

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی فیزیک گرایش ماده چگال

محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در بلور  $Zr_3Fe$

استاد راهنما:

دکتر سعید جلالی اسدآبادی

پژوهشگر:

محمد رضا ستوده

آبان ماه ۱۳۸۷

۱۳۸۸/۱۰/۲۷

کتابخانه مرکزی  
شعبه مرکزی

۱۳۰۰۰۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی فیزیک گرایش حالت جامد آقای محمد رضا ستوده  
تحت عنوان

### محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در بلور $Zr_3Fe$

در تاریخ ۱۳۸۷/۸/۲۷ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی ... به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای اول دکتر سعید جلالی اسد آبادی با درجه علمی استادیار

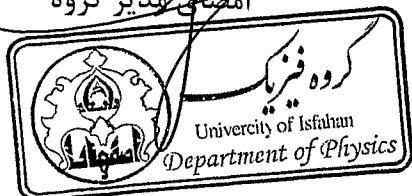
۲- استاد داور داخل گروه دکتر غلام رضا راشدی با مرتبه ی علمی استادیار

۳- استاد داور خارج از گروه دکتر سید جواد هاشمی فر با مرتبه ی علمی استادیار

امضا

امضا

امضای مدیر گروه



## تقدیر و تشکر

از تمام کسانی که در انجام این پروژه اینجانب را یاری کردند خصوصا جناب آقای دکتر جلالی که از راهنمایی ایشان کمال استفاده را بردم همچنین از جناب آقای دکتر راشدی و دکتر هاشمی فر که زحمت داوری این پروژه را تقبل کردند تقدیر و تشکر می کنم.

تقدیم به

همسر، فرزند، پدر و مادرم که برای به نتیجه رسیدن آن  
اینجانب را یاری کردند.

## چکیده

عناصر واسطه در جدول تناوبی شامل گروه های ۳ تا ۱۲ می باشند. ویژگی مشترک این عناصر این است که در همه آن ها اربیتال  $d$  در حال پر شدن می باشد. بر خلاف آلیاژهای معمولی، ترکیبات فلزی دوتایی از عناصر واسطه نظیر  $Zr_3Fe$  شامل بلور هایی هستند که دارای دو زیر شبکه مجزا می باشند. بنابراین این ترکیبات نظم بلند بردی را نمایان می سازند. در مقیاس اتمی محیط اطراف اتم های اشغال کننده زیر شبکه ها اغلب کاملاً متفاوتند. یک نتیجه نظم بلند برد و تقارن پایین این است که خواص فیزیکی این ترکیبات نسبت به حضور ناخالصی ها، عیب ها و تغییر در استوکیومتری خیلی حساس می باشند. به علاوه، ویژگی های گفته شده ترکیبات فلزی را برای بررسی انرژی جنبشی و ترمودینامیک ناخالصی ها و خواص فیزیکی نظیر چینش مغناطیسی و فاز تعادل، دستگاه های خوبی می سازند. بنابر توضیحات ذکر شده برای بررسی خواص شبکه  $Zr_3Fe$  به ابزاری حساس نیاز داریم. یکی از این ابزارهای حساس گرادیان میدان الکتریکی است که برای شناخت و بررسی بعضی از ویژگی های بلور مناسب می باشد. گرادیان میدان الکتریکی در یک هسته وابسته به توزیع بار نزدیکترین همسایه ها ست و ابزاری مناسب را برای مطالعه ساختار الکترونی فراهم می کند. ما در محاسبات خود گرادیان میدان الکتریکی را به دست آورده ایم. محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در مکان هسته های یک بلور صورت می گیرد. ما در اینجا گرادیانهای میدان الکتریکی را در بلور  $Zr_3Fe$  در مکان هسته اتم های  $Zr$  و  $Fe$  محاسبه کردیم. با استفاده از مقدار تجربی پارامتر عدم تقارن ( $\eta$ ) توانسته ایم مکان اتم آهن را مشخص کنیم. برای تعیین موقعیت های اتمی در این بلور از یک ساختار مشابه یعنی  $Re_3B$  استفاده کرده ایم. با توجه به کار های تجربی موقعیت اتم های  $Zr$  همان موقعیت اتم های  $Re$  است، اما مکان اتم های آهن دقیقاً مکان اتم های  $B$  نبوده و باید به صورت نظری مشخص شوند. نتایج توافق خوبی را بین مکانی که ما به دست آورده ایم با نتیجه های تجربی و محاسباتی دیگران نشان می دهد. در محاسبه گرادیان میدان الکتریکی (EFG) تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) را به کار برده ایم و نتایج به دست آمده را با نتایج تجربی مقایسه کرده ایم. در مکان  $Fe$  به کار بردن تقریب GGA باعث شده است که مقدار گرادیان میدان الکتریکی به مقدار تجربی نزدیکتر شود. علامت گرادیان میدان الکتریکی در مکان آهن در محاسبات ما با نتیجه ای که دیگران به دست آورده اند یکسان است. محاسبات در حضور قطبش اسپینی داده های ما را به نتایج تجربی نزدیکتر کرده است. نتایج محاسبات گرادیان میدان الکتریکی خود را به دو روش امواج تخت بهبود یافته به علاوه اربیتال های موضعی ( $APW+lo$ ) با نتایج حاصل از اربیتال های خطی موفین-تین (LMTO) مقایسه کرده ایم. این مقایسه نشان می دهد که در مورد بلور  $Zr_3Fe$  در مکان آهن نتیجه روش  $APW+lo$  به تجربه نزدیک تر است. نمودار های چگالی الکترونی (DOS) را برای اتم آهن رسم نموده ایم. با توجه به این نمودار ها در یافته ایم که اربیتال  $d$  این اتم در خواص آن موثر تر از اربیتال های دیگر است. همچنین ما نشان داده ایم که سهم اربیتال  $p$  در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم آهن نسبت به اربیتال های دیگر بیشتر است. در مکان اتم های  $Zr$  تفاوت مقدار گرادیان میدان الکتریکی نشان می دهد که در این بلور اتم های  $Zr$  از نظر استوکیومتری به دو دسته تقسیم می شوند. این نتیجه در توافق با نتایج دیگران است. نتایج نشان می دهند که در

مکان یکی از اتم های Zr تقریب LDA و در مکان اتم Zr دیگر تقریب GGA مقدار گرادیان میدان الکتریکی محاسبه شده به داده تجربی نزدیک تر است. اثر محاسبات مغناطیسه و برهمکنش اسپین-مدار را در گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم های Zr نیز نشان داده ایم. در مقدار تجربی علامت گرادیان میدان الکتریکی مشخص نشده بود. محاسبات ما علامت آن را در این مکان ها مشخص کرد. در مکان اتم های Zr تعیین کرده ایم که کدام روش از روش های APW+lo و LMTO در محاسبه EFG نتایج نزدیک تر به تجربه به دست داده اند. در این مکان ها نیز با استفاده از نمودار های DOS نشان داده ایم که اربیتال d در ویژگی های اتم Zr موثرتر از بقیه اربیتال هاست و سهم اربیتال p در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی بیش از دیگر اربیتال ها می باشد. پیش از این در مکان هر یک از اتم های Zr گرادیان میدان الکتریکی به روش همبستگی زاویه ای مختل شده (PAC) اندازه گیری شده بود. در این روش اتم Ta به عنوان ناخالصی به بلور تزریق می شود و اندازه گیری گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم Ta انجام می شود. ما نیز محاسبات را با تزریق ناخالصی Ta در بلور  $Zr_3Fe$  ادامه می دهیم. اتم Ta جانشین اتمی می شود که از نظر شیمیایی به آن شبیه باشد. محاسبات نشان می دهند که اتم Ta به Zr شبیه می باشد. جانشین کردن اتم Ta در مکان اتم Zr را در چند مرحله انجام داده ایم. ابتدا این عمل را در سلول اولیه با غلظت ناخالصی زیاد انجام داده ایم. در این محاسبات اتم Ta در مکان هر دو نوع اتم Zr که در بالا شرح داده شدند قرار می گیرد. محاسبه EFG در این حالت مقادیری می دهد که نسبت به مقادیر به دست آمده از حالت بلور خالص به تجربه نزدیک تر هستند. سپس غلظت ناخالصی را در سلول اولیه کاهش می دهیم و مجدداً EFG را محاسبه می کنیم. این عمل نیز باعث نزدیک تر شدن نتایج به مقادیر تجربی می شود. در بخش دیگر با ایجاد یک ابر سلول از بلور  $Zr_3Fe$  و آرایش این ابر سلول با اتم Ta محاسبات را ادامه می دهیم. اولین نتایج را از یک ابر سلول  $1 \times 1 \times 1$  به دست آورده ایم که نسبت به نتایج حاصل از جانشانی ناخالصی در سلول اولیه، در توافق بهتری با نتایج تجربی هستند. در پی کاهش برهمکنش بین اتم های ناخالصی ابعاد سلول را گسترش داده مقادیر گرادیان میدان الکتریکی را در یک ابر سلول  $2 \times 1 \times 1$  محاسبه می کنیم. در نتیجه در ابر سلول  $2 \times 1 \times 1$  مقادیر باز هم به مقادیر تجربی نزدیک تر می شوند. در بخش آخر به دلیل نزدیک تر کردن سلول به حالت واقعی از یک ابر سلول  $2 \times 2 \times 1$  در محاسبه گرادیان میدان الکتریکی استفاده کرده ایم. نتیجه محاسبات این بخش نیز نشان می دهند که اختلاف مقادیر EFG به دست آمده، با مقادیر تجربی کمتر شده است.

واژه های کلیدی:  $Zr_3Fe$ , فلزات واسطه، ابر سلول، گرادیان میدان الکتریکی، پارامتر عدم تقارن



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: دستگاه های بس ذره ای</b>
۱	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ تقریب بی در رو (بورن- اپنهايمر)
۴	۳-۱ حل دستگاه بس الكتروني
۷	۴-۱ نظريه توماس-فرمی
۷	۵-۱ نظريه تابعی چگالی
۸	۶-۱ معادلات تک الكتروني كوهن-شم
۱۰	۷-۱ تابعی تبادلي-همبستگی
	<b>فصل دوم: روش حل معادلات كان-شم</b>
۱۵	۱-۲ مدل های پتانسیل
۱۶	۱-۱-۲ مدل پتانسیل موفین-تین (MT)
۱۶	۲-۱-۲ مدل پتانسیل کامل (FP)
۱۶	۲-۲ روش امواج تخت (PW)
۱۷	۳-۲ روش امواج تخت بهبود یافته (APW)
۱۸	۴-۲ روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)
۱۹	۵-۲ روش امواج تخت بهبود یافته خطی در مدل پتانسیل کامل (FP-LAPW)
۲۰	۶-۲ روش امواج تخت بهبود یافته خطی به علاوه اربیتال های موضعی LAPW+LO
۲۰	۷-۲ روش APW+lo
۲۱	۸-۲ روش APW+lo+LO
	<b>فصل سوم: بر همکنش فوق ریز</b>
۲۲	مقدمه

۲۳	۱-۳ بسط چند قطبی در الکترومغناطیس
۲۳	۲-۳ مشخصه هامیلتونی کل
۲۳	۱-۲-۳ یک هسته آزاد
۲۳	۲-۲-۳ یک گاز الکترونی آزاد
۲۴	۳-۲-۳ یک اتم
۲۵	۴-۲-۳ تعمیم به یک جامد
۲۵	۳-۳ استفاده از نظریه اختلال
۲۶	۴-۳ بر هم کنش بار - بار
۲۹	۵-۳ برهم کنش جریان - جریان
۳۰	۶-۳ جمله چهار قطبی
۰۳	۷-۳ جامدها
۳۱	۸-۳ عملگر گشتاور چهار قطبی الکتریکی هسته ای
۳۲	۹-۳ عملگر گرادیان میدان الکتریکی
۳۳	۱۰-۳ تراز های انرژی هامیلتونی چهار قطبی الکتریکی برای جامد ها
۳۴	۱۱-۳ شکافتگی چهار قطبی با تقارن محوری
۳۴	۱۲-۳ انحراف کم از تقارن محوری
۳۵	۱۳-۳ مثال تحلیلی ۱
۳۷	۱۴-۳ مثال تحلیلی ۲: $I=1$
۳۸	۱۵-۳ خواص تقارنی و انواع تقارن
۴۰	۱۶-۳ اتم های آزاد
۴۱	۱۷-۳ خواص تقارنی گرادیان میدان الکتریکی

## فصل چهارم: روش محاسبات و نتیجه گیری

۴۳	روش محاسبه
۴۵	۱-۴ محاسبات انجام شده در مکان اتم آهن

۱-۱-۴	تعیین مکان دقیق اتم آهن	۴۵
۲-۱-۴	تعیین مقدار گرادیان میدان الکتریکی (EFG)	۴۶
۳-۱-۴	اثر تقریب های LDA و GGA در گرادیان میدان الکتریکی	۴۶
۴-۱-۴	اثر برهم کنش نسبیتی اسپین - مدار و اثر قطبش اسپینی بر گرادیان میدان الکتریکی	۴۷
۵-۱-۴	تعیین روشی بهتر برای محاسبه ی گرادیان میدان الکتریکی	۴۷
۶-۱-۴	نمودارهای چگالی حالت ها (DOS)	۴۸
۷-۱-۴	محاسبه سهم اربیتال های مختلف در ایجاد EFG در مکان آهن	۵۲
۸-۱-۴	محاسبه سهم ظرفیت و شبکه در گرادیان میدان الکتریکی	۵۳
۲-۴	محاسبات در مکان اتم های Zr	۵۴
۱-۲-۴	اثر تقریب های LDA و GGA در محاسبه ی گرادیان میدان الکتریکی	۵۴
۲-۲-۴	اعمال برهم کنش های اسپین - مدار و اثر قطبش اسپینی	۵۵
۳-۲-۴	تعیین روشی بهتر برای محاسبه ی گرادیان میدان الکتریکی	۵۵
۴-۲-۴	نمودارهای چگالی حالت ها (DOS)	۵۶
۵-۲-۴	محاسبه سهم اربیتال های مختلف در ایجاد EFG	۵۹
۶-۲-۴	محاسبه سهم ظرفیت و شبکه در گرادیان میدان الکتریکی	۶۰
۳-۴	محاسبات در بلور $Zr_3Fe$ آلاینده شده به وسیله اتم Ta	۶۰
۱-۳-۴	محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم های Zr با ورود ناخالصی Ta	۶۰
۲-۳-۴	وارد کردن ناخالصی در سلول اولیه با درصد زیاد	۶۱
۳-۳-۴	وارد کردن ناخالصی در سلول اولیه با درصد پایین	۶۳
۴-۳-۴	علامت گرادیان میدان الکتریکی	۶۴
۵-۳-۴	بررسی نمودار DOS کل بلور آلاینده شده	۶۴
۴-۴	وارد کردن ناخالصی Ta در ابر سلول $Zr_3Fe$ در مکان اتم های Zr	۶۵
۱-۴-۴	محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در ابر سلول $1 \times 1 \times 1$ با جانشانی ناخالصی Ta	۶۶

۶۷.....۲-۴-۴ محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در ابر سلول  $2 \times 1 \times 1$

۶۸.....۳-۴-۴ محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در ابر سلول  $2 \times 2 \times 1$

۷۰.....منابع و مآخذ

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴۴	شکل (۴-۱). مقایسه نمودار های DOS کل و اربیتال های s, p و d اتم آهن
۴۹	شکل (۴-۲). نمودار چگالی حالت های اربیتال d و مولفه های آن
۵۰	شکل (۴-۳). نمودار DOS مولفه های اربیتال p
۵۱	شکل (۴-۴). نمودار چگالی حالت های عدم تقارن زاویه ای اربیتال p
۵۲	شکل (۴-۵). منحنی های DOS کل و DOS اربیتال های s, p, d برای اتم Zr(۱)
۵۷	شکل (۴-۶). منحنی های DOS کل و DOS اربیتال های s, p, d برای اتم Zr(۲)
۵۷	شکل (۴-۷). نمودار DOS عدم تقارن زاویه ای اتم Zr(۱)
۵۸	شکل (۴-۸). نمودار DOS عدم تقارن زاویه ای اتم Zr(۲)
۵۹	شکل (۴-۹). جانشانی اتم Ta در مکان اتم Zr(۱)
۶۱	شکل (۴-۱۰). جانشانی اتم Ta در مکان اتم Zr(۲)
۶۲	شکل (۴-۱۱). نمودار DOS کل بلور خالص و آلییده Zr <sub>3</sub> Fe
۶۵	شکل (۴-۱۲). جانشانی اتم Ta در مکان اتم Zr(۱) در ابر سلول ۱×۱×۲
۶۷	شکل (۴-۱۳). جانشانی اتم Ta در مکان اتم Zr(۱) در ابر سلول ۱×۲×۲
۶۸	شکل (۴-۱۴). جانشانی اتم Ta در مکان اتم Zr(۱) در ابر سلول ۱×۲×۲

## فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳). محدوده انرژی در هامیلتونی اتم.....	۲۴
جدول (۱-۴). مقادیر پارامتر عدم تقارن در مکان های مختلف Fe.....	۴۵
جدول (۲-۴). مقایسه مقادیر گرادیان میدان الکتریکی در مکان آهن با تقریب های LDA و GGA.....	۴۶
جدول (۳-۴). اثر بر همکنش های اسپین-مدار و قطبش اسپینی بر گرادیان میدان الکتریکی در مکان آهن.....	۴۷
جدول (۴-۴). مقایسه نتایج به دست آمده از روش های APW + Io و LMTO.....	۴۸
جدول (۵-۴). مقایسه سهم های مختلف در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم آهن.....	۵۳
جدول (۶-۴). مقایسه سهم های ظرفیت و شبکه در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی در مکان آهن.....	۵۴
جدول (۷-۴). گرادیان میدان الکتریکی در دو مکان متفاوت Zr.....	۵۴
جدول (۸-۴). مقایسه اثر بر هم کنش قطبش اسپینی و بر هم کنش اسپین مدار.....	۵۵
جدول (۹-۴). مقایسه سهم اربیتال های مختلف در ایجاد EFG.....	۶۰
جدول (۱۰-۴). مقایسه سهم ظرفیت و شبکه در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی.....	۶۰
جدول (۱۱-۴). اثر آرایش بلور در مکان اتم های Zr با در صد بالای ناخالصی Ta بر گرادیان میدان الکتریکی.....	۶۲
جدول (۱۲-۴). مقایسه مقادیر گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم های Zr در سلول اولیه Zr <sub>3</sub> Fe در حالتی که به وسیله اتم Ta جانشین شده اند.....	۶۳
جدول (۱۳-۴). مقایسه مقادیر گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم های Zr در ابرسلول ۱×۱×۱ با سلول اولیه.....	۶۶
جدول (۱۴-۴). مقادیر گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم های Zr در ابرسلول ۲×۱×۱.....	۶۸
جدول (۱۵-۴). مقادیر گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم های Zr در ابرسلول ۲×۲×۱.....	۶۹

## فصل اول

### دستگاه‌های بس ذره‌ای

#### ۱-۱ مقدمه

به دلیل عدم توانایی در فهم جزییات و برهمکنش‌های بین ذرات مدت‌ها فقط به بررسی دستگاه‌هایی پرداخته می‌شد که تعداد ذرات آن‌ها محدود بودند [۱]. در اوایل قرن بیستم دانشمندان با استفاده از فیزیک کوانتومی توانستند به توصیف بهتری در مورد اتم‌ها و تا حدودی ملکول‌ها دست‌یابند. ایشان به تدریج دستگاه‌هایی را مورد بررسی قرار دادند که دارای تعداد ذرات بیشتری بودند. به این دستگاه‌ها دستگاه‌های بس ذره‌ای گفته می‌شود. یک دستگاه بس ذره‌ای از تعداد زیادی ذرات مشابه و غیر مشابه تشکیل شده است که با یکدیگر برهمکنش می‌کنند. مساله مهم بعد از این حل یک دستگاه بس ذره‌ای بود. البته حل یک دستگاه بس ذره‌ای برای محاسبه خواص میکروسکوپی با فیزیک کلاسیک نیز قابل انجام است، اما شناسایی پتانسیلی که بتواند دستگاه را به طور کلی توصیف کند کار ساده‌ای نیست. این پتانسیل از ماده‌ای به ماده دیگر فرق می‌کند. عواملی نظیر فشار و دما نیز در تعیین آن موثراند. این مشکل با در نظر گرفتن پارامترهای بیشتر در پتانسیل قابل حل است. اما این راه حل سرعت محاسبه را کاهش می‌دهد. سرعت بالای محاسبات یکی از مزیت‌های روش حل کلاسیکی است.

یک جامد بلوری نمونه بسیار خوبی از یک دستگاه برهمکنشی است، که از تعداد بسیار زیادی الکترون وهسته تشکیل شده است. برای توصیف یک جامد بلوری باید به کمک فیزیک کوانتمی به حل معادله شرودینگر بس ذره ای برای دستگاه مورد نظر پرداخته شود. کاهش حجم محاسبات با در نظر گرفتن خواص تقارنی دستگاه مورد نظر و اعمال تقریب های مناسب انجام پذیر است. برای حل این معادله روش هایی وجود دارد که از آن جمله می توان رهیافت تابع موج و رهیافت تابعی چگالی را بیان کرد. در مرجع ۲ توضیح داده شده که در روش های مختلف برای حل معادله بس ذره ای، متغیر در نظر گرفته شده چه کمیتی است. به عنوان مثال در روش هایی مانند هارتتری و هارتتری-فوک تابع موج را به عنوان متغیر اصلی در نظر می گیرند. امروزه محاسبات ساختار نواری به طور عمده در رهیافت نظریه تابعی چگالی انجام می شود. نظریه تابعی چگالی رهیافتی مناسب برای اغلب محاسباتی است که منجر به پیشگویی خواص ماده چگال و دستگاه های ملکولی بزرگ می شود. امتیاز نظریه تابعی چگالی نسبت به رهیافت های تابع موجی این است که در آن چگالی به عنوان متغیر اساسی در نظر گرفته می شود که در آزمایشگاه قابل اندازه گیری است. سایر خواص دستگاه به صورت تابعی هایی از چگالی الکترونی بیان می شوند. مزیت دیگر چگالی الکترونی نسبت به تابع موج این است که چگالی فقط وابسته به سه متغیر مکانی است در حالی که تابع موج وابسته به  $3n$  متغیر است که در آن  $n$  تعداد ذرات موجود در دستگاه بس ذره ای است [۳-۵]. برای توصیف دستگاه بس ذره ای باید معادله زیر حل شود:

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j); \quad (1-1)$$

در معادله بالا  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$  تابع موج کل مربوط به الکترون ها و هسته ها است که در آن  $\vec{r}_i$  بردار مکان الکترون ها و  $\vec{R}_j$  بردار مکان هسته هاست. با فرض پایدار بودن دستگاه نسبت به زمان همان طور که دیده می شود بخش زمانی معادله حذف شده است. این به ساده تر شدن حل معادله کمک می کند. عملگر هامیلتونی در معادله بالا به صورت زیر نوشته می شود:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}; \quad (2-1)$$

در این رابطه  $\hat{T}_e$  انرژی جنبشی الکترون ها،  $\hat{T}_N$  انرژی جنبشی هسته ها،  $\hat{V}_{e-N}$  برهمکنش الکترون-هسته،  $\hat{V}_{e-e}$  برهمکنش الکترون-الکترون، و  $\hat{V}_{N-N}$  برهمکنش هسته - هسته می باشند.



$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad (3-1)$$

$$\hat{T}_N = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (4-1)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_i \sum_\alpha \hat{V}_{e-N}(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha), \quad (5-1)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (i \neq j), \quad (6-1)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_\beta V_{N-N}, \quad (\alpha \neq \beta). \quad (7-1)$$

ساده سازی دیگری که انجام می شود جدا کردن بخش بس الکترونی و بس هسته ای از یکدیگر در تابع موج کلی می باشد. جدا سازی به وسیله تقریب بی دررو انجام می شود.

### ۲-۱ تقریب بی در رو (بورن-اپنهایمر)

حل معادله شرودینگر که در بخش قبل ذکر شد به صورت تحلیلی غیر ممکن است. اما می توان با استفاده از برخی واقعیت های فیزیکی، تقریب هایی را برای حل معادله ذکر شده اعمال کرد به طوری که از کلیت مساله کاسته نشود. یکی از این تقریب ها تقریب بی در رو است. این تقریب برای اتم های سنگین نظیر وانادیم نتیجه خوبی می دهد اما برای اتم های سبک مثل هیدروژن ولتیم مناسب نیست [۶]. در این تقریب به دلیل جرم بسیار سنگین تر هسته ها نسبت به الکترون ها می توانیم هسته ها را در چارچوب مرجع الکترون ها ساکن فرض کنیم و هنگامی که حرکت یون ها را بررسی می کنیم توزیع ابر الکترونی اطراف آن ها را در حالت پایه در نظر بگیریم. بنابراین در هامیلتونی جمله مربوط به انرژی جنبشی هسته ها حذف می شود و عبارت مربوط به بر همکنش هسته ها به صورت یک مقدار ثابت در می آید. پس می توانیم بنویسیم:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \Psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}), \quad (8-1)$$

که  $\Phi(\{\vec{R}_j\})$  تابع موج یونی و  $\vec{R}_j$  بردار مکان یون ها به عنوان متغیر دینامیکی است و  $\Psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$  تابع موج الکترونی است.  $\vec{R}_j$  در این تابع پارامتر و  $\vec{r}_i$  به عنوان متغیر مکانی است. در صورت نوشتن معادله با این شکل از تابع خواهیم داشت:

$$H \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}) = E \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}), \quad (9-1)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_e \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}) &= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}) \\ &= \Phi(\{\vec{R}_j\}) \hat{T}_e \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}), \end{aligned} \quad (10-1)$$

$$\hat{V}_{e-e} \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}) = \Phi(\{\vec{R}_j\}) \hat{V}_{e-e} \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}), \quad (11-1)$$

$$\hat{V}_{N-N} \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \Phi(\{\vec{R}_j\}) = \Phi(\{\vec{R}_j\}) \hat{V}_{N-N} \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}), \quad (12-1)$$

هنگامی که دو متغیر در هامیلتونی وجود دارد به دلیل حرکت بسیار سریع الکترون ها نسبت به یون ها  $\vec{R}_j$  به عنوان پارامتر و  $\vec{r}_i$  را به عنوان متغیر در نظر می گیریم. بنابراین در رابطه بالا در عملگر هامیلتونی جمله  $\hat{V}_{e-N}$  تنها روی تابع الکترونی اثر می کند و تابع موج یونی در این رابطه مانند یک عدد رفتار می کند. مساله قابل توجه این است که جملات انرژی جنبشی و برهمکنش الکترون-الکترون فقط مربوط به یک دستگاه بس الکترونی هستند ( نه یک دستگاه بس هسته ای که نیروی قوی هسته ای در آن نقش دارد). این جملات مربوط به دستگاه خاصی نیستند و برای همه دستگاه های بس الکترونی حالت عمومی دارند. اطلاعات خاص دستگاه به طور کلی در  $V_{ext}$  داده می شود.

### ۳-۱ حل دستگاه بس الکترونی

با در نظر گرفتن تقریب بورن-اپنهایمر برای حل دستگاه بس الکترونی، از انرژی جنبشی هسته ها و برهمکنش آن ها با یکدیگر در عملگر هامیلتونی صرف نظر می شود. تنها جملاتی که در هامیلتونی باقی می ماندند مربوط به سهم الکترون ها هستند و انرژی پتانسیل برهمکنش الکترون-هسته به صورت پتانسیل خارجی ناشی از هسته ها در نظر گرفته می شود. بنابراین خواهیم داشت:

$$\{ \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \} \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \psi_r^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}). \quad (13-1)$$

برهمکنش الکترون-الکترون به فاصله نسبی بین آن ها بستگی دارد که این موضوع پیچیدگی بسیاری در حل مساله ایجاد می کند، و موجب ارایه روش های تقریبی متعدد برای حل معادله شرودینگر می شود. اولین مدل به کار گرفته شده در حل معادله شرودینگر مدل الکترون مستقل است. در این مدل در واقع تمام برهمکنش های الکترون-الکترون در عملگر هامیلتونی نادیده گرفته نمی شود بلکه اثر برهمکنش الکترون ها به صورت یک پتانسیل موثر همراه با پتانسیل دوره ای ناشی از یون ها در معادله شرودینگر تک الکترونی یک جا در نظر گرفته می شود. مدل الکترون

مستقل علی رغم ساده سازی زیادی که ایجاد می کند نتایج قابل قبولی در بسیاری از موارد مانند ضریب هال، که مستقل از زمان واهلش است به همراه داشته است. مهمترین اشکالی که تقریب الکترون مستقل دارد این است که در آن پراکندگی ناشی از برهمکنش های بین الکترونی نادیده گرفته می شود که این موضوع نقش ویژه ای در نظریه رسانش جامدات ایفا می کند. از جمله روش هایی که برای حل معادله شرودینگر بس ذره ای با استفاده از مدل الکترون مستقل معرفی شده اند، روش های هارتری و هارتری-فوک هستند. در این روش ها تابع موج به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می شود و با انتخاب تابع موج اولیه برای دستگاه و اعمال اصل وردش به جواب حالت پایه نزدیک می شویم. در این بخش به طور مختصر به معرفی رهیافت های فوق برای تبدیل معادله شرودینگر دستگاه الکترون های برهمکنشی در حضور پتانسیل خارجی به معادلات تک ذره ای می پردازیم. در این روش فرض بر این است که بتوان الکترون ها را به صورت منفرد بررسی کرد و برای هر الکترون به طور جداگانه معادله شرودینگر نوشت. اصولاً در این روش تابع موج کل به گونه ای انتخاب می گردد که معادلات تک ذره الکترونی از آن استخراج شود. یکی از مهمترین مزیت های این روش آن است که می توان محاسبات را با نظریه نواری پیوند زد. نظریه نواری در توصیف میکروسکوپی دستگاه های بس الکترونی کمک شایانی می کند. اساس این نظریه بر آن استوار است که به علت وجود تقارن انتقالی در جامدات بلوری، الکترون ها با اعداد کوانتومی بلوری  $k$  برچسب خورده از هم جدا می شوند. به این ترتیب در این نظریه برای هر الکترون معادله شرودینگر حل و تابع موج آن که موسوم به تابع بلاخ است به دست آورده می شود. در روش هارتری تابع موج به صورت حاصل ضرب توابع موج تک الکترونی که هر کدام وابسته به مختصات یک الکترون هستند در نظر گرفته می شود. این تابع به شکل زیر نوشته می شود:

$$\Psi_{\text{r}}^{\text{el}}(\{\vec{r}_i\}) = \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) \varphi(\vec{r}_3) \dots \quad (14-1)$$

تمام توابع موج تک الکترونی  $\varphi(\vec{r}_i)$  شرط هنجار بودن را دارا هستند.

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_i = 1 \quad (15-1)$$

مقدار انتظاری هامیلتونی را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$\langle \hat{H} \rangle_{\varphi} = \frac{(\varphi, \hat{H}, \varphi)}{(\varphi, \varphi)} \quad (16-1)$$

برای یافتن هریک از توابع موج تک الکترونی از اصل وردش  $\langle \delta \hat{H} \rangle = 0$  استفاده می کنیم. بنابراین معادله شرودینگر

تک الکترونی زیر به دست می آید.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + \hat{U}_{ion}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) + \hat{U}_{el} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (17-1)$$

این معادله به معادله هارتری شهرت دارد. پتانسیل به دست آمده شامل  $\hat{U}_{ion}$  ناشی از یون ها

$$\hat{U}_{ion}(\vec{r}) = Ze^2 \sum_j \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_j|}, \quad (18-1)$$

و  $U_{el}$  ناشی از سایر الکترون ها به صورت زیر است:

$$\hat{U}_{el}(\vec{r}) = e^2 \sum_j \int dr' |\varphi_j|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (19-1)$$

این پتانسیل به پتانسیل هارتری مشهور است. معادله هارتری باید به صورت خود سازگار حل شود. آزادی موجود در انتخاب تابع موج اولیه باعث بروز نقایصی در تقریب فوق می شود. یکی دیگر از اشکال های تقریب هارتری این است که تابع موج به کار گرفته شده در معادله هارتری تابع موج پادمقارن مناسب برای دستگاه های فرمیونی نمی باشد: تقریب دیگر تقریب هارتری-فوک است. برای رفع اشکال تابع موج در تقریب هارتری یعنی عدم خاصیت پادمتقارنی، در تقریب هارتری-فوک تابع موج را به صورت ترکیب خطی پاد مقارن از توابع موج تک الکترونی متعامد که شامل جهت گیری اسپین نیز باشد، به شکل دترمینان اسلیتر در نظر می گیریم [۷]. این دترمینان به شکل زیر است:

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (20-1)$$

مجددا با استفاده از اصل وردش به تعمیمی از معادله هارتری می رسیم که به معادله هارتری-فوک معروف است.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + \hat{U}_{ion}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) + \hat{U}_{el} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) \delta_{si,sj} = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (21-1)$$

جمله آخر سمت چپ تساوی مربوط به اثر سمتگیری نسبی اسپین دو الکترون می باشد که برهمکنش تبدیلی نام دارد. این جمله در صورتی وجود دارد که اسپین دو الکترون موازی باشد. در واقع پتانسیل تبدیلی با در نظر گرفتن فرمیون