت.

از خانواده‌ی عزیزم که با حمایت‌ها و دعای خیرشان همواره حامی من بوده‌اند،

سپاسگزارم.

با تشکر از جناب آقای دکتر حمداله صالحی که همواره از تجربیات

ارزشمندشان استفاده کردم و جناب آقای دکتر پیمان امیری که مرا با دنیای

فیزیک محاسباتی آشنا کردند.

وظیفه‌ی خود می‌دانم که مراتب قدردانی و سپاس خود را از خانم زینب ایزدی و

آقای محمد معدلی که در مسیر پیشرفت این پروژه از راهنمایی‌هایشان استفاده

نمودم، اظهار کنم.

چکیده

نام خانوادگی: مخاوات	نام: شیوا	شماره دانشجویی: ۹۰۱۵۰۰۲
عنوان پایان نامه: بررسی ویژگی‌های فیزیکی گالیم فسفید، با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی اختلالی		
استاد راهنما: دکتر حمداله صالحی		
استاد مشاور: دکتر پیمان امیری		
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: فیزیک	گرایش: جامد نظری
دانشگاه: شهید چمران اهواز	دانشکده: علوم	گروه: فیزیک
تاریخ فارغ التحصیلی: ۹۲/۱۱/۲۷		تعداد صفحه: ۱۰۱
کلید واژه ها: گالیم فسفید، نظریه‌ی تابعی چگالی، خواص الکترونی، خواص اپتیکی، مدهای فونونی، ظرفیت گرمایی		
<p>در این تحقیق ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، فونونی و ترمودینامیکی ترکیب GaP در فازهای مختلف بررسی شده است. محاسبات با استفاده از روش شبه‌پتانسیل، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی PWscf انجام شده است. شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده با شرایط بارپایسته ساخته شده‌اند و تابعی تبادلی - همبستگی آن‌ها از نوع LDA و GGA می‌باشد. نتایج حاصل از تراکم‌پذیری نشان می‌دهد که با افزایش فشار از فاز بلندروی به Cmcmm مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه ماده سخت‌تر می‌شود. بررسی منحنی‌های - انرژی حجم نشان‌دهنده‌ی شبه‌پایدار بودن فاز سینابار در ترکیب GaP است. مطالعه‌ی ساختار نواری بیان‌گر این است که این ترکیب در فاز بلندروی و سینابار نیم‌رسانا و در فاز Cmcmm فلز است. نتایج به دست آمده از خواص اپتیکی دو فاز بلندروی و سینابار حاکی از انطباق ساختار نواری با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک و همچنین برابری تقریبی گاف نواری با گاف اپتیکی است. ضرائب شکست به دست آمده از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در فاز بلندروی ۳/۳۰۶ و در فاز سینابار به ترتیب در دو راستای XX و ZZ، ۴/۲۳۵ و ۳/۸۰۸ می‌باشند. از مطالعه‌ی خواص ترمودینامیکی دو فاز بلندروی و سینابار درمی‌یابیم که در هر دو فاز افت ظرفیت گرمایی در دماهای پایین، به صورت T^3 است. در دماهای بالا نیز ظرفیت گرمایی به $3Nk_B$ (قانون دولن - پتی) نزدیک می‌شود.</p>		

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : نظریه‌ی تابعی چگالی و معرفی کد محاسباتی
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ مطالعه‌ی کوانتومی بلور
۴	۱-۲-۱ تقریب بورن-اپن‌هایمر
۵	۳-۱ رهیافت تابع موجی
۵	۱-۳-۱ تقریب هارتری
۶	۲-۳-۱ تقریب هارتری - فوک - اسلیتر
۷	۴-۱ رهیافت تابعی چگالی
۷	۱-۴-۱ نظریه‌ی توماس-فرمی -دیراک
۸	۲-۴-۱ قضایای هوهنبرگ -کوهن
۹	۳-۴-۱ معادلات کوهن -شم
۱۱	۵-۱ تقریب‌هایی جهت محاسبه‌ی پتانسیل تبادلی - همبستگی
۱۱	۱-۵-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۱۲	۱-۵-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۱۳	۶-۱ روش‌های حل معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم
۱۴	۱-۶-۱ امواج تخت (PW)
۱۴	۲-۶-۱ روش امواج تخت متعامد (OPW)
۱۵	۳-۶-۱ روش تنگ بست (TB)
۱۵	۴-۶-۱ پایه‌های دوگانه

۱۶ ۱-۶-۵ روش شبه پتانسیل
۱۹ ۱-۷-۷ معرفی کد محاسباتی
۲۰ ۱-۷-۱ برنامه‌های اجرایی کوانتوم اسپرسو
۲۱ ۱-۷-۲ شبیه‌سازی در کوانتوم اسپرسو
۲۳ فصل دوم: بررسی ویژگی‌های ساختاری ترکیب گالیم فسفید در فازهای مختلف
۲۴ ۲-۱-۱ مقدمه
۲۴ ۲-۲-۲ بررسی ویژگی‌های ساختاری ترکیب گالیم فسفید
۲۴ ۱-۲-۲-۱ فاز ساختاری ترکیب گالیم فسفید در شرایط معمولی
۲۷ ۲-۲-۲-۲ فازهای فشار بالا
۳۲ ۲-۳-۳ کاربردهای ترکیب گالیم فسفید
 فصل سوم: محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، فونونی و ترمودینامیکی ترکیب گالیم-فسفید
۳۳ ۳-۱-۱ مقدمه
۳۴ ۳-۲-۲ روش انجام محاسبات
۳۶ ۳-۲-۱ بهینه‌سازی مقدار انرژی قطع تابع موج
۳۷ ۳-۲-۲ بهینه‌سازی تعداد نقاط k
۳۹ ۳-۳-۳ خواص ساختاری
۳۹ ۳-۳-۱ بهینه‌سازی ثابت‌های شبکه
۴۰ ۳-۳-۲ مدول حجمی
۴۳ ۳-۳-۳ منحنی‌های انرژی -حجم و پیش‌بینی فشار گذار
۴۵ ۴-۳-۴ خواص الکترونی

۴۷ چگالی حالت‌ها ۱-۴-۳
۵۴ ساختار نواری ۲-۴-۳
۶۱ چگالی ابر الکترونی ۳-۴-۳
۶۲ بررسی ویژگی‌های اپتیکی ترکیب گالیم فسفید در دو فاز بلندروی و سینابار ۵-۳
۶۲ بررسی تابع دی‌الکتریک ۳-۵-۱
۶۷ تابع اتلاف انرژی (Eels) ۲-۵-۳
۶۹ خواص فونونی ۶-۳
۷۳ ارتعاش شبکه بلورهای سه بعدی با پایه چند اتمی ۱-۶-۳
۷۴ بررسی ویژگی‌های فونونی ترکیب گالیم فسفید ۳-۶-۲
۷۷ خواص گرمایی ۷-۳
۷۷ ظرفیت گرمایی شبکه ۱-۷-۳
۷۸ نظریه‌ی کلاسیکی (قانون دولن - پتی) ۲-۷-۳
۷۹ نظریه‌ی انیشتین برای گرمای ویژه ۳-۷-۳
۸۰ نظریه‌ی دبای برای گرمای ویژه ۴-۷-۳
۸۱ خواص گرمایی ترکیب گالیم فسفید ۳-۷-۵
۸۳ نتیجه‌گیری
۸۴ پیشنهاداتی جهت ادامه‌ی کار
۸۵ انتشارات
۸۶ پیوست‌ها
۹۷ مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲: الف) ساختار بلوری فاز بلندروی در دو بعد. ب) ساختار بلوری فاز بلندروی در سه بعد. ج) منطقه‌ی اول بریلوئن ساختار بلندروی.	۲۵
شکل ۲-۲: نمودار ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی.	۲۶
شکل ۳-۲: منحنی تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ترکیب گالیم فسفید.	۲۸
شکل ۴-۲: مقایسه‌ی ساختارهای Cmc _m و NaCl (الف) ساختار NaCl (ب). ساختار Cmc _m . ج) ساختار Cmc _m در صفحه‌ی xy (د) ساختار Cmc _m در صفحه‌ی yz.	۲۹
شکل ۵-۲: منطقه‌ی بریلوئن ساختار Cmc _m . b_1 ، b_2 و b_3 بردارهای شبکه‌ی وارون هستند.	۳۰
شکل ۶-۲: الف) ساختار سینابار برای مورد $u_1 = u_2 = 0.5$. ب) نمای بالای ساختار سینابار برای $u_1 = 0.539$.	۳۱
شکل ۷-۲: منطقه‌ی بریلوئن ساختار هگزاگونال.	۳۱
شکل ۱-۳: ساختار بلوری ترکیب گالیم فسفید در فازهای الف: بلندروی، ب: سینابار، ج: Cmc _m .	۳۵
شکل ۲-۳: تغییرات انرژی نسبت به انرژی قطع در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc _m در تقریب GGA.	۳۶
شکل ۳-۳: تغییرات انرژی نسبت به انرژی قطع در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc _m در تقریب LDA.	۳۷
شکل ۴-۳: نمودار تغییرات انرژی نسبت به نقاط k در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc _m در تقریب GGA.	۳۸
شکل ۵-۳: نمودار تغییرات انرژی نسبت به نقاط k در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc _m در تقریب LDA.	۳۸
شکل ۶-۳: منحنی‌های انرژی -حجم ترکیب گالیم فسفید به ازای فازهای مختلف بلندروی، سینابار و Cmc _m در تقریب GGA.	۴۳
شکل ۷-۳: منحنی‌های انرژی -حجم ترکیب گالیم فسفید به ازای فازهای مختلف بلندروی، سینابار و Cmc _m در تقریب LDA.	۴۳

- ۴۴..... LDA در تقریب Cmcmm
- شکل ۳-۸: طرح ساده‌ای از ساختار نواری فلزها، نیم‌رساناها و عایق‌ها. ۴۵.....
- شکل ۳-۹: گذار اپتیکی مستقیم. ۴۶.....
- شکل ۳-۱۰: جذب اپتیکی غیرمستقیم. ۴۷.....
- شکل ۳-۱۱: سطوح کروی انرژی ثابت در فضای k . ۴۸.....
- شکل ۳-۱۲: حجم (سایه شده) مربوط به حالت داده شده در فضای k . نماهای داده شده: الف) نمای بالا در صفحه‌ی (k_x, k_y) . ب) نمای سه بعدی جانبی. ۴۹.....
- شکل ۳-۱۳: نمودار چگالی حالت‌های کلی ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی با دو تقریب الف) GGA و ب) LDA. ۵۰.....
- شکل ۳-۱۴: نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی و در تقریب GGA. ۵۱.....
- شکل ۳-۱۵: نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار در دو تقریب الف) GGA و ب) LDA. ۵۲.....
- شکل ۳-۱۶: نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار و در تقریب GGA. ۵۳.....
- شکل ۳-۱۷: نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب گالیم فسفید در Cmcmm با تقریب GGA. ۵۴.....
- شکل ۳-۱۸: منطقه‌ی اول بریلوئن و مسیر تقارنی ساختار بلندروی. ۵۵.....
- شکل ۳-۱۹: نمودار ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی در دو تقریب الف) GGA و ب) LDA. ۵۶.....
- شکل ۳-۲۰: نمودار ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌ها (سمت راست) ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی در تقریب GGA. ۵۷.....
- شکل ۳-۲۱: منطقه‌ی اول بریلوئن و مسیر تقارنی ساختار سینابار. ۵۸.....
- شکل ۳-۲۲: نمودار ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار در دو تقریب: الف) GGA و ب) LDA. ۵۸.....
- شکل ۳-۲۳: نمودار ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌ها (سمت راست) در فاز سینابار در

تقریب GGA.....	۵۹
شکل ۳-۲۴: منطقه‌ی بریلوئن ساختار Cmcmm.....	۶۰
شکل ۳-۲۵: نمودار ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌ها (سمت راست) ترکیب گالیم فسفید در فاز Cmcmm.....	۶۰
شکل ۳-۲۶: چگالی ابر الکترونی الف) در فاز بلندروی در صفحه‌ی (۱۰۰). ب) در فاز سینابار در صفحه‌ی (۰۴۴).....	۶۲
شکل ۳-۲۷: نمایش گذارهای بین نواری و درون نواری.....	۶۳
شکل ۳-۲۸: الف) نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک، ب) نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ج) تطابق سهم موهومی تابع دی‌الکتریک با ساختار نواری در فاز بلندروی.....	۶۵
شکل ۳-۲۹: الف) نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک، ب) نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ج) تطابق سهم موهومی تابع دی‌الکتریک با ساختار نواری در فاز سینابار.....	۶۷
شکل ۳-۳۰: نمودار تابع اتلاف ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی.....	۶۸
شکل ۳-۳۱: نمودار تابع اتلاف انرژی ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار.....	۶۹
شکل ۳-۳۲: زنجیره‌ی خطی دو اتمی که توسط فنرهای یکسان به یکدیگر متصل شده‌اند.....	۷۰
شکل ۳-۳۳: شاخه‌های نوری و صوتی رابطه‌ی پاشندگی در یک شبکه‌ی خطی دو اتمی.....	۷۲
شکل ۳-۳۴: جابه‌جایی هم‌فاز ذرات هنگام انتشار موج صوتی عرضی (TA).....	۷۲
شکل ۳-۳۵: جابه‌جایی اتم‌ها در فاز مخالف هنگام انتشار یک موج نوری عرضی (TO).....	۷۳
شکل ۳-۳۶: مقایسه‌ی بین فونون‌های اپتیکی و جابه‌جایی‌های صفحات خازن.....	۷۵
شکل ۳-۳۷: نمودار پاشندگی (سمت چپ) و چگالی حالت‌های فونونی (سمت راست) فاز بلندروی ترکیب گالیم فسفید.....	۷۶
شکل ۳-۳۸: نمودار پاشندگی (سمت چپ) و چگالی حالت‌های فونونی (سمت راست) فاز سینابار ترکیب گالیم فسفید.....	۷۷
شکل ۳-۳۹: نمودار گرمای ویژه برحسب دما برای ترکیب گالیم فسفید در دو فاز الف) بلندروی ب) سینابار.....	۸۱

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: نتایج به دست آمده از ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی توسط ریچارد زالین و ویلیام پل.....	۲۶
جدول ۲-۲: نتایج کارهای نظری انجام شده بر روی ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید.....	۲۷
جدول ۱-۳: تفکیک الکترون‌های مغزه و ظرفیت.....	۳۵
جدول ۲-۳: انرژی قطع بهینه محاسبه شده برای هر سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcmm در دو تقریب LDA و GGA.....	۳۷
جدول ۳-۳: نقاط k بهینه محاسبه شده برای سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcmm در دو تقریب GGA و LDA.....	۳۸
جدول ۴-۳: ثابت شبکه بهینه محاسبه شده برای ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.....	۳۹
جدول ۵-۳: ثابت شبکه بهینه محاسبه شده برای ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار در کار حاضر.....	۴۰
جدول ۶-۳: ثابت شبکه بهینه محاسبه شده برای ترکیب گالیم فسفید در فاز Cmcmm در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.....	۴۰
جدول ۷-۳: مقادیر محاسبه شده برای مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری در فاز بلندروی در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.....	۴۲
جدول ۸-۳: مقادیر محاسبه شده برای مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری در فاز سینابار در کار حاضر.....	۴۲
جدول ۹-۳: مقادیر محاسبه شده برای مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری در فاز Cmcmm در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.....	۴۲
جدول ۱۰-۳: فشارهای گذار محاسبه شده در این کار و مقایسه با نتایج دیگران.....	۴۴
جدول ۱۱-۳: گاف نواری محاسبه شده برای فاز بلندروی در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.....	۵۷

- جدول ۳-۱۲: مقادیر گف نواری محاسبه شده برای فاز سینابار در کار حاضر.....۵۹
- جدول ۳-۱۳: ضریب شکست محاسبه شده در فاز بلندروی در تقریب GGA و مقایسه با نتایج دیگران....۶۵
- جدول ۳-۱۴: ضریب شکست‌های محاسبه شده در دو راستای xx و zz در فاز سینابار در تقریب GGA...۶۶

پیشگفتار

پایان‌نامه‌ی حاضر به بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، فونونی و ترمودینامیکی ترکیب گالیم فسفید در سه فاز بلندروی، سینابار و CmcM می‌پردازد. گالیم فسفید یک ترکیب دوتایی از عنصرهای گالیم (گروه III) و فسفر (گروه V) است. این ترکیب در شرایط معمولی در ساختار مکعبی بلندروی متبلور می‌شود و با اعمال فشار به فازهای سینابار و CmcM گذار می‌کند. GaP به دلیل داشتن گاف نواری پهن و پایداری گرمایی و در نتیجه کاربردش در الکترونیک و الکترواپتیک دارای اهمیت فراوان است. گالیم فسفید از معدود ترکیباتی است که در محدوده‌ی طیف مرئی MWIR و LWIR کار می‌کند. GaP به دلیل داشتن ضریب شکست بالا می‌تواند در کاهش انحرافات هندسی مفید باشد. به دلیل اهمیت کاربردی این ترکیب در این تحقیق بر آنیم به مطالعه‌ی خواص آن پردازیم. مطالب ارائه شده در این پایان‌نامه به ترتیب زیر می‌باشند:

در فصل اول به مطالعه‌ی سیستم‌های بس‌ذره‌ای، نظریه‌ی تک الکترونی، تقریب‌های لازم برای تبدیل معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی یک سیستم بس‌ذره‌ای به معادلات تک‌ذره‌ای، روش‌های مختلف حل معادلات کوهن-شم و معرفی کد محاسباتی پرداخته شده است.

فصل دوم به بررسی ویژگی‌های ساختاری ترکیب مورد مطالعه در فاز پایدار و فازهای فشار بالا، توضیح قسمتی از کارهای انجام شده بر روی ترکیب و همچنین معرفی بعضی کاربردهای آن اختصاص یافته است.

در فصل سوم ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، فونونی و ترمودینامیکی ترکیب مورد نظر در سه فاز بلندروی، سینابار و CmcM با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو محاسبه و نتایج به‌دست آمده با دیگر داده‌های موجود مقایسه شده است.

در انتها نتیجه‌گیری، پیشنهادات برای ادامه کار، پیوست و مراجع آورده شده است.

فصل اول :

نظریه‌ی تابعی چگالی و معرفی کد محاسباتی

در این فصل قصد داریم به بررسی محاسبات نظری و رایانه‌ای با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی بپردازیم. توصیف سیستم‌های بس‌ذره‌ای یکی از اهداف مهم فیزیک در عصر حاضر است. یک سیستم بس‌ذره‌ای از تعداد زیادی ذرات (مشابه یا غیرمشابه) تشکیل یافته است که با هم برهم‌کنش دارند. مثال‌های عینی آن، اتم‌ها، مولکول‌ها و بلورها هستند که هر یک از تعدادی الکترون و هسته تشکیل شده‌اند. به‌طور کلی سیستم‌های بس‌ذره‌ای به دو روش کلاسیکی و کوانتومی بررسی می‌شوند. در روش کلاسیکی یک پتانسیل خاص بین اتم‌ها تعریف کرده و نیروی وارد بر هر اتم و انرژی بلور را با به کارگیری این پتانسیل محاسبه می‌کنند. عیب عمده‌ی این روش این است که پتانسیل واحدی برای تمام اتم‌ها وجود ندارد و به ناچار باید برای هر ماده پتانسیل خاص آن ساخته شود و حتی پتانسیلی که برای یک ماده‌ی خاص در یک شرایط خاص، به‌طور مثال در فاز جامد، ساخته می‌شود برای فاز مایع یا بخار آن ماده قابل استفاده نیست. به عبارت دیگر پتانسیل انتقال‌پذیر نیست و به محیط اطراف وابسته است [۱]. برای این‌که پتانسیل دقیق باشد و در محیط‌های مختلف و برای مواد گوناگون قابل به کارگیری باشد نیاز به استفاده از پارامترهای زیادی در عبارت پتانسیل است که این خود باعث پیچیدگی روند محاسبات می‌شود. ولی در عین حال انجام محاسبات با این روش با سرعت بالا و توسط رایانه‌هایی با حافظه‌های معمولی امکان‌پذیر است که همین امر موجب به کارگیری این روش در برخی شرایط می‌گردد.

در روش کوانتومی (ابتدا به ساکن) یک معادله‌ی شرودینگرگونه برای مجموع ذرات سیستم بس‌ذره‌ای در نظر گرفته می‌شود، سپس سعی می‌شود با اعمال تقریب‌هایی این معادله‌ی بس‌ذره‌ای حل و خواص بلور از آن استخراج شود [۲]. مزیت این روش در آن است که چون محاسبات بر پایه‌ی اصول اولیه کوانتومی استوار است، مبنای کار مستحکم و دقیق است و همچنین خواصی که منشأ کوانتومی دارند و در روابط کلاسیکی ظاهر نمی‌شوند (مانند ساختار نوارهای انرژی، پیوند بین اتم‌ها و ...) تنها با این روش قابل بررسی هستند. اما آنچه استفاده از این روش را دشوار ساخته حجم بالای محاسبات و نیاز به سیستم‌هایی با سرعت و حافظه‌ی بالاست. برای فائق آمدن بر این مشکل ناگزیر باید از یک سری ایده‌آل‌سازی‌ها و تقریب‌ها بهره برد و از تمامی اطلاعات موجود در سیستم نظیر تقارن‌ها، مکان تقریبی اتم‌ها و ... استفاده کرد.

در هر صورت امروزه هر دو روش کلاسیکی و کوانتومی بنا به نوع مسئله‌ی مورد مطالعه، دقت و سرعت مورد نیاز به کار برده می‌شوند. با در نظر گرفتن نیاز روز به نتایج دقیق، عموماً از روش کوانتومی استفاده می‌شود. لذا در ادامه توجه خود را به روش کوانتومی معطوف می‌کنیم.

۲-۱ مطالعه‌ی کوانتومی بلور

توصیف رفتار کوانتومی الکترون‌ها در یک جامد در گرو محاسبه‌ی تابع موج دستگاه بس‌الکترونی است. این تابع موج از معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر به دست می‌آید.

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

که در آن Ψ تابع موج کل سیستم و \hat{H} عملگر هامیلتونی است. اگر بلور را به صورت ظرفی حاوی N الکترون با بار $-e$ در مکان \vec{r}_i و M هسته با بار $+Z_\alpha e$ در مکان \vec{R}_α در نظر بگیریم، هامیلتونی کل سیستم به صورت زیر بیان می‌شود [۳]:

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

که در آن m_e و M_α به ترتیب بیانگر جرم الکترون و یون α است. در این رابطه جمله‌ی اول انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم انرژی جنبشی یون‌ها، جمله‌ی سوم پتانسیل برهم‌کنش الکترون‌ها با یون‌ها، جمله‌ی چهارم پتانسیل برهم‌کنش الکترون‌ها و جمله‌ی آخر برهم‌کنش هسته‌هاست. برای سادگی می‌توان رابطه‌ی (۲-۱) را به صورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha=1}^M \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) + V_{e-I} + V_{e-e} + V_{I-I} \quad (3-1)$$

که در آن e شاخص الکترون و I شاخص یون است. در یک بلور ایده‌آل با تعداد زیادی ذره‌ی متفاوت که با هم برهم‌کنش دارند مواجه هستیم، لذا حل این معادله کار بسیار دشواری است. بنابراین برای تبدیل مسئله‌ی بس‌ذره‌ای به مسئله‌ی تک‌ذره‌ای از تقریب‌هایی استفاده می‌کنیم که در ادامه به توضیح این تقریب‌ها می‌پردازیم.

۱-۲-۱ تقریب بورن-اپن هایمر^۱

اولین تقریب ناشی از تفاوت جرم الکترون و هسته است. این تقریب در سال ۱۹۲۷ توسط بورن-اپن هایمر برای جدا کردن حرکت هسته و الکترون پیشنهاد شد [۴]. مطابق این تقریب، چون جرم هسته‌ها بسیار بیشتر از جرم الکترون‌هاست (از مرتبه‌ی ۲۰۰۰ برابر) و به همین نسبت کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند، در بررسی حرکت الکترون‌ها فرض می‌کنیم هسته‌ها در مکان خود ثابت هستند، و در بررسی حرکت هسته‌ها، الکترون‌ها را در حالت پایه فرض می‌کنیم. بنابراین تابع موج کل سیستم را می‌توان به صورت حاصل ضرب تابع موج الکترون‌ها $\phi^e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ در تابع موج هسته‌ها $\phi^I(\vec{R}_\alpha)$ نوشت [۵]:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \phi^e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi^I(\vec{R}_\alpha) \quad (۴-۱)$$

نتیجه‌ی اعمال تقریب بورن-اپن هایمر این است که معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌ذره‌ای به دو معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی یکی برای مجموعه‌ی الکترون‌ها (معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌الکترونی) و یکی برای مجموعه‌ی هسته‌ها (معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌هسته‌ای) تفکیک می‌شود که به ترتیب با معادله‌های زیر داده می‌شود.

$$\left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-e} + V_{e-I} \right) \phi^e = E_{el} \phi^e \quad (۵-۱)$$

$$\left(\sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + V_{I-I} + E_{el} \right) \phi^I = E_{tot} \phi^I \quad (۶-۱)$$

هسته‌ها بدلیل جرم قابل توجه ذراتی تمیزپذیر تلقی می‌شوند، بنابراین می‌توان معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌هسته‌ای را به صورت کلاسیکی حل کرد. پس با فرض رفتار کلاسیکی هسته‌ها می‌توان انرژی کل بلور را به صورت زیر نوشت:

$$E_{tot} = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + E_{el}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (۷-۱)$$

که در آن جمله‌ی اول انرژی جنبشی هسته‌ها و جمله‌ی بعدی انرژی پتانسیل آن‌هاست. اگرچه اثبات نظری

¹ Born-Oppenheimer

دقیقی برای این رابطه وجود ندارد اما تأثیر بسزایی در کاهش حجم محاسبات دارد. با کمی دقت در رابطه‌ی (۵-۱) درمی‌یابیم که آنچه حل این معادله را کمی پیچیده می‌سازد، جمله‌ی ناشی از برهم کنش الکترون-الکترون است، زیرا مانع جداسازی سیستم به بخش‌های تک‌الکترونی می‌شود و در عین حال نیز منشأ پدیده‌های مهمی به نام همبستگی بین الکترونهاست و موجب نوعی حرکت و دینامیک جمعی بین الکترون‌ها می‌گردد. حال با توجه به این که مسئله‌ی اصلی حل معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌الکترونی است، برای تحقیق این امر از دو رهیافت تابع موجی و تابع چگالی استفاده می‌گردد، که در ادامه به شرح آن می‌پردازیم.

۳-۱ رهیافت تابع موجی

در این روش تابع موج سیستم بس‌الکترونی مبنای کلیه‌ی محاسبات قرار می‌گیرد. در این رهیافت برای تبدیل معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌الکترونی به معادله‌ی تک‌ذره‌ای از تقریب‌هایی استفاده می‌کنیم که می‌توان به تقریب‌های هارتری^۱ (۱۹۲۸) و هارتری-فوک^۲ - اسلیتر^۳ (۱۹۳۰) اشاره کرد که در ادامه به توضیح هر یک از این تقریب‌ها و نقاط ضعف و قوت آن‌ها می‌پردازیم.

۱-۳-۱ تقریب هارتری

در سال ۱۹۲۸ اولین تلاش‌ها برای حل معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی سیستم بس‌الکترونی توسط هارتری انجام شد [۶]. هارتری الکترون‌ها را ذراتی مستقل در نظر گرفت که هر یک تحت تأثیر یک پتانسیل مؤثر ناشی از سایر الکترون‌ها حرکت می‌کنند. در این تقریب تابع موج دستگاه به صورت حاصل ضرب توابع موج تک‌الکترونی در نظر گرفته می‌شود:

$$\phi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (۸-۱)$$

که در آن $\phi_i(\vec{r}_i)$ توابع موج تک‌ذره‌ای هستند که در معادله‌ی زیر صدق می‌کنند:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + v_H(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (۹-۱)$$

که در آن v_H پتانسیل مؤثری است که یک الکترون از سایر الکترون‌ها احساس می‌کند و v_{ext} پتانسیل ناشی

^۱ Hartree

^۲ Fock

^۳ Slater

از تمام هسته‌هاست.

$$v_H = \int dr' \frac{e\rho(r')}{|r-r'|} \quad (10-1)$$

که در آن چگالی الکترونی است. مقدار انرژی حالت پایه‌ی محاسبه شده در این روش با مقدار تجربی اختلاف داشت. مشکل اساسی این نظریه عدم رعایت اصل طرد پائولی بود. طبق این اصل دو فرمیون با اعداد کوانتومی یکسان هم‌زمان نمی‌توانند در یک نقطه از فضا حضور داشته باشند، به عبارت دیگر تابع موج فرمیون‌ها باید نسبت به تعویض ذرات پادمتقارن باشد، در صورتی که تابع موج هارتری برای الکترون‌ها متقارن بود. لذا برای حل این مشکل، تقریب هارتری - فوک و سپس تقریب هارتری - فوک - اسلیتر اعمال شد.

۱-۳-۲ تقریب هارتری - فوک - اسلیتر

برای رفع نواقص تقریب هارتری، ابتدا فوک در سال ۱۹۳۰ تابع موج کل دستگاه را با در نظر گرفتن اصل طرد پائولی به صورت پادمتقارن معرفی کرد [۷]، بعد از آن اسلیتر در سال ۱۹۵۱ همان تابع موج را به شکل ساده‌تری در قالب یک دترمینان (دترمینان اسلیتر) بیان کرد و از طریق اصل وردشی و اعمال قید بهنجارش به معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی تک‌الکترونی دست یافت [۸]، که فرم این دترمینان به صورت زیر است:

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (11-1)$$

عناصر این دترمینان راست هنجارند به این معنی که در شرط زیر صدق می‌کنند.

$$\int \phi_i^* \phi_j d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (12-1)$$

به طور کلی در حل مسائل بس‌ذره‌ای با استفاده از رهیافت تابع موجی چند اشکال وجود دارد که عبارتند از:

۱. تابع موج که به عنوان یک متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود یک کمیت قابل اندازه‌گیری نیست. ۲. توابع موج در یک سیستم N ذره‌ای ابعادی برابر $3N$ دارند به عبارت دیگر $3N$ متغیر داریم که این به نوبه‌ی خود حجم گسترده‌ای از محاسبات را به همراه دارد. ۳. این رهیافت فقط برای مولکول‌های پایدار شامل اتم‌های گروه‌های اصلی جدول تناوبی مفید واقع شد و جوابگوی مناسبی برای عناصر گروه واسطه، اکتینیدها و ترکیبات آن‌ها نبود. بنابراین دانشمندان برای برطرف کردن این نواقص به رهیافت تابعی چگالی متوسل شدند.

۴-۱ رهیافت تابعی چگالی

رهیافت دوم برای حل معادله‌ی شرودینگر گونه‌ی بس‌الکترونی مبتنی بر نظریه‌ی تابعی چگالی است. در این رهیافت چگالی الکترونی (ρ) به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود و انرژی سیستم به صورت تابعی از این چگالی بیان می‌شود. چگالی الکترونی برخلاف تابع موج یک کمیت قابل اندازه‌گیری است. علاوه بر این مشکل تعداد زیاد ابعاد که در رهیافت تابع موجی وجود داشت در این رهیافت وجود ندارد و $\rho(\vec{r})$ تنها شامل سه متغیر است که این باعث کاهش محاسبات در این رهیافت می‌شود. امروزه محاسبات ساختار نواری به طور عمده در رهیافت نظریه‌ی تابعی چگالی انجام می‌شود. از کسانی که در گسترش این روش نقش بسزایی ایفا کردند می‌توان به توماس^۱، فرمی^۲، دیراک^۳، هوهنبرگ^۴، کوهن^۵ و شم^۶ اشاره کرد. که در ادامه به شرح مختصری از تلاش‌های این افراد می‌پردازیم.

۱-۴-۱ نظریه‌ی توماس - فرمی - دیراک

اولین بار در سال ۱۹۲۷ توماس - فرمی نظریه‌ی تابعی چگالی را در شکل ابتدایی آن مطرح کردند [۹]. فرض اساسی در مدل توماس - فرمی این بود که الکترون‌ها ذراتی مستقل‌اند و برهم‌کنش الکترون - الکترون به صورت انرژی الکتروستاتیکی کولنی است. توماس و فرمی انرژی را بدون در نظر گرفتن اثرات کوانتومی (انرژی تبادل - همبستگی) به صورت زیر بیان کردند:

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{e-I}[\rho] \quad (۱۳-۱)$$

مشکل اصلی در این نظریه عدم وجود شکل صحیحی برای انرژی جنبشی است. در سال ۱۹۳۰ دیراک با اضافه کردن جمله‌ی انرژی تبادل به E_{TF} این مدل را تصحیح کرد و در نهایت انرژی کل به صورت زیر نوشته شد [۹، ۱۰].

$$E_{TFD}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{e-I} + E_{ex}[\rho] \quad (۱۴-۱)$$

¹ Thomas

² Fermi

³ Dirac

⁴ Hohenberg

⁵ Kohn

⁶ Sham