مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
نشریه مرکز

۱۳۷۹ /۱۲/ ۳۰

بسم ا... الرحمن الرحیم

گاز الکترونی برهم کنش دار و نظریه ی تابعی چگالی

توسط
جمیله سیدیزدی

پایان نامه
ارائه شده به دانشکده تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم برای اخذ
درجه کارشناسی ارشد

در رشته
فیزیک
از
دانشگاه شیراز
شیراز .ایران

۹۸۹۹ -

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

امضاء اعضاء کمیتهء پایان نامه:

دکتر محمود مرادی ، استادیار فیزیک (رئیس کمیته).....

دکتر محمود براتی خواجوئی ، دانشیار فیزیک.....

دکتر محمد مهدی گلشن ،استادیار فیزیک.....

دکتر حمید نادگران ، استادیار فیزیک .....

شهریور ماه ۱۳۷۹

۳۲۴۵۲

سپاسگزاری

خداوند بزرگ را می ستایم که توفیقی عطا فرمود تا این پایان نامه را در حد توان علمی خویش به اتمام رسانم.

بدین وسیله از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمود مرادی که همواره از راهنمائی های ایشان در تدوین این رساله استفاده کرده ام، تشکر و قدردانی می نمایم .

هم چنین از اعضای محترم کمیته ی پایان نامه آقایان دکتر محمد مهدی گلشن ، دکتر حمید نادگران و دکتر محمود براتی قدردانی می نمایم .

هم چنین از دکتر ناصر تجبر(استاد فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد) به دلیل راهنمائی ها وهمکاری های ارزنده شان در دوره ی کارشناسی نهایت تشکر و قدردانی را دارم و از پروردگار متعال برای تمامی اساتیدی که به من فیزیک آموختند توفیق روزافزون در راه خدمت به جامعه ی اسلامی مان را مسئلت دارم .

۳۲۴۵۲

چکیده

گاز الکترونی بر هم کنش دار و نظریه ی تابعی چگالی

توسط:

جمیله سیدیزدی

دراین پایان نامه سیستم های گـازالکترونی برهـم کنـش دارمـورد بررسـی قرارمی گیرد. با توجه به این که بحث ، مربوط به یک سیستم بس ذره ای است و در این حالت حل معادله ی شرودینگر برای چنین سیسـتم هـای بـس ذره ای به سادگی مقدور نیست ، باید از روش های تقریبـی کمـک گرفـت . روش هـای هارتری (H) و هارتری فوک (HF) و مهم تر از همـه نظریـه ی تـابعی چگـالی (DFT) روش های مورد بررسی ما در این رساله می باشند . اهمیت نظریـه ی تابعی چگالی در این است کـه چگـالی در ایـن نظریـه نقـش بسـیار مهمـی پیـدا می کند و در واقع سیستم الکترون ها شبیه یک مایع کلاسیکی رفتار می کنـد و با داشتن چگالی حـالت پایـه، بسـیاری از خصوصیـات سیسـتم و پارامترهـای ترمودینامیکی سیستم به دست می آیند. نظریه ی تابعی چگالی در واقـع ریشـه در نظریه ی توماس - فرمـی (TFT) دارد. درمـورد نظریـه ی تـابعی چگـالی ، ابتدا دیدگاه هوهنبرگ و کوهن (HK) را مورد بررسـی قـرار مـی دهیـم و بعـد دیدگاه کوهن و شم (KS) را بررسی می کنیم . در نهـایت نظریـه ی تومـاس و فرمی و مدل های وابسته به آن یعنی مدل توماس - فرمی مقدماتی (TF) ، مدل توماس- فرمی-دیراک (TFD) ، مدل چگالی موضعی و مدل توماس - فرمـی - دیراک- ویزاکر (TFDW) را بررسی می کنیم و بعد به بررسی مدل هـایی کـه

به (TFD-λ W)مشهورند می پردازیم که برای λهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است ودر نهایت ضمن ارائه ی مثال هایی جهت محاسبه ی چگالی الکترونی اتم ها، به بررسی مقادیر مختلف λ برای این مدل می پردازیم.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست اشکال ..... **ز**

فصل اول : روش های تقریبی

۱-۱-مقدمه ۱

۱-۲-مروری بر کارهای انجام شده ۲

فصل دوم : تقریب های هارتری و هارتری فوک

۲-۱-مقدمه ۴

۲-۲-تقریب هارتری ۵

۲-۳-تقریب هارتری فوک ۶

۲-۴-ساده سازی روش هارتری فوک ۷

فصل سوم : نظریه ی تابعی چگالی

۳-۱-مقدمه ۱۸

۳-۲-عملگر هامیلتونی و چگونگی محاسبه ی انرژی سیستم ۱۹

فصل چهارم : معادلات خود سازگا ر

۴-۱-مقدمه ۴۰

۴-۲-پتانسیل مؤثر موضعی ۴۱

۴-۳-پتانسیل مؤثرغیرموضعی ۴۷

۴-۴-انرژی آزاد و گرمای ویژه ۴۸

فصل پنجم : توماس- فرمی و مدل های وابسته به آن

۵-۱-مقدمه ۵۲

۵-۲-مدل اولیه ی توماس- فرمی ۵۳

۵-۳-مدل مقدماتی توماس- فرمی- دیراک ۵۳

۴-۵-مدل چگالی موضعی ۵۴
۵-۵-مدل توماس- فرمی- دیراک-ویزاکر ۵۴
۶-۵-حل یک معادله ی تعمیم یافته ی آماری ۵۶
۷-۵-نتیجه گیری ۶۲
پیوست الف ۷۶
پیوست ب ۷۹
پیوست ج ۸۲
منابع ۸۴
چکیده وصفحه عنوان به انگلیسی

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل (۱-۲) : نمودار $F(\eta)$ بر حسب η ۱۴

شکل (۱-۳) : نمودار $\alpha(q)$ بر حسب (q/q_f) ۲۹

شکل (۲-۳) : نمودار $K(q)$ بر حسب (q/q_f) ۳۱

شکل (۱-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Ne, \lambda = .1$ ۶۴

شکل (۲-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Ne, \lambda = .2$ ۶۵

شکل (۳-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Ne, \lambda = .3$ ۶۶

شکل (۴-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Ar, \lambda = .1$ ۶۷

شکل (۵-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Ar, \lambda = .2$ ۶۸

شکل (۶-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Ar, \lambda = .3$ ۶۹

شکل (۷-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Kr, \lambda = .1$ ۷۰

شکل (۸-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Kr, \lambda = .2$ ۷۱

شکل (۹-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Kr, \lambda = .3$ ۷۲

شکل (۱۰-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Xe, \lambda = .1$ ۷۳

شکل (۱۱-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Xe, \lambda = .2$ ۷۴

شکل (۱۲-۵) : نمودار $n(r^2)$ بر حسب r برای $Xe, \lambda = .3$ ۷۵

فصل اول

روش های تقریبی در مطالعه ی سیستم های بس ذره ای

۱-۱- مقدمه:

در فیزیک ماده ی چگال بحث سیستم های بس ذره ای جایگاه ویژه ای دارد. در بین این سیستم ها ، سیستم گاز الکترونی از اهمیت خاصی برخوردار است. زیرا تمام سیستم های اتمی ، مولکولی و سیستم های تناوبی در حالت جامد در زمره ی این سیستم ها قرار می گیرند. در این پایان نامه به بررسی سیستم های گاز الکترونی برهم کنش دار که تحت تأ ثیر یک پتانسیل خارجی قرار می گیرند می پردازیم. از آنجا که حل معادله ی شرودینگر برای بررسی سیستم های بس ذره ای مگر در حالات خاص به طور دقیق امکان پذیر نیست محققین روش های تقریبی مختلفی برای این موضوع پیدا کرده اند . در این سیستم ها از دید کلاسیکی بحث $n(\vec{r})$ یعنی چگالی الکترونی سیستم اهمیت پیدا می کند واگر دید کوانتومی داشته باشیم تابع موج سیستم یعنی $\psi(\vec{r})$ اهمیت دارد. براین اساس دونوع روش تقریبی به وجودآمد که دسته ای از آنها بر تابع موج سیستم مبتنی هستند و دسته ای دیگر بر چگالی الکترونی سیستم.

۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده:

در فصل دوم، به بررسی روش های تقریبی که بر تابع موج سیستم مبتنی هستند می پردازیم . دو نمونه از این روش ها ، روش های هارتری (Hartree) [۱] و هارتری فوک (Hartree-Fock) [۲] هستند و در انتهای فصل دوم روش ساده سازی تقریب هارتری فوک که توسط اسلاتر (Slater) [۳] بیان شده است ، آورده می شود. در فصل سوم به بررسی مهم ترین روش تقریبی که بر چگالی سیستم بس ذره ای مبتنی است می پردازیم. این روش ، نظریه ی تابعی چگالی (Density-Functional Theory) [۴] نام دارد که روش بسیار قوی و مهمی در محاسبه ی اکثر خواص جامدات می باشد. در بررسی این روش در واقع باید از مکانیک آماری همراه با حساب وردشی کمک بگیریم . زیرا یکی از خصوصیات طبیعت این است که اگر به یک سیستم بس ذره ای یک پتانسیل خارجی اعمال کنیم ، با یک چگالی منحصربه فرد سروکار داریم. که در واقع این چگالی مشخص از وردش انرژی سیستم به دست می آید . پتانسیل خارجی می تواند تابعی از چگالی و یا تابعی از تابع موج سیستم باشد . بنابراین به معادلاتی می رسیم که در آن هم چگالی مجهول است و هم پتانسیل که تابعی از چگالی است و باید به طور همزمان هم چگالی و هم پتانسیل به دست آید. یکی از روش های به دست آوردن این نتایج روش تکرار (iteration) است تا این که به یک خودسازگاری (self consistency) در این معادلات برسیم . اساس نظریه ی تابعی چگالی به تفکرات توماس و فرمی (Thomas-Fermi) [۵ و۶] در سال ۱۹۲۸ بر می گردد و اندیشه های جدید آن از سال ۱۹۶۴ در مقاله ی هوهنبرگ و کوهن (Hohenberg-Kohn) [۷] و سپس نظریه ی کوهن و شم (Kohn-Sham) [۸] در سال ۱۹۶۵ شروع شد.

در فصل چهارم بحث معادلات خودسازگار را با ارائه ی نظریه ی کوهن- شم [۹] مطرح می کنیم و در نهایت در فصل پنجم راجع به روش های مختلف و مراحل تکامل نظریه ی توماس- فرمی- دیراک (TFD) [۱۰] ، مدل چگالی

موضعی و نظریه ی پار-گیـدر-بـارتولوتی (Parr-Gadre-Bartolotti) [۱۱] ، مدل توماس-فرمی-دیراک-ویزاکر (TFD-Weizsacker) [۱۲] را مـی آوریـم. در آخر هم نظریـه ی (TFD-λW) [۱۳] کـه در واقـع تصـحیحـی بـر نظریـه ی (TFDW) می باشد را مطرح می کنیم و نتایجی از آن را بیان می کنیم.

فصل دوم

تقریب های هارتری و هارتری فوک

۱-۲- مقدمه:

در این فصل هدف ، بررسی یک سیستم الکترونی ناهمگن در حضور میدان ناشی از هسته ها و میدان های خارجی دیگر است. وقتی برهم کنش بین ذرات مشخص باشد، نوشتن معادله ی شرودینگر برای سیستم های بس ذره ای امری بدیهی است . اما حل دقیق آن برای مجموعه های شامل بیش از دو الکترون تا به حال ممکن نشده است. به همین جهت محققین به دنبال روش های تقریبی برای حل این نوع مسائل هستند. بعضی از این روش ها بر تابع موج بس ذره ای استوار هستند. مثل روش هارتری (Hartree) [۱۴] وروش هارتری فوک(Hartree-Fock) [۱۵] و بعضی دیگر به چگالی تک ذره ای یا ماتریس های چگالی ذرات وابسته هستند که مهم ترین آنها نظریه ی تابعی چگالی(Density-Functional Theory) یا (DFT) [۱۶] است. در این فصل دو تقریب هارتری و هارتری فوک و ساده سازی روش هارتری فوک مورد بررسی قرار می گیرند.

۲-۲- تقریب هارتری:

تابع موج کلی برای سیستم N الکترونی را $\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \ldots \vec{r}_N s_N)$ در نظر می گیریم که $\vec{r}_i$ ها و s_i ها به ترتیب نشان دهنده موقعیت و اسپین الکترون ها می باشند و معادله ی شرودینگر این سیستم ها به صورت زیر می باشد:

$$H\psi = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 \psi - ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}\psi\right) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\psi = E\psi \qquad (۲-۱)$$

که جمله ی اول مربوط به انرژی جنبشی، جمله ی دوم مربوط به انرژی پتانسیل در حضور یون ها، $U^{ION}(\vec{r}) = -ze^2 \sum_{R} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}$، و جمله ی سوم مربوط به برهم کنش الکترون ها با یکدیگر، $U^{el}(\vec{r}) = -e\int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$، می باشد. تابع موج مربوط به هر الکترون را با ψ_i نشان می دهیم . بنابراین چگالی بار الکترونی کل سیستم به صورت:

$$\rho(r) = -e\sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \qquad (۲-۲)$$

می باشد که جمع روی تمام ترازهای تک الکترونی است. بنابراین برای هر تابع موج الکترون ، معادله ی شرودینگر به صورت زیر به دست می آید:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \qquad (۲-۳)$$

که به معادله ی هارتری معروف است [۱۷]. در واقع هارتری تابع موج ψ کل سیستم را به صورت حاصل ضرب توابع موج تک ذره ای در نظر می گیرد یعنی:

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \ldots, \vec{r}_N s_N) = \psi_1(\vec{r}_1 s_1)\psi_2(\vec{r}_2 s_2)\ldots\psi_N(\vec{r}_N s_N) \qquad (۲-۴)$$

این تقریب به دلیل این که اصل طرد پائولی را ارضاء نمی کند برای محاسبات کوانتومی نمی تواند جواب گو باشد . به همین جهت در ادامه، تقریب هارتری فوک را معرفی می کنیم.

۳-۲- تقریب هارتری فوک:

اصل طرد پائولی می گوید دو الکترون نمی توانند چهار عدد کوانتومی یکسان داشته باشند ویا این که در یک حالت یکسان انرژی واقع شوند . بنابراین لازم است تابع موج بس ذره ای پادمتقارن شود. که در حالت N ذره ای تابع موج را به صورت یک دترمینان به نام دترمینان اسلاتر (Slater) می نویسند ودراین صورت تعویض دوذره، تعویض دو ستون دترمینان را دربر دارد. و این باعث می شود که علامت آن را تغییر دهد. بنابراین ψ کل N ذره ای به صورت زیر معرفی می شود:

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \ldots, \vec{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\ s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\ s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \psi_N(\vec{r}_1\ s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \qquad (۲-۵)$$

با جای گذاری این تابع موج در محاسبه ی انرژی که به کمک عملگر هامیلتونی انجام می شود و با کمینه کردن آن و استفاده از حساب وردشی به معادله ی زیر دست می یابیم[۱۸]:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$$

$$-\sum_j \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\delta_{si}\delta_{sj} = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \qquad (۲-۶)$$

به این دسته معادلات ، معادلات هارتری فوک گویند که نسبت به معادله ی هارتری یک جمله ی اضافی دارند. یعنی جمله ی چهارم که به جمله ی تبادلی (exchange) معروف است.

۴-۲- ساده سازی روش هارتری فوک:

حل معادلات هارتری فوک به طور دقیق فقط برای حالت های خیلی خاص میسر است ، مثلاً حالتی که ψ_i ها را یک مجموعه امواج تخت متعامد بهنجار در نظر بگیریم که به این ترتیب است:

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i.\vec{r}}}{\sqrt{V}} \times spin\ function \qquad (۲-۷)$$

در حالتی که ما ψ_i ها را امواج تخت در نظر بگیریم ، در واقع چگالی الکترونی سیستم را یکنواخت در نظر گرفته ایم و این به آن معنی است که توزیع بار یکنواختی از بارهای مثبت و منفی داریم و بنابراین می توان $U^{el} + U^{ion}=0$ در نظر بگیریم ودر رابطه ی بالا فقط جمله ی تبادلی باقی می ماند. جمله ی تبادلی در این جا در واقع همان برهم کنش کولنی بین الکترون ها را شامل می شود. با توجه به رابطه ی $\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = 4\pi e^2 \frac{1}{V}\sum_q \frac{1}{q^2} e^{i\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r}')}$ که یک تبدیل فوریه است می توان نوشت:

$$\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = 4\pi e^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3}\frac{1}{q^2} e^{i\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r}')} \qquad (۲-۸)$$

و با جای گذاری ψ_i در رابطه ی هارتری فوک ، مقدار انرژی برای تک ذره به صورت زیر به دست می آید:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V}\sum_{k'<k_f}\left(\frac{4\pi e^2}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2}\right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}\frac{4\pi e^2}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2}$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_f F\left(\frac{k}{k_f}\right) \qquad (۲-۹)$$

که در آن :

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} Ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right| \qquad (۲-۱۰)$$

به ازای هر $\vec{k}$ دو حالت اسپینی وجود دارد . بنابراین جمله ی اول دو برابر می شود ودر مورد قسمت برهم کنش الکترون ها چون هر الکترون دو بار به

حساب می آید ، لازم است جمله ی دوم بر دو تقسیم شود. به این ترتیب انرژی کل برابر است با:

$$E = 2\sum_{k<k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_f}{\pi} \sum_{k<k_f} \left[1 + \frac{k_f{}^2 - k^2}{2kk_f} Ln\left|\frac{k_f - k}{k_f - k}\right| \right] \qquad (۲-۱۱)$$

میانگین وزنی مناسب برای تابع $F(x)$ روی تمام توابع موج $\frac{3}{4}$ است.

بنابراین [۱۹]:

$$E = N\left[\frac{3}{5}\varepsilon_f - \frac{3}{4}\frac{e^2 k_f}{\pi}\right] \qquad (۲-۱۲)$$

با توجه به اینکه $\frac{e^2}{2a_0} = 13.6eV = 1Ry$ می باشد، مقدار انرژی بر هر ذره برابر است با [۲۰]:

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0}\left[\frac{3}{5}(k_f a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_f a_0)\right] = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)}\right]Ry \qquad (۲-۱۳)$$

برای چگالی های بالا [۲۱]:

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} + 0.0622\,Ln(\frac{r_s}{a_0}) - 0.096 + O(\frac{r_s}{a_0})\right]Ry \qquad (۲-۱۴)$$

در این رابطه عبارات سوم، چهارم و پنجم به انرژی هم بستگی (correlation) [۲۲] ارتباط دارند. قسمت ε^{exch} یعنی انرژی تبادلی در واقع اختلاف انرژی به دست آمده برای الکترون نسبت به انرژی الکترون آزاد ، $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ، می باشد و مقدار متوسط آن برابر است با [۲۳]:

$$< \varepsilon^{exch} >= -\frac{3}{4}\frac{e^2 k_f}{\pi} = \frac{-0.916}{r_s/a_0}Ry \qquad (۲-۱۵)$$

همان طور که دیدیم بحث های مطرح شده برای یک حالت خاص بود. در حالت کلی حل این معادلات به راحتی امکان پذیر نیست و بنابراین اگر بتوانیم ساده سازی روی آن انجام دهیم فایده ی بیشتری خواهد داشت. و اسلاتر این کار را به صورت زیر پیشنهاد نموده است[۲۴] . در معادلات هارتری فوک انرژی برابر است با :