



دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

## پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

محاسبه‌ی خواص ساختاری، الکترونی و گرادیان میدان الکتریکی ترکیبات  
 $\text{NpRh}_3$  و  $\text{NpPd}_3$

استاد راهنما

دکتر سید مهدی بیضایی

استاد مشاور

دکتر محمد خانزاده

دانشجو

نجمه موسوی

تاریخ: اسفند ۱۳۸۷

## فهرست مطالب

عنوان..... شماره صفحه

### فصل اول: مقدمه

تاریخچه..... ۱

### فصل دوم: حل معادلات بس ذره‌ای

۱-۲ مقدمه..... ۴

۲-۲ هامیلتونی دستگاه بس ذره‌ای..... ۶

۱-۲-۲ تقریب شبکه استاتیک..... ۷

۲-۲-۲ تقریب بورن اپنهايمر..... ۷

۳-۲ حل دستگاه بس الکترونی..... ۹

۱-۳-۲ تقریب هارتری فوک..... ۱۰

۲-۳-۲ قضایای هوهنبرگ کوهن..... ۱۰

۴-۲ نظریه کوهن و شم..... ۱۳

### فصل سوم: روش‌های حل معادلات تک الکترونی کوهن-شم

۱-۳ مقدمه..... ۱۸

۲-۳ محاسبه تقریبی انرژی پتانسیل برهم‌کنش تبادلی..... ۱۸

۱-۲-۳ تقریب چگالی موضعی برای انرژی پتانسیل تبادلی همبستگی (LDA)..... ۱۹

۲-۲-۳ تقریب چگالی اسپینی موضعی (LSDA)..... ۲۰

۳-۲-۳ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)..... ۲۰

۳-۳ امواج تخت بهبود یافته (APW)..... ۲۱

۴-۳ امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)..... ۲۵

۵-۳ امواج تخت بهبود یافته خطی با اوربیتال موضعی (LAPW+LO)..... ۲۷

۶-۳ روش پتانسیل کامل امواج تخت بهبود یافته خطی (FP-LAPW)..... ۲۸

### فصل چهارم برنامه کامپیوتری WIEN2k

۱-۴ مقدمه..... ۳۰

۲-۴ مرحله اول محاسبات ورود اطلاعات و آماده سازی اطلاعات..... ۳۱

۳-۴ مرحله دوم محاسبات - اجرای برنامه SCF..... ۴۱

۴-۴ مرحله سوم محاسبات - استخراج و تحلیل نتایج..... ۴۴

۱-۴-۴ برنامه DOS..... ۴۴

عنوان.....شماره صفحه

۴-۴-۲ برنامه ساختار نواری.....۴۵

۴-۴-۳ بهینه‌سازی.....۴۶

### فصل پنجم: محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و گرادیان میدان الکتریکی ترکیب $NpRh_3$

۵-۱ مقدمه.....۵۰

۵-۲ روش انجام محاسبات ترکیب  $NpRh_3$ .....۵۱

۵-۳ خواص ساختاری ترکیب  $NpRh_3$ .....۵۴

۵-۴ ساختار نواری.....۵۸

۵-۵ محاسبه چگالی حالت‌ها DOS.....۶۳

۵-۵-۱ محاسبه چگالی حالت ترکیب  $NpRh_3$ .....۶۳

۵-۶ ضریب گرمای ویژه الکترونی  $\gamma$ .....۶۹

۵-۷ گرادیان میدان الکتریکی.....۷۰

۵-۷-۱ تعریف گرادیان میدان الکتریکی.....۷۰

۵-۷-۲ تانسور گرادیان میدان الکتریکی.....۷۴

۵-۷-۳ منشا گرادیان میدان الکتریکی به بیانی دیگر.....۷۶

۵-۷-۴ محاسبه گرادیان میدان الکتریکی در روش FP-LAPW.....۷۶

۵-۷-۵ محاسبات گرادیان میدان الکتریکی ترکیبات  $NpRh_3$ .....۷۸

### فصل ششم: محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و گرادیان میدان الکتریکی ترکیب $NpPd_3$

۶-۱ مقدمه.....۸۲

۶-۲ روش انجام محاسبات ترکیب  $NpPd_3$ .....۸۲

۶-۳ خواص ساختاری ترکیب  $NpPd_3$ .....۸۵

۶-۴ ساختار نواری ترکیب  $NpPd_3$ .....۸۷

۶-۵ محاسبه چگالی حالت‌ها در ترکیب  $NpPd_3$ .....۹۱

۶-۶ ضریب گرمای ویژه الکترونی در ترکیب  $NpPd_3$ .....۹۷

۶-۷ محاسبات گرادیان میدان الکتریکی ترکیبات  $NpPd_3$ .....۹۸

### فصل هفتم: نتیجه‌گیری

نتیجه‌گیری.....۱۰۲

منابع.....۱۰۵

## فهرست شکل‌ها

عنوان.....	شماره صفحه
شکل ۱-۲ نحوه قرارگیری الکترون‌های ظرفیت و مغزه.....	۶
شکل ۲-۲ نمودار حل خودسازگار معادله کوهن و شم.....	۱۷
شکل ۱-۳ تقسیم فضا به دو ناحیه مافین تین و ناحیه بین جایگاهی.....	۲۲
شکل ۲-۳ تقسیم به ناحیه مافین-تین و ناحیه بین جایگاهی با پایه دو اتمی.....	۲۳
شکل ۳-۳ تصویر پیشنهادی برای پیدا کردن معادلات ناپایدار.....	۲۴
شکل ۱-۴ StructGen.....	۳۲
شکل ۲-۴ مرحله آماده‌سازی.....	۳۳
شکل ۳-۴ فایل Case.init.....	۳۵
شکل ۴-۴ فایل ورودی برنامه اجرایی LAPW1.....	۳۷
شکل ۵-۴ خطی سازی انرژی.....	۳۹
شکل ۶-۴ فایل ورودی برنامه اجرایی LAPW2.....	۴۰
شکل ۷-۴ طرحواره اجرای برنامه در WIEN2k.....	۴۳
شکل ۸-۴ فایل ورودی چگالی حالت‌ها.....	۴۴
شکل ۹-۴ فایل ورودی ساختار نواری.....	۴۵
شکل ۱۰-۴ تحلیل.....	۴۷
شکل ۱-۵ ساختار ترکیب $NpPd_3$ .....	۵۲
شکل ۲-۵ نمودار تغییرات انرژی کل بر حسب kpoint.....	۵۳
شکل ۳-۵: نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب GGA و GGA+SOC و	
GGA+Spin-polarized و GGA+SOC+spin-polarized.....	۵۶
شکل ۴-۵: نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب LDA و تقریب LDA+SOC.....	۵۷
شکل ۵-۵: ساختار نواری با استفاده از تقریب GGA+Spin-polarized در اسپین پایین.....	۵۹
شکل ۶-۵: ساختار نواری با استفاده از تقریب GGA+Spin-polarized در اسپین بالا.....	۵۹
شکل ۷-۵ ساختار نواری ترکیب $NpRh_3$ در تقریب GGA.....	۶۱
شکل ۸-۵ ساختار نواری ترکیب $NpRh_3$ در تقریب GGA+SOC.....	۶۲
شکل ۹-۵ ساختار نواری با استفاده از تقریب GGA+SOC+Spin-polarized در اسپین پایین.....	۶۲
شکل ۱۰-۵ ساختار نواری با استفاده از تقریب GGA+SOC+Spin-polarized در اسپین بالا.....	۶۲
شکل ۱۱-۵: چگالی حالت‌های الکترونی جزئی در تقریب GGA.....	۶۴

عنوان.....	شماره صفحه
شکل ۵-۱۲: چگالی حالت‌های الکترونی جزئی در تقریب GGA+SOC.....	۶۵
شکل ۵-۱۳: چگالی حالت‌های الکترونی کل در تقریب GGA.....	۶۵
شکل ۵-۱۴: چگالی حالت‌های الکترونی کل در تقریب GGA+SOC.....	۶۶
شکل ۵-۱۵: چگالی حالت‌های الکترونی کل در ترکیب $NpRh_3, Np, Rh$ در تقریب GGA.....	۶۶
شکل ۵-۱۶: چگالی حالت‌های الکترونی کل در ترکیب $NpRh_3, Np, Rh$ در تقریب GGA+SOC.....	۶۷
شکل ۵-۱۷: چگالی حالت‌های الکترونی کل با تقریب GGA+Spin-polarized.....	۶۷
شکل ۵-۱۸: چگالی حالت‌های الکترونی کل با تقریب GGA+Spin-polarized+SOC.....	
در فاز فرومغناطیس.....	۶۸
شکل ۵-۱۹: چگالی حالت‌های الکترونی جزئی با تقریب GGA+Spin-polarized+SOC.....	۶۸
شکل ۵-۲۰: سهم $\frac{1}{4}(P_x + P_y) - P_z$ اتم Rh در چگالی حالت در فشار صفر.....	۸۰
شکل ۵-۲۱: منحنی چگالی حالت‌ها در فشار صفر.....	۸۰
شکل ۵-۲۲: اثر فشار بر روی گرادیان میدان الکتریکی در تقریب GGA و GGA+SOC.....	۸۱
شکل ۶-۱: ساختار ترکیب $NpPd_3$ .....	۸۳
شکل ۶-۲: نمودار تغییرات انرژی کل بر حسب kpoint.....	۸۴
شکل ۶-۳: نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب GGA و GGA+SOC و GGA+Spin-polarized.....	
شکل ۶-۴: نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب LDA و LDA+SOC.....	۸۶
شکل ۶-۵: ساختار نواری با استفاده از تقریب GGA.....	۸۷
شکل ۶-۶: ساختار نواری با استفاده از تقریب GGA+SOC.....	۸۸
شکل ۶-۷: ساختار نواری در تقریب GGA+Spin-polarized در اسپین پایین.....	۸۹
شکل ۶-۸: ساختار نواری در تقریب GGA+Spin-polarized در اسپین بالا.....	۸۹
شکل ۶-۹: ساختار نواری در تقریب GGA+SOC+Spin-polarized در اسپین پایین.....	۹۰
شکل ۶-۱۰: ساختار نواری در تقریب GGA+SOC+Spin-polarized در اسپین بالا.....	۹۱
شکل ۶-۱۱: چگالی حالت جزئی ترکیب $NpPd_3$ در تقریب GGA.....	۹۳
شکل ۶-۱۲: چگالی حالت جزئی ترکیب $NpPd_3$ در تقریب GGA+SOC.....	۹۳
شکل ۶-۱۳: چگالی حالت‌های الکترونی کل ترکیب $NpPd_3$ در تقریب GGA.....	۹۴
شکل ۶-۱۴: چگالی حالت‌های الکترونی کل ترکیب $NpPd_3$ در تقریب GGA+SOC.....	۹۴

عنوان.....	شماره صفحه
شکل ۱۵-۶ چگالی حالت‌های الکترونی کل در ترکیب $\text{NpPd}_3, \text{Np}, \text{Pd}$ در تقریب GGA.....	۹۵
شکل ۱۶-۶ چگالی حالت‌های الکترونی کل در ترکیب $\text{NpPd}_3, \text{Np}, \text{Pd}$ در تقریب GGA+SOC.....	۹۵
شکل ۱۷-۶ چگالی حالت‌های الکترونی کل در ترکیب $\text{NpPd}_3, \text{Np}, \text{Pd}$ در تقریب GGA+SOC+ Spin-polarized.....	۹۶
شکل ۱۸-۶ چگالی حالت‌های الکترونی جزئی ترکیب $\text{NpPd}_3$ در تقریب GGA+SOC+Spin-polarized.....	۹۷
شکل ۱۹-۶ سهم $\frac{1}{4}(P_x + P_y) - P_z$ اتم Pd در چگالی حالت در فشار صفر.....	۹۹
شکل ۲۰-۶ منحنی چگالی حالت‌ها در فشار صفر.....	۱۰۰
شکل ۲۱-۶ اثر فشار بر روی گرادیان میدان الکتریکی در تقریب GGA و GGA+SOC و LDA+SOC.....	۱۰۱

## فهرست جدول‌ها

عنوان.....	شماره صفحه
جدول ۵-۱ . اطلاعات مورد نیاز برای ساختن فایل Structure NpRh <sub>3</sub> .....	۵۳
جدول ۵-۲: مقدار پارامتر شبکه و مدول حجمی و مشتق مدول حجمی.....	۵۷
جدول ۵-۳: محاسبه ضریب گرمای ویژه الکترونی در ترکیب NpRh <sub>3</sub> .....	۷۰
جدول ۵-۴: مولفه اصلی گرادیان میدان الکتریکی در مکان Rh.....	۷۹
جدول ۵-۵ عدم تقارن توزیع بار در اوربیتال p و d.....	۷۹
جدول ۶-۱ اطلاعات مورد نیاز برای ساختن فایل Structure NpPd <sub>3</sub> .....	۸۴
جدول ۶-۲: مقدار پارامتر شبکه و مدول حجمی و مشتق مدول حجمی.....	۸۶
جدول ۶-۳: محاسبه ضریب گرمای ویژه الکترونی در ترکیب NpPd <sub>3</sub> .....	۹۸
جدول ۶-۴: مولفه اصلی گرادیان میدان الکتریکی در مکان Pd.....	۹۸
جدول ۶-۵ عدم تقارن توزیع بار در اوربیتال p و d.....	۹۹

## چکیده

محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و گرادیان میدان الکتریکی ترکیبات  $\text{NpRh}_3$  و  $\text{NpPd}_3$  با استفاده از نظریه تابعی چگالی و امواج تخت بهبود یافته خطی با روش پتانسیل کامل (FP-LAPW) با استفاده از نرم افزار WIEN2k انجام شده است. محاسبات را با استفاده از تقریب GGA و LDA در حضور برهم کنش اسپین مدار و در غیاب آن انجام داده، همچنین اثر spin-polarized را نیز بر روی  $\text{NpRh}_3$  و  $\text{NpPd}_3$  بررسی می کنیم. نتایج شامل پارامتر شبکه، مدول حجمی و مشتق آن، ضریب گرمایی ویژه الکترونی، گرادیان میدان الکتریکی و اثر فشار بر روی آن است. محاسبات در ترکیب  $\text{NpRh}_3$  نشان می دهد که تقریب GGA+SOC+Spinpolarized در محاسبه پارامتر شبکه در توافق خوبی با مقدار تجربی و در ترکیب  $\text{NpPd}_3$  تقریب GGA+SOC+Spinpolarized در توافق خوبی با مقدار تجربی است. گرادیان میدان الکتریکی را در فشارهای مختلف را بررسی کردیم و به این نتیجه رسیدیم که با افزایش فشار گرادیان میدان الکتریکی افزایش پیدا می کند. همچنین سهم اوربیتال s-d در اتم Rh در ترکیب  $\text{NpRh}_3$  و در اتم Pd در ترکیب  $\text{NpPd}_3$  در مقابل سهم اوربیتال p-p خیلی کم است.



## فصل اول

### مقدمه

#### تاریخچه

بررسی خواص بلورها با در نظر گرفتن تمام برهم‌کنش‌های بین ذرات از دیدگاه مکانیک کوانتومی کاری بسیار پیچیده و در عمل بدون اعمال تقریب غیر ممکن است. برای بررسی خواص بلورها تاکنون راهها و تقریب‌های مختلفی ارائه شده است که از میان این روش‌ها نظریهٔ تابعی چگالی بهترین روش بوده است. قبل از اینکه نظریهٔ تابعی چگالی با اثبات قضایای هوهنبرگ-کوهن کامل شود، در سال ۱۹۲۷-۱۹۲۸ توماس و فرمی<sup>۱</sup> از چگالی به عنوان متغیر اصلی استفاده کرده‌اند. بعدها این نظریه توسط دیراک<sup>۲</sup> در سال ۱۹۳۰ و سپس توسط وایتس ذکر<sup>۳</sup> در سال ۱۹۳۵ کاملتر شد. مشکل تمامی این روش‌ها در آن بود که لازم است برای جملهٔ بزرگ انرژی جنبشی تقریب زده شود. لذا تقریب زیادی در محاسبات وارد می‌شد حال آنکه در نظریهٔ تابعی چگالی بخش عمده‌ای از انرژی جنبشی با دقت محاسبه می‌شود و تقریب نهایی تنها بر روی جمله کوچک تبدلی همبستگی اعمال می‌شود، لذا محاسبات از دقت قابل توجهی در مقایسه با روش مبتنی بر توماس-فرمی برخوردار است.

---

<sup>۱</sup> Tomas, Fermi

<sup>۲</sup> Dirak

<sup>۳</sup> Vaitis zeker

فلز نپتونیم<sup>۱</sup> در ابتدا به وسیله فرید<sup>۲</sup> و دیویدسون<sup>۳</sup> در سال ۱۹۴۸ با احیاء  $۵۰\mu g$   $NpF_3$  با بخار Ba در  $۱۲۰۰^\circ C$  تهیه شده است. روش مشابه بوسیله وسترام<sup>۴</sup> و ایرینگ<sup>۵</sup> استفاده شده است. نپتونیم خالص یک فلز نرم نقره اندود با نقطه ذوب  $۶۳۷^\circ C$  است. در زیر نقطه ذوب این فلز سه شکل بلوری متفاوت را بوجود می‌آورد. ساختار بلوری نپتونیم مکعبی، تتراگونال و اورتورمیک است. نپتونیم یک فلز واکنش پذیر است. اکتینیدها شامل ۱۵ از بین Ac تا Lr با عدد اتمی بین ۸۹-۱۰۳ هستند. سری اکتینیدها شامل تعدادی از عناصر نادر زمین است. خواص شیمیایی Ac (اکتنیوم) نسبت به La (لانتانیوم) شباهت کمتری نسبت به همدیگر دارد. همه اکتینیدها رادیواکتیو و دارای خواص فلزی هستند و جفت‌شدگی اسپین-مدار در آنها قابل ملاحظه است [۱]. مطالعات نشان می‌دهد که ترکیب  $NpRh_3$  و  $NpPd_3$  دارای خاصیت مغناطیسی است. زمانی که فاصله Np-Np نسبتاً کوچک باشد همپوشانی بین الکترون‌های  $5f$  اتم‌های همسایه بزرگ است و الکترون‌های  $5f$  به طور قابل ملاحظه از یون‌ها فاصله می‌گیرند و کمتر تحت تاثیر الکترون‌های s مغزه واقع می‌شوند در نتیجه با کوچک‌ترین تغییر فاصله در Np-Np، چگالی s در هسته نپتونیم، به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. همچنین فاصله جدایی نپتونیم-نپتونیم تاثیر مهمی را بر روی رفتار الکترون‌های  $5f$  دارند. عامل مهمی که باعث بروز ویژگی‌های گوناگون در ترکیب‌های اکتینید می‌شود ماهیت الکترون‌های  $5f$  اتم اکتینید است الکترون‌های  $5f$  در این ترکیبات جایگزیده هستند. در این پایان نامه دو ترکیب  $NpPd_3$  و  $NpRh_3$  را بررسی می‌کنیم. انتخاب این دو ترکیب به این دلیل است که آنها دارای ساختار بلوری یکسان هستند ولی از نظر مغناطیسی به ترتیب فرومغناطیس و پادفرومغناطیس هستند. در این پایان‌نامه به این مباحث می‌پردازیم. در فصل دوم به مطالعه سیستم‌های بس‌ذره‌ای، در فصل سوم حل معادلات کوهن شم، در فصل چهارم معرفی نرم‌افزار WIEN2k و فصل پنجم و فصل ششم در مورد خواص دو ترکیب  $NpPd_3$  و  $NpRh_3$  به ترتیب می‌پردازیم. در ابتدا با محاسبه انرژی کل بلورها در ثابت شبکه و رسم نمودار انرژی بر حسب حجم، خواص ساختاری شامل پارامتر تعادلی شبکه، مدول حجمی و مشتق آن را

<sup>۱</sup> Neptunium

<sup>۲</sup> Fried

<sup>۳</sup> Davidson

<sup>۴</sup> Westrum

<sup>۵</sup> Eyring

محاسبه می‌کنیم و مشاهده می‌کنیم که در هر دو ترکیب تقریب GGA با مقدار تجربی در توافق خوبی است. سپس محاسبه شامل چگالی حالت‌ها است که در تمام تقریب‌ها انجام شده است و مشاهده می‌شود که در برهم‌کنش اسپین مدار تاثیر زیادی دارد. همچنین ضریب گرمای ویژه را نیز محاسبه کرده، سپس گرادیان میدان الکتریکی اطراف هسته که ناشی از عدم تقارن توزیع ابر الکترونی است و سهم اوربیتال‌های مختلف در آن، در مکان هر یک از اتم‌ها محاسبه می‌شود.

## فصل دوم

### مطالعه دستگاه‌های بس ذره‌ای

#### ۱-۲ مقدمه:

هدف حل معادلات شرودینگر دستگاه‌های بس ذره‌ای<sup>۱</sup> است. برای حل معادلات شرودینگر بس ذره‌ای آنها را به چند معادله شرودینگر تک ذره‌ای تبدیل می‌کنیم و این معادلات را به صورت خودسازگار حل می‌کنیم [۲]. به دو روش کلاسیکی و کوانتومی می‌توان یک دستگاه بس ذره‌ای را مورد مطالعه و بررسی قرار داد. در بررسی کلاسیکی دستگاه‌های بس ذره‌ای بین اتم‌ها یک پتانسیل در نظر می‌گیریم و نیروی وارد بر هر اتم و انرژی کل دستگاه را با استفاده از این پتانسیل به دست می‌آوریم. مشکل اصلی این روش در انتخاب نوع پتانسیل مناسب برای هر ماده است، چون پتانسیل برای تمامی مواد مشابه نیست باید برای هر ماده یا لاقل هر دسته از مواد یک پتانسیل مخصوص به آن ساخته شود که این پتانسیل نیز با تغییر شرایط نظیر اعمال فشار به دستگاه تغییر می‌کند. این مشکل را می‌توان علی‌الاصول با به کارگیری پارامترهای بیشتر در عبارت پتانسیل رفع کرد که این کار نیز حجم محاسبات را افزایش می‌دهد و از طرف دیگر در صورت کاهش تعداد این پارامترها محاسبات دیگر دقت لازم را نخواهد داشت. در

---

<sup>۱</sup> Many-Body systems

بررسی کوانتومی هدف حل معادله شرودینگر کل بلور جهت تعیین توابع موج و ویژه مقادیر انرژی خواهد بود. حل چنین معادله شرودینگری به دلیل هامیلتونی پیچیده آن به دلیل وجود جملات برهم‌کنشی که معمولاً در هیچ دستگاهی قابل جداسازی نیستند عملاً غیر ممکن است. تنها راه موجود استفاده از روش‌های تقریبی مختلفی است که برای دستگاه‌های بس‌ذره‌ای در فیزیک ماده چگال ارائه شده‌اند و به مرور زمان توسعه یافته‌اند. اکثراً خواص فیزیکی یک دستگاه بس‌ذره‌ای مثل بلور به نحوی به انرژی کل یا تغییر در آن مربوط است. در روش‌های کوانتومی دستگاه را در اولین گام به دو بخش الکترونی و یونی تقسیم می‌کنیم و برای هر بخش معادله شرودینگر مربوط به آن را حل می‌کنیم و با استفاده از ویژه توابع و ویژه مقادیر خواص دستگاه را استخراج می‌کنیم. مزیت این روش مستحکم بودن مبنای کار است، زیرا بر پایه اصول اولیه مکانیک کوانتومی استوار است و تنها با این روش است که می‌توان خصوصیات کوانتومی دستگاه را مورد بررسی قرار داد. عیب این روش حجم زیاد محاسبات است که با استفاده از خواص تقارنی و اعمال تقریب‌های مناسب این حجم زیاد محاسبات را تا حدودی کاهش می‌دهیم. به دو روش می‌توانیم این معادلات شرودینگر بس‌ذره‌ای را به معادلات شرودینگر تک ذره‌ای تبدیل کنیم.

۱- روش هارتتری<sup>۱</sup> و هارتتری-فوک<sup>۲</sup>

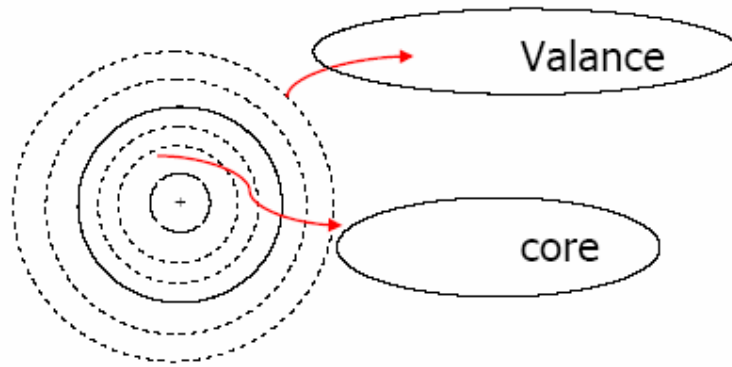
۲- نظریه تابعی چگالی

یک جامد مجموعه‌ای از ذرات باردار مثبت سنگین (هسته) و ذرات باردار منفی سبک (الکترون) است. محل قرارگیری الکترون‌های ظرفیت و الکترون‌های مغزه در شکل ۱-۲ آورده شده‌است.

---

<sup>۱</sup> Hartree

<sup>۲</sup> Hartree Fock



شکل ۲-۱: محل قرارگیری الکترون‌های ظرفیت<sup>۱</sup> و مغزه<sup>۲</sup>

الکترون‌های موجود در جامدات بلوری به دو دسته تقسیم می‌شود:

۱- الکترون‌های مغزه: وابستگی آنها به هسته زیاد است و نقش آنها در خواص فیزیکی بلور اندک است.

۲- الکترون‌های ظرفیت (والانس): وابستگی آنها به هسته کم است و گسترش آنها بنا بر شرایط محیط همانند خواص شیمیایی و ساختار بلور تغییر می‌کند. خواص عمده بلور ناشی از این الکترون‌ها می‌باشد.

مجموعه هسته و الکترون‌های مغزه اطراف آن را در بلور یون می‌نامیم.

## ۲-۲ هامیلتونی دستگاه بس ذره‌ای:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\vec{R}_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{M_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\alpha i, \alpha j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_{\alpha i} - \vec{R}_{\alpha j}|}$$

(۱-۲-۲)

جمله اول و دوم به ترتیب انرژی جنبشی برای هسته و الکترون است. جمله سوم مربوط به برهم‌کنش بین هسته و الکترون‌ها، جمله چهارم مربوط به برهم‌کنش بین الکترون-الکترون و جمله پنجم مربوط به برهم‌کنش بین هسته-هسته است [۲].

<sup>۱</sup> Valance  
<sup>۲</sup> Core

$\vec{R}_\alpha =$  مختصات هسته،  $\vec{r}_i =$  مختصات الکترون‌ها،  $M_\alpha =$  جرم هسته و  $M_i =$  جرم الکترون‌ها است.

معادله شرودینگر دستگاه بس ذره‌ای:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (2-2-2)$$

$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ : تابع موج کل دستگاه است.

با توجه به هامیلتونی دستگاه به علت برهم‌کنشی که بین الکترون و یون وجود دارد الکترون‌ها و یون‌ها را نمی‌توانیم از همدیگر جدا کنیم تا بتوانیم یکسری معادلات تک ذره‌ای بنویسیم.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \quad (3-2-2)$$

برای جداسازی بخش الکترونی و یونی معادله شرودینگر باید از یکی از دو تقریب زیر استفاده کنیم:

۱- تقریب شبکه استاتیک

۲- تقریب بورن اپنهایمر<sup>۱</sup>

### ۱-۲-۲ تقریب شبکه استاتیک

برای حل معادله شرودینگر مستقل از زمان در این تقریب فرض می‌کنیم که یون‌ها در مکان تعادلی خود ثابتند.

### ۲-۲-۲ تقریب بورن اپنهایمر

دستگاه‌هایی که ما در فیزیک ماده چگال با آنها سروکار داریم از مجموعه‌ای از الکترون‌ها و هسته‌ها تشکیل شده‌اند. با استفاده از تقریب بورن-اپنهایمر حساب الکترون‌ها را از هسته‌ها می‌توان جدا کنیم و دو حرکت را به طور جداگانه بررسی می‌کنیم [۳]:

۱- حرکت الکترون‌ها

۲- حرکت هسته‌ها

۱- حرکت الکترون‌ها: به دلیل این‌که یون‌ها در قیاس با الکترون‌ها بسیار سنگینتر هستند هنگام بررسی حرکت الکترون‌ها، می‌توان یون‌ها را ساکن در نظر گرفت. در این حالت تابع موج به صورت زیر نوشته می‌شود:

<sup>۱</sup> Born-Oppenheimer Approximation

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Psi_r^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi(\vec{R}_\alpha) \quad (۴-۲-۲)$$

که  $\phi(\vec{R}_\alpha)$  تابع موج مربوط به یون،  $\Psi_r^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$  تابع موج مربوط به الکترون،  $\vec{r}_i$ ، مختصه الکترون،  $\vec{R}_\alpha$ ، مختصه یون است.

وقتی الکترون‌ها را بررسی می‌کنیم و مکان یون‌ها را ثابت در نظر می‌گیریم در نتیجه  $\vec{R}_\alpha$  به عنوان پارامتر عمل کرده و  $\vec{r}_i$  متغیر اصلی است.

انرژی جنبشی در مکان یون:

$$T_N = 0 \quad (۵-۲-۲)$$

انرژی پتانسیل برهم‌کنش الکترون-یون و یون-یون به صورت زیر بیان می‌شود:

$$V_{e-N} = \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_i}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (۶-۲-۲)$$

$$V_{N-N} = cte \quad (۷-۲-۲)$$

هامیلتونی دستگاه را به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \quad (۸-۲-۲)$$

با توجه به ثابت بودن پتانسیل یون،  $V_{N-N} = cte$  می‌توان آن را به صورت لحظه‌ای برابر با صفر در نظر بگیریم است. در نتیجه برای هامیلتونی داریم:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \quad (۹-۲-۲)$$

در نتیجه برای معادله شرودینگر داریم:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}) \Psi_r^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_{el} \Psi_r^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (۱۰-۲-۲)$$

۲- حرکت هسته‌ها: از آنجایی که الکترون‌ها در مقایسه با هسته بسیار سریعتر حرکت می‌کنند می‌توان فرض کرد که الکترون‌ها به سرعت می‌توانند خود را با حالت پایه جدید وفق دهند. در این حالت چون حرکت هسته را نیز بررسی می‌کنیم  $R_\alpha$  دیگر پارامتر نیست بلکه یک متغیر است.

با توجه به حالت ۱ و ۲ داریم:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (۱۱-۲-۲)$$

با جایگذاری رابطه (۴-۲-۲) در رابطه بالا داریم:

$$\hat{H}(\Psi_r^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi(\vec{R}_\alpha)) = E_{tot}(\Psi_r^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi(\vec{R}_\alpha)) \quad (۱۲-۲-۲)$$

معادله (۱۰-۲-۲) را در رابطه قبل وارد می‌کنیم و در نتیجه داریم:



$$\left(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N}\right)\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) = E_{tot}\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) \quad (13-2-2)$$

هامیلتونی مربوط به حرکت هسته را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}\right)\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) = E_{el}\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) \quad (14-2-2)$$

رابطه بالا را در (13-2-2) جایگذاری می‌کنیم:

$$\left(\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}\right)\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) + E_{el}\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) = E_{tot}\left(\psi_r^{el}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right)\right) \quad (15-2-2)$$

حرکت هسته را در نظر داریم در نتیجه داریم:

$$\left(\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \hat{E}_{el}\right)\phi\left(\vec{R}_\alpha\right) = E_{tot}\phi\left(\vec{R}_\alpha\right) \quad (16-2-2)$$

هسته‌ها سنگین و دارای طول موج دوبروی کوتاه هستند لذا می‌توان معادله مربوط به آنها را به روش کلاسیکی حل کرد. در صورتی که در مورد الکترون‌ها معادله را به روش کوانتومی حل می‌کنند. چندین روش برای حل معادله (9-2-2) وجود دارد که در ادامه به آنها می‌پردازیم.

## ۳-۲ حل دستگاه بس الکترونی

ابتدا باید معادله شرودینگر بس الکترونی را به تعدادی معادله شرودینگر تک ذره تبدیل

کنیم. برای این کار از دو روش زیر استفاده می‌کنیم.

۱- روش هارتری-فوک این روش برای اتم و مولکول مناسب است و در شیمی کوانتومی مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای جامدات دقت آن کم است. در این روش تابع موج  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)$  که شامل  $3n$  متغیر است ( $n$  تعداد ذرات) به عنوان متغیر اساسی در نظر گرفته می‌شود.

۲- روش نظریه تابعی چگالی و روش توماس فرمی

در این روش چگالی الکترونی به عنوان متغیر اساسی در نظر گرفته می‌شود و با وردش انرژی نسبت به آن، معادلات تک ذره (معادلات کوهن-شم) به دست می‌آید.

## ۳-۲-۱ تقریب هارتری-فوک

در تقریب هارتری [۴]،  $\psi$  را با حاصلضرب  $N$  تا اوربیتال اسپینی متعامد  $\psi_1(\bar{x}_1)$  در نظر می‌گیریم که هر کدام حاصلضرب یک اوربیتال فضایی  $\phi_k(\bar{x})$  و یک اوربیتال اسپینی  $\sigma(s)$  است.

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots) = \psi_1(\bar{x}_1) \psi_2(\bar{x}_2) \dots \quad (۱-۳-۲)$$

در روش هارتری-فوک تابع موج را به صورت دترمینان اسلیتر می‌نویسند، که شکل این دترمینان به صورت زیر است:

$$\psi_{HF}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \dots & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \dots & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \dots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad (۲-۳-۲)$$

و  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  ضریب بهنجارش تابع موج است.

تقریب هارتری-فوک روشی است که به وسیله آن می‌توان اوربیتال متعامد  $\psi(\bar{x}_1)$  را کمینه کنیم.

### ۲-۳-۲ قضایای هوهنبرگ کوهن<sup>۱</sup>

برای یک دستگاه الکترونی توصیف شده بوسیله هامیلتونی (۲-۳-۶) تابع موج حالت پایه و انرژی حالت پایه به وسیله کمینه کردن تابعی انرژی  $E[\psi]$  مشخص می‌شود [۵۲].

$$E[\psi] \geq E_{gs} \quad (۱۵-۳-۲)$$

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (۱۶-۳-۲)$$

در این بررسی حالت غیر تبهگن را در نظر می‌گیریم.

**قضیه ۱-** یک دستگاه بس الکترونی را در نظر بگیرید که در حالت پایه و تحت تاثیر پتانسیل خارجی موضعی و استاتیک قرار دارد چگالی الکترونی منحصر بفردی، پتانسیل خارجی را

<sup>۱</sup> The Hohenberg-Kohn Theory

مشخص می‌کند. به عبارت دیگر یک رابطه یک به یک بین چگالی حالت پایه  $\rho(\vec{r})$  دستگاه چند الکترونی (اتم، مولکول، جامد) و پتانسیل خارجی  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  وجود دارد.

اثبات: چگالی الکترونی  $\rho(\vec{r})$  را برای حالت پایه غیر تبهگن دستگاه  $N$  الکترونی در نظر می‌گیریم. از برهان خلف استفاده می‌کنیم. فرض می‌کنیم که دو پتانسیل خارجی  $V(\vec{r})$ ،  $V'(\vec{r})$  موجود است که با  $\rho(\vec{r})$  یکسان در حالت پایه مشخص می‌شوند و در نتیجه هامیلتونی  $H$  و  $H'$  که چگالی حالت پایه آنها یکسان است را خواهیم داشت. حال تابع موج بهنجار شده با  $\psi$ ،  $\psi'$  که متفاوت هستند در نظر می‌گیریم. برای اثبات قضیه  $\psi'$  را به عنوان تابع آزمون برای  $H$  در نظر می‌گیریم رجوع شود به معادله (۲-۳-۱۵)

$$\begin{aligned} E_{\text{gs}} \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E'_{\text{gs}} + \int \rho(\vec{r}) (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) d\vec{r} \end{aligned} \quad (۲-۳-۱۷)$$

$E_{\text{gs}}$  و  $E$  به ترتیب انرژی حالت پایه  $H$  و  $H'$  هستند. به طور مشابه  $\psi$  را به عنوان تابع موج برای  $H'$  در نظر می‌گیریم.

$$\begin{aligned} E'_{\text{gs}} \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \\ &= E_{\text{gs}} - \int \rho(\vec{r}) (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) d\vec{r} \end{aligned} \quad (۲-۳-۱۸)$$

با جمع این دو رابطه داریم:  $E_{\text{gs}} + E'_{\text{gs}} < E'_{\text{gs}} + E_{\text{gs}}$  در نتیجه برای  $\rho(\vec{r})$  یکسان نمی‌توانیم پتانسیل متفاوتی داشته باشیم بنابراین چگالی  $\rho(\vec{r})$  منجر به یک  $V(\vec{r})$  شده و همه خواص حالت پایه، انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل  $V[\rho(\vec{r})]$  و انرژی کل  $E[\rho(\vec{r})]$  را تعیین می‌کند. یعنی با توجه به این قضیه: با داشتن  $V(\vec{r})$  مقدار تابع  $\psi$  معلوم است و در نتیجه  $\rho(\vec{r})$  مشخص می‌شود. با توجه به این برهان می‌توانیم با داشتن چگالی  $\rho(\vec{r})$  و در نتیجه  $\psi$  و مقدار  $V(\vec{r})$  را بدست بیاوریم. در حقیقت یک تناظر یک به یک بین چگالی، تابع موج و پتانسیل به این شکل وجود دارد:  $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow \psi \leftrightarrow V(\vec{r})$  وجود دارد. انرژی کل به صورت زیر بیان می‌شود [۲]:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \\ &= F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (۲-۳-۱۹)$$

تعریف می‌کنیم:

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (۲-۳-۲۰)$$

$$V_{ee} = J + \text{جمله غیر کلاسیکی} \quad (۲۱-۳-۲)$$

**قضیه دوم-** برای یک پتانسیل خارجی معین، انرژی حالت پایه دستگاه بس ذره‌ای تابع منحصر بفردی از چگالی حالت پایه است. تابع انرژی از اصل وردشی نسبت به چگالی تبعیت می‌کند. ثابت می‌کنیم چگالی که منجر به انرژی حالت پایه می‌شود همان چگالی حالت پایه است. طبق قضیه اول  $\psi(\bar{r})$  تابع یکتایی از  $\rho(\bar{r})$  است. بنابراین کلیه خواص دستگاه از جمله انرژی کل دستگاه تابع یکتایی از چگالی است. بنابراین:

$$E[\rho(\bar{r})] = \langle \psi[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho(\bar{r})] \rangle + \langle \psi[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{e-e} + \hat{T} | \psi[\rho(\bar{r})] \rangle \quad (۲۲-۳-۲)$$

در حالت کلی به ازای هر  $\rho(\bar{r})$  یک تابعی انرژی  $E[\rho(\bar{r})]$  تعریف می‌شود.

تعریف می‌کنیم:

$$F[\rho(\bar{r})] = \min \langle \psi[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{e-e} + \hat{T} | \psi[\rho(\bar{r})] \rangle \quad (۲۳-۳-۲)$$

فرض می‌کنیم  $\psi_{min}^n(\bar{r})$  تابع موجی باشد که  $\langle \psi[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{e-e} + \hat{T} | \psi[\rho(\bar{r})] \rangle$  را کمینه کند.

$$F[\rho(\bar{r})] = \langle \psi_{min}[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{e-e} + \hat{T} | \psi_{min}[\rho(\bar{r})] \rangle \leq \langle \psi_{gs}[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{e-e} + \hat{T} | \psi_{gs}[\rho(\bar{r})] \rangle \quad (۲۴-۳-۲)$$

طبق تعریف تابعی انرژی در رابطه (۲۲-۳-۲) تابعی متناظر با  $\psi_{min}^n(\bar{r})$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E[\rho(\bar{r})] = \langle \psi[\rho(\bar{r})] | \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T} | \psi[\rho(\bar{r})] \rangle = \int V_{ext}\rho(\bar{r})d\bar{r} + F[\rho(\bar{r})] \quad (۲۵-۳-۲)$$

که در آن  $\psi_{min}^n(\bar{r})$  تابع موج متناظر با چگالی است که  $E[\rho(\bar{r})]$  را کمینه می‌کند. اگر این چگالی مساوی چگالی حالت پایه باشد قضیه اثبات شده است اما اگر فرض کنیم این چگالی با چگالی حالت زمینه مساوی نباشد بنابراین طبق خاصیت انرژی حالت پایه داریم:

$$E[\rho(\bar{r})] \geq E_{gs}[\rho(\bar{r})] \quad (۲۶-۳-۲)$$

با جایگذاری رابطه (۲۵-۳-۲) در رابطه بالا داریم:

$$\int V_{ext}\rho(\bar{r})d\bar{r} + F[\rho(\bar{r})] \geq E_{gs}[\rho(\bar{r})] \quad (۲۷-۳-۲)$$

انرژی حالت پایه به صورت زیر تعریف می‌شود: