





دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش ماده چگال

بررسی خواص اپتیکی بلور $UPtGe$

استاد راهنما:

دکتر سعید جلالی

پژوهشگر:

سعید پورمسعود

آبان ماه ۱۳۸۹

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 ماده چگال آقای سعید پورمسعود

تحت عنوان

بررسی خواص اپتیکی بلور $UPtGe$

در تاریخ ۱۳۸۹/۸/۲۳ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضا

با مرتبه ی علمی استادیار

دکتر سعید جلالی اسدآبادی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

امضا

با مرتبه ی علمی استادیار

دکتر امین اله واعظ

۲- استاد داور داخل گروه

امضا

با مرتبه ی علمی استادیار

دکتر سید جواد هاشمی فر

۳- استاد داور خارج از گروه

امضای مدیر گروه

دکتر حمیدرضا فلاح

سپاسگزاری و تشکر

بعد از حمد و سپاس خداوند، از پدر و مادر خود که در طول مدت تحصیل، از هیچ کوششی در حق اینجانب کوتاهی نکرده بسیار سپاسگزارم. برای آنان سلامتی و عمر باعزت از درگاه خداوند منان خواهانم.

از راهنمایی‌های به‌جا و ارزنده استاد راهنمای اینجانب، جناب آقای دکتر سعید جلالی کمال تشکر را دارم. در واقع، انجام این پایان‌نامه بدون کمک ایشان برای حقیر میسر نبود. همگان، به تعهد و دلسوزی او در قبال وظیفه خطیر خود آگاه می‌باشند. برای ایشان در طول زندگی پربار خود سلامتی و موفقیت آرزو دارم.

از سرکارخانم شکوفه خسروی زاده و آقای محمد دهقانی که به حق، معنای حدیث "زکاه العلم نشره" را به خوبی فهمیده و به کار می‌بستند کمال قدردانی را دارم. امیدوارم که شاهد موفقیت‌های روزافزون ایشان باشم.

از آقایان محمد اقبالی و محمد زرشناس که همیشه نه در مقابل، بلکه موافق و کنار من بودند سپاسگزاری می‌کنم.

از تمامی دوستان خود به ویژه آقایان مرتضی صالحی، اسماعیل قاسمی خواه و خانم فاطمه و کیلی که همیشه مرا مورد لطف و محبت خود قرار می‌دادند سپاسگزارم. امید دارم که بتوانم روزی پاسخ‌گوی لطف این عزیزان باشم.

چکیده

امروزه نظریه تابعی چگالی و دسته معادلات تک ذره کان-شم که برپایه این نظریه استوار شده اند، به عنوان یک روش دقیق برای محاسبات ساختار الکترونی جامدات به حساب می آیند. انرژی تبدلی موجود در دسته معادلات کان-شم از جمله انرژی تبدلی همبستگی را می توان با استفاده از تقریب‌هایی چون تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) محاسبه کرد. بلور UPtGe در بین سری ترکیبات (T= Pt, Ni, Pd) تنها بلوری است که ساختار مغناطیسی پیچشی یا سیکلوئیدی دارد. این بلور در دمای ۵۰K پادرومغناطیس می شود. البته برای این دما مقادیر دیگری مثل ۵۱K و ۵۲K نیز ذکر شده است. برای این بلور ساختارهای مختلفی مثل TiNiSi و CeCu₂ نیز پیشنهاد شده است، اما طبق گزارشات بعدی ساختار پایدار این بلور ساختار EuAuGe می باشد. در سلول واحد این بلور دو اتم اورانیوم وجود دارد. معلوم شده است که این دو اتم اورانیوم گشتاورهای مغناطیسی مختلفی را از خود نشان می دهند، زیرا این دو اتم دارای دو گروه نقطه‌ای متفاوت می باشند. اتم های U₁ و U₂ به ترتیب دارای همسایگان نزدیک Ge و Pt می باشند. خواص اپتیکی این بلور نظیر ثابت دی الکتریک، ضریب انعکاس، ضریب جذب و... با استفاده از روش‌های تجربی نظیر اشعه X و پراش نوترونی بررسی شده اند. این نتایج نشان می دهند که نمودارهای بخش‌های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک، توابع پهنی برحسب انرژی می باشند. همچنین برای تمام خواص اپتیکی ناهمسانگردی در بین راستاهای مختلف دیده می شود. نتیجه مربوط به ضریب انعکاس نشان می دهد که این بلور دارای خاصیت فلزی می باشد و این ویژگی در راستای b نمود بیشتری پیدا می کند. در این پایان نامه محاسبات خود را با استفاده از کد محاسباتی WIEN2K انجام داده ایم. پارامترهای شبکه این بلور را با استفاده از تقریب PBE-GGA به دست آورده ایم که در توافق خوبی با مقادیر تجربی آن می باشند. خواص مغناطیسی این بلور با استفاده از تقریب بالا مورد بررسی قرار گرفت اما همان طور که انتظار می رفت نتایج آن با تجربه هماهنگ نبود. برای رفع این نقیصه از تقریب LDA+U+SO استفاده شد، که نتایج آن در تناظر خوبی با یافته های تجربی است. بررسی ساختار الکترونی این بلور نشان می دهد که نمودار چگالی حالت‌های اوربیتال‌های ۵f دو اتم اورانیوم در سطح فرمی هیبریدشدگی قوی باهم ندارند. در نهایت ویژگی‌های اپتیکی این بلور را محاسبه کرده ایم که نمودارهای این ویژگی‌ها نشان دهنده تناظر خوب بین تجربه و محاسبه است. نمودارهای پهنی برای بخش‌های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک برحسب انرژی به دست آمده است که در آنها ناهمسانگردی اپتیکی برای هر سه راستا دیده می شود.

کلید واژه ها: روش PBE-GGA، روش LDA+U+SO، خواص اپتیکی،

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: نظریه‌ی تابعی چگالی
۱-۱	مقدمه
۲-۱	دستگاه بس ذره‌ای
۱-۲-۱	تقریب بورن-اپنهايمر
۳-۱	نظریه‌ی تابعی چگالی
۴-۱	توابع پایه برای حل معادله‌های کان-شم
۱-۴-۱	امواج تخت بهبود یافته (APW)
۲-۴-۱	امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)
۳-۴-۱	امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)
۴-۴-۱	امواج تخت بهبود یافته به همراه اوربیتال‌های موضعی
۵-۱	تابع انرژی تبادلی - همبستگی
۶-۱	تقریب چگالی موضعی (LDA)
۷-۱	تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۸-۱	تقریب میدان موضعی
۹-۱	استتار
۱۰-۱	نظریه‌ی استتار توماس-فرمی
۱۱-۱	نظریه‌ی استتار لینهارد
۱۲-۱	استتار لینهارد وابسته به بسامد
	فصل دوم: بررسی نظری ویژگی‌های اپتیکی مواد
۱-۲	مقدمه
۲-۲	نظریه‌ی ماکروسکوپی ثابت‌های اپتیکی در فلزهای همگن
۳-۲	رابطه‌ی ساختاری موضعی و غیر موضعی برای رسانندگی
۴-۲	رابطه‌ی موضعی برای رسانندگی و بیان ثابت‌های اپتیکی

صفحه

عنوان

۲۹.....	۵-۲ نظریه‌ی درود برای ثابت‌های اپتیکی حامل‌های آزاد.....
۳۲.....	۱-۵-۲ محدوده‌ی غیر واهلش.....
۳۳.....	۲-۵-۲ محدوده‌ی واهلش ($\omega_p \tau \ll 1$ یا هم ارز آن $\hbar\omega_p < \hbar\omega < \gamma$).....
۳۳.....	۳-۵-۲ محدوده‌ی فرا بنفش.....
۳۴.....	۶-۲ تبدیلات کرامرز- کرونینگ.....
۳۵.....	۷-۲ بیان کوانتومی تابع دی‌الکتریک.....
۳۹.....	۸-۲ چند قاعده برای تابع دی‌الکتریک.....
۴۰.....	۹-۲ بیان کوانتومی تابع دی‌الکتریک در بلورها.....

فصل سوم: بلور UPtGe

۴۳.....	۱-۳ مقدمه.....
۴۴.....	۲-۳ ویژگی‌های ساختاری و الکترونی.....
۴۸.....	۳-۳ ویژگی‌های مغناطیسی.....
۵۲.....	۴-۳ ویژگی‌های ناهمسانگردی اپتیکی بلور UPtGe.....

فصل چهارم: بررسی ویژگی‌های بلور UPtGe

۶۰.....	۱-۴ مقدمه.....
۶۱.....	۲-۴ ویژگی‌های ساختاری بلور UPtGe.....
۶۲.....	۳-۴ روش و جزییات انجام محاسبات.....
۶۳.....	۴-۴ نتایج محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری.....
۶۶.....	۵-۴ ویژگی‌های مغناطیسی.....
۶۷.....	۶-۴ نمودار ساختار نواری.....
۶۹.....	۵-۴ چگالی حالت‌های کل و جزیی.....
۷۱.....	۶-۴ روش محاسبه‌ی ویژگی‌های اپتیکی بلورها با استفاده از نرم افزار WIEN2K.....
۷۴.....	۷-۴ برهم کنش اسپین- مدار.....

صفحه	عنوان
۷۶.....	۸-۴ ویژگی‌های اپتیکی بلور UPtGe.....
۷۶.....	۱-۸-۴ ثابت دی‌الکتریک.....
۸۰.....	۲-۸-۴ تابع اتلاف.....
۸۱.....	۳-۸-۴ ضریب انعکاس.....
۸۳.....	۴-۸-۴ ضریب شکست.....
۸۴.....	۵-۸-۴ ضرایب خاموشی و جذب.....
۸۶.....	منابع و مآخذ.....

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۸	جدول ۱-۲ ثابت‌های اپتیکی.....
۴۵	جدول ۱-۳ داده‌های ساختاری بلور UPtGe در دمای اتاق و در دمای پایین.....
۴۸	جدول ۲-۳ مختصات اتمی و پارامترهای جابه‌جایی همسانگرد و تاهمسانگرد (10^3 \AA^2) برای بلور UPtGe در دماهای 293 K و 15 K
۵۰	جدول ۳-۳ دماهای کوری پارامغناطیس θ_p حاصل از برازش به روش کمترین مربعات در امتداد محورهای بلوری گوناگون بر حسب کلونین.....
۵۱	جدول ۴-۳ کمترین مربعات متناسب با مقادیر پارامتری برای خواص مغناطیسی UPtGe.....
۶۲	جدول ۱-۴ شعاع کره‌ی موافین-تین و نشت بار از آن برای ترکیب UPtGe.....
۶۵	جدول ۲-۴ پارامترهای شبکه و حجم تعادلی بلور UPtGe.....
۶۶	جدول ۳-۴ مقادیر محاسبه شده گشتاور مغناطیسی اوربیتالی، بین جایگاهی و کل بلور UPtGe همراه با مقادیر تجربی گشتاور مغناطیسی دو اتم اورانیوم موجود در سلول واحد این بلور.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ ویژه مقدارهای انرژی به ازای k -های مشخص.....	۷
شکل ۱-۲ در محاسبه‌ی میدان موضعی در نقطه‌ی Γ سراسر است که به طور جداگانه سهم مربوط به نقاط دور (تمام نقاط کره به شعاع Γ_1 حول Γ و تمام منابع خارجی میدان) و نقاط نزدیک (تمام نقاط داخل کره به شعاع Γ) را در نظر بگیریم. منطقه‌ی دور باید دور از Γ در مقایسه با طول میانگین Γ باشد تا اینکه مطمئن شویم میدان میکروسکوپی مربوط به بارها در منطقه‌ی دور با میانگین ماکروسکوپی آن برابر باشد.....	۱۲
شکل ۱-۲ طرح انتخاب شده برای بیان امواج الکترومغناطیسی عرضی در یک ماده‌ی همسانگرد. میدان الکتریکی و چگالی جریان داخلی در جهت x ، میدان مغناطیسی در جهت y و بردار انتشار در جهت z هستند.....	۲۴
شکل ۲-۲ نمایش طرحواره‌ی امواج الکترومغناطیسی تابشی، بازتابیده و عبور کرده در سطح (در صفحه $z = 0$) یک ماده‌ی همسانگرد. تابش عمودی در نظر گرفته شده است.....	۲۸
شکل ۳-۲ رفتار بخش حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک برای یک گاز الکترون آزاد همراه با مدل درود. مقدار $\hbar\omega_p$ را برابر 10 eV و γ را برابر 0.1 eV در نظر گرفته شده است.....	۳۴
شکل ۴-۲ رفتار طرح‌واره‌ی تابع دی‌الکتریک لورنتس و تابع اتلاف انرژی.....	۴۲
شکل ۱-۳ دو آرایش فضایی Imm_2 و $Pnma$ برای بلور $UPtGe$. هر دو آرایش در راستای کوچکترین محور نشان داده شده‌اند. آرایش‌های متفاوت زنجیره‌های اتمی Pt و Ge در راستای این محور به وضوح دیده می‌شوند.....	۴۴
شکل ۲-۳ شکل ساختاری بلور $UPtGe$. در شکل سمت چپ، تصویر bc از یاخته‌ی یک شکل ساختاری $EuAuGe$ این بلور نشان داده شده است. شکل سمت راست، تصویر صفحه‌ی ac این بلور همراه با ترتیب سیکلوئیدی گشتاورهای مغناطیسی مشخص شده به وسیله‌ی پیکان، نشان داده شده است. برای سادگی حالت سیکلوئیدی فقط برای صفحه‌ی ac که شامل گشتاورهای U_1 (پیکانهای بلندتر) و U_2 (پیکانهای کوتاه‌تر) است، مشخص شده است.....	۴۶
شکل ۳-۳ وابستگی دما به نفوذپذیری مغناطیسی و معکوس نفوذپذیری مغناطیسی برای تک بلور $UPtGe$ در امتداد محورهای a ، b و c . مغناطش همدمما در $1/9 K$ (جهت c به صورت طرح کوچکی نشان داده شده است).....	۴۹
شکل ۴-۳ (خط‌های رنگی) تابع دی‌الکتریک با بردار قطبش در راستای محورهای a ، b و c . انحراف کوچک در ϵ_{ij} در 4 eV که در بیضی سنج‌های مختلفی اندازه‌گیری شده، از انحراف‌های کوچک در نصب بلور ناشی شده است. در ضمن، تابع دی‌الکتریک محاسبه شده با استفاده از تبدیلات کرامرز - کرونیگ در شکل نشان داده شده است.....	۵۴

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۵ انعکاس با بردارهای قطبشی در راستای محوره‌های a و b که بین $۸۰۰۰\text{ cm}^{-۱}$ و $۸۰۰۰۰\text{ cm}^{-۱}$ به وسیله‌ی بینابنمایی بیضی سنجی و در محدوده‌ی مادون قرمز تا $۵۰\text{ cm}^{-۱}$ به وسیله‌ی بینابنمایی FTIR رسم شده است. در کمتر از $۵۰\text{ cm}^{-۱}$ انعکاس به وسیله‌ی روابط هاگن-روبن رسم شده است. ۵۵
- شکل ۳-۶ قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی محاسبه شده با استفاده از داده‌های انعکاس شکل ۳-۵ به وسیله‌ی KKR. ۵۶
- شکل ۳-۷ (خط‌های رنگی) بخش حقیقی رسانندگی اپتیکی با بردارهای قطبشی در راستای محوره‌های بلوری. ۵۷
- شکل ۳-۸ (خط‌های رنگی) طیف انعکاسی بلور UPtGe که به وسیله‌ی بیضی سنجی بینابنمایی رسم شده است. ۵۸
- شکل ۳-۹ (خط‌های رنگی) بخش حقیقی رسانندگی اپتیکی با بردار قطبش موازی محوره‌های a و b بین ۱۵ eV تا ۳۲ eV . ۵۹
- شکل ۴-۱ دو آرایش فضایی $Imm_۲$ و $Pnma$ برای بلور UPtGe. ۶۱
- شکل ۴-۲ نمودار انرژی بر حسب تعدادنقطه‌های در فضای وارون K . ۶۳
- شکل ۴-۳ نمودار انرژی بر حسب تغییر حجم یاخته‌ی بسیط بلور UPtGe. ۶۳
- شکل ۴-۴ نمودار انرژی بر حسب نسبت حجمی b/a . ۶۴
- شکل ۴-۵ نمودار انرژی بر حسب نسبت حجمی c/a . ۶۴
- شکل ۴-۶ منحنی ساختاری نواری بلور UPtGe به ازای تقریب PBE-GGA+SO. ۶۸
- شکل ۴-۷ نمودار چگالی حالت‌های کل بلور UPtGe به ازای تقریب PBE-GGA+SO. ۶۹
- شکل ۴-۸ نمودار چگالی حالت‌های جزئی (اوربیتال‌های $5f$) دو اتم اورانیوم موجود در سلول واحد بلور UPtGe به ازای تقریب PBE-GGA+SO. ۷۰
- شکل ۴-۹ چگالی حالت‌های $5d$ از اتم Pt و $4p$ از اتم Ge. ۷۰
- شکل ۴-۱۰ نمونه‌ای از فایل case.inop. ۷۲
- شکل ۴-۱۱ نمونه‌ای از فایل case.injoint. ۷۳
- شکل ۴-۱۲ نمونه‌ای از فایل case.inkram. ۷۴
- شکل ۴-۱۳ منحنی بخش موهومی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی در راستای X . ۷۷
- شکل ۴-۱۴ منحنی بخش موهومی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی در راستای Y . ۷۷
- شکل ۴-۱۵ منحنی بخش موهومی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی در جهت Z . ۷۸
- شکل ۴-۱۶ منحنی بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی در جهت X . ۷۹
- شکل ۴-۱۷ منحنی بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی در جهت Y . ۷۹
- شکل ۴-۱۸ منحنی بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی در جهت Z . ۸۰

عنوان

صفحه

- شکل ۴-۱۹ نمودار تابع اتلاف بلور UPtGe بر حسب انرژی در سه راستا ۸۱
- شکل ۴-۲۰ نمودار ضریب انعکاس بلور UPtGe بر حسب انرژی در سه راستا ۸۲
- شکل ۴-۲۱ نمودار ضریب شکست بلور UPtGe بر حسب انرژی در سه راستا ۸۴
- شکل ۴-۲۲ نمودار ضریب خاموشی بلور UPtGe بر حسب انرژی در سه راستا ۸۵

فصل اول

نظریه‌ی تابعی چگالی

۱-۱ مقدمه

در فیزیک ماده چگال، یک دستگاه بس ذره‌ای^۱ را می‌توان به دو روش کلاسیکی و کوانتومی مورد بررسی قرار داد. در روش کلاسیکی یک پتانسیل برای برهمکنش بین اتم‌ها در هر ماده تعریف و برحسب آن انرژی کل دستگاه محاسبه می‌شود. با استفاده از رایانه این روش سریعی برای بررسی یک دستگاه بس ذره‌ای می‌باشد. اما این پتانسیل باید برای هر ماده متناسب با شرایط آن تعریف شود. در روش کوانتومی معادله شرودینگر برای مجموعه‌ی الکترون‌ها و هسته‌های درون بلور نوشته می‌شود. به دلیل وجود جملات برهم‌کنشی، حل کوانتومی پیچیده‌تر از حل کلاسیکی است و حل دقیق در این حالت غیر ممکن است، بنابراین از تقریب‌هایی جهت توصیف ساده‌تر دستگاه استفاده می‌شود. در این فصل نظریه‌ی تابعی چگالی [۱] (به عنوان یکی از فراگیرترین روش‌های کوانتومی برای بررسی دستگاه بس ذره‌ای) را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

^۱ Many body system

۲-۱ دستگاه بس ذره‌ای

در فیزیک ماده چگال هامیلتونی یک دستگاه بس ذره‌ای به شکل زیر است [۲]:

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

که برای سادگی به شکل زیر نمایش داده می‌شود:

$$H = H_{ke} + H_{kN} + H_{e-N} + H_{e-e} + H_{N-N}. \quad (2-1)$$

جملات از چپ به راست عبارت‌اند از: انرژی جنبشی الکترون‌ها، انرژی جنبشی هسته‌ها، انرژی پتانسیل برهم‌کنشی الکترون-هسته، انرژی برهم‌کنشی الکترون-الکترون و انرژی پتانسیل هسته-هسته. اکنون می‌توان با حل معادله‌ی شرودینگر، که بسیاری از خواص دستگاه از روی آن قابل اندازه‌گیری است، انرژی دستگاه را به دست آورد.

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}). \quad (3-1)$$

معادلات دستگاه بس ذره‌ای را می‌توان به دو روش زیر، به دسته معادلات تک ذره تبدیل کرد:

۱- در روش اول تابع موج $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ شامل $3N$ متغیر، به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود و با وردش نسبت به آن معادلات تک ذره هارتری^۱ و هارتری فوک^۲ به دست می‌آیند.

۲- در روش دوم چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی انتخاب می‌شود و با وردش نسبت به آن معادلات تک ذره - معادلات کان-شم^۳ استخراج می‌شود. در این روش چگالی الکترونی تنها به سه متغیر مکانی وابسته است. از طرفی چگالی الکترونی کمیته قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه می‌باشد.

^۱ Hartree
^۲ Hartree-Fock
^۳ Kohn-Sham

۱-۲-۱ تقریب بورن-اپنهايمر^۱

به دليل جفت شدگی برهم کنش بين الکترون و یون، نمی توان معادله شرودینگر را به صورت دقیق به دو معادله الکترونی و یونی تفکیک کرد، اما می توان حرکت آنها را جداگانه بررسی کرد. همان طور که می دانیم جرم هسته ها نسبت به الکترون ها بسیار سنگین تر است. بنابراین هنگام بررسی حرکت الکترون ها می توان یونها را در مکان تعادلی خود در نظر گرفت و زمان بررسی حرکت یونها، توزیع ابر الکترونی اطراف یونها را در حالت پایه فرض کرد. بنابراین می توان تابع موج را به صورت حاصل ضرب تابع موج الکترونی و تابع موج یونی نوشت:

$$\psi(\{r_i\}, \{\bar{R}_\alpha\}) = \phi^{el}(\{r_i\}, \{\bar{R}_\alpha\}) \phi^I(\{\bar{R}_\alpha\}), \quad (۴-۱)$$

که در آن $\phi^{el}(\{r_i\}, \{\bar{R}_\alpha\})$ تابع موج الکترون و $\phi^I(\{\bar{R}_\alpha\})$ تابع موج یونی هستند. این تقریب که به نام تقریب بورن-اپنهايمر شهرت دارد، کمک بسیاری به ساده تر شدن حل کوانتومی دستگاه بس ذره ای می کند.

۱-۳ نظریه ی تابعی چگالی

در نظریه ی تابعی چگالی ابتدا معادله شرودینگر دستگاه بس ذره ای به طور دقیق به یک دسته معادلات تک ذره تبدیل و سپس برای حل آنها از تقریب استفاده می شود. این نظریه بر دو قضیه استوار است:
قضیه ی اول:

این قضیه که توسط هوهنبرگ-کان^۲ در سال ۱۹۶۴ ارایه شد [۴] بیان می کند که برای حالت پایه دستگاه بس ذره-ای با تابع موج حالت پایه Ψ_{gs} غیر تبهگن، پتانسیل خارجی V_{ext} به صورت یکتایی توسط توزیع چگالی الکترونی $n(\bar{r})$ تعیین می شود، به عبارت دیگر چگالی حالت پایه $n(\bar{r})$ ، پتانسیل خارجی V_{ext} را با اختلاف یک ثابت جمع پذیر به صورت منحصر به فرد تعیین می کند.

قضیه ی دوم:

قضیه دوم بیان می کند که "تابعی انرژی دستگاه بس ذره ای نسبت به چگالی دستگاه از اصل وردش تبعیت می کند" به بیان دیگر اگر به ازای چگالی های آزمایشی مختلف انرژی دستگاه بس ذره ای را محاسبه کنیم هنگامی که چگالی، مقدار حالت پایه خود را بیابد انرژی نیز کمینه می شود. این انرژی کمینه، انرژی واقعی حالت پایه دستگاه بس ذره ای است.

^۱ Born-Openhaymer

^۲ Hohenberg-Kohn

ذره‌ای است. به عبارت دیگر اگر $n(\vec{r})$ چگالی الکترونی آزمایشی حالت پایه و $n'(\vec{r}) \geq 0$ چگالی الکترونی آزمایشی باشد داریم:

$$E_{gs}[n(\vec{r})] \leq E_{gs}[n'(\vec{r})]. \quad (5-1)$$

بر اساس اندیشه‌ی محوری نظریه‌ی تابعی چگالی در یک دستگاه بس الکترونی، تمام ویژگی‌های پایه و غیر پایه از روی چگالی حالت پایه قابل دسترسی است. به کمک رهیافت کان-شم به چگالی حالت می‌توان رسید. در این روش در کنار دستگاه اصلی برهم‌کنشی یک دستگاه مجازی غیر برهم‌کنشی را به گونه‌ای انتخاب می‌کنیم که چگالی حالت پایه هر دو دستگاه یکسان باشد. با تعیین چگالی حالت پایه این دستگاه مجازی چگالی دستگاه اصلی نیز مشخص می‌شود. هامیلتونی دستگاه بس الکترونی برهم‌کنشی (اصلی) برابر است با:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (6-1)$$

در حالی که هامیلتونی دستگاه بس ذره‌ای غیر برهم‌کنشی (مجازی) برابر است با:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i v_s(\vec{r}_i), \quad (7-1)$$

که فاقد جمله‌ی $\sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ است و به همین دلیل دستگاه غیر برهم‌کنشی خوانده می‌شود.

در نظریه‌ی تابعی چگالی ابتدا معادله شرودینگر الکترونی دستگاه بس ذره‌ای به یک دسته معادلات تک ذره با پتانسیل موثر تبدیل و سپس برای حل آنها از تقریب استفاده می‌شود. این دسته معادلات را به دلیل وابستگی پتانسیل موثر به چگالی الکترونی باید از روش خودسازگار حل کرد.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}') + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + V_{XC}(\vec{r}') \right) \psi_{i,k}(\vec{r}) = \epsilon_i(k) \psi_{i,k}(\vec{r}). \quad (8-1)$$

معمولاً در روشهای محاسباتی تابع موج را بر حسب مجموعه‌ای از توابع پایه بسط می‌دهند و ضرایب بسط را محاسبه می‌کنند. اگر فرض کنیم $\psi_{i,k}(\vec{r})$ تابع موج یک الکترون باشد، می‌توان نوشت:

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = \sum_m C_{i,m}(\vec{k}) \chi_{k+G_m}(\vec{r}), \quad (9-1)$$

که در آن $C_{i,m}(\bar{k})$ ضرایب بسط و $\chi_{k+G_m}(\bar{r})$ یک مجموعه پایه هستند. تعداد جملات باید بی نهایت در نظر گرفته شود اما معمولاً، با تقریب‌هایی تعداد جملات را محدود می‌کنند. با جای‌گذاری این رابطه در معادله‌ی شرودینگر تک ذره کان-شم و ضرب کردن آن در $\chi_{k+G_m}^*(\bar{r})$ سپس انتگرال گیری روی تمام فضا داریم:

$$\sum_{m=1}^M [H_{mm} - \varepsilon_i S_{mm}] C_{i,m} = 0, \quad (10-1)$$

در آن رابطه H_{mm} عناصر ماتریس هامیلتونی و S_{mm} عناصر ماتریس همپوشانی هستند. بنابراین به یک دسته معادلات می‌رسیم که در یک ماتریس نمایش می‌دهند:

$$(11-1)$$

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \varepsilon_i S_{11} & \cdot & \dots & \cdot & H_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & H_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ H_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & \cdot & \dots & \cdot & H_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_m^1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_m^i \end{bmatrix} = 0,$$

که به این رابطه معادله‌ی عام می‌گویند. می‌توان با قطری سازی ضرایب بسط را به دست آورد. اگر مجموعه توابع پایه متعامد باشند، ماتریس S یکه خواهد شد و قطری سازی آسان‌تر خواهد شد. بنابراین انتخاب تابع پایه از درجه اهمیت خاصی برخوردار است.

۱-۴ توابع پایه برای حل معادله‌های کان-شم

دو راه حل برای انتخاب توابع پایه مناسب وجود دارد:

۱- انتخاب امواج تخت برای پتانسیل‌های ضعیف

۲- استفاده از مدل بستگی قوی برای پتانسیل‌های قوی مانند الکترون‌های مغزه

هر چند که رفتار بسیاری از الکترون‌های لایه ظرفیت با هیچ یک از دو مدل توجیه نمی‌شود اما برای بررسی رفتار

دوگانه الکترون‌های ظرفیت در حالت کلی از امواج تخت استفاده می‌شود.

۱-۴-۱ امواج تخت بهبود یافته (APW)^۱

اسلیتر^۲ در سال ۱۹۳۷ روش APW [۵] را به عنوان اولین راه حل ارایه کرد. در این روش فضای بلور به دو ناحیه تقسیم می شود: ناحیه بین جایگاهی و درون کره ها.

برای هر ناحیه پتانسیل و توابع پایه متفاوت در نظر گرفته می شود. در ناحیه ی بین جایگاهی پتانسیل موفین - تین ثابت و توابع پایه به شکل امواج تخت در نظر گرفته می شود [۵]:

$$\phi(\vec{k}_n, \vec{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}, \quad (12-1)$$

که در آن Ω ، حجم یاخته و \vec{k}_n بردار موج در فضای وارون است.

برای ناحیه درون کره های موفین - تین پتانسیل کروی و توابع پایه به صورت زیر نوشته می شوند [۵]:

$$\phi(k_{nr}) = \sum_l \sum_m A_{lm}(k_n) u_l(r, E) Y_{lm}(r), \quad (13-1)$$

جواب معادله شعاعی شرودینگر به ازای انرژی E در پتانسیل داخلی درون کرات موفین - تین است. ضرایب A_{lm} به گونه ای انتخاب می شوند که توابع پایه $\phi(k_n, \vec{r})$ بر روی کره های موفین - تین پیوسته باشند. برای اعمال شرط پیوستگی موج تخت را بر حسب هماهنگی های کروی بسط می دهیم، سپس دو تابع پایه موج را بر روی سطح کره ی موفین - تین مساوی قرار می دهیم [۵]:

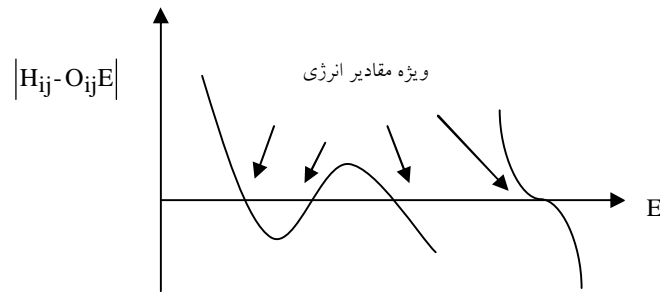
$$\varepsilon \pi \sum_l i_l j_l(k_{nR}) \psi^*(k_n) \psi(R) = \sum_l A_{lm}(k_n) u_l(R, E) \psi_{nlm}(R), \quad (14-1)$$

که در نتیجه خواهیم داشت:

$$A_{lm}(k_n) = \varepsilon \pi i_l j_l(k_{nR}) \psi^*(k_n) u_l(R, E). \quad (15-1)$$

در این جا ما یک مسأله ویژه مقداری غیرخطی داریم، که جواب آن فقط با یک مرحله خطی سازی به دست نمی آید بلکه باید مقدار دترمینان $|H_{ij} - O_{ij}E|$ به ازای مقادیر مختلف انرژی E محاسبه شده و سپس مقادیری از انرژی که به ازای آنها دترمینان صفر می شود تعیین شوند.

^۱ Augmented Plane Waves
^۲ Slater



شکل ۱-۱ ویژه مقادیر انرژی به ازای k های مشخص [۲].

این محاسبات به ازای تمام k - های مجاز و در هر یک از نوارها تکرار می شود. بنابراین حجم محاسبات در APW بسیار بالاست. روش APW مشکلات دیگری نیز دارد. در این روش در مورد مقادیری از انرژی که به ازای آنها مقدار $u_l(\vec{r}, E)$ بر روی سطح کره ی موفین-تین صفر می شود، مشکل مجانبی وجود دارد. به این معنی که اگر بخواهیم شرط پیوستگی را اعمال کنیم A_{lm} نامحدود می شود. بنابراین در این حالت نمی توان شرط پیوستگی را اعمال کرد، در نتیجه دو نوع پایه از یک دیگر مستقل می شوند و این یک نارسایی است. همچنین به دلیل تغییرات زیاد A_{lm} در حوالی نقطه مجانب، تغییرات دترمینان هم زیاد بوده و انجام محاسبات را مشکل می سازد.

۱-۴-۲ امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)^۱

این روش برای رفع مشکلات APW توسط اندرسون و هم چنین کولینگ^۲ و همکارانش پیشنهاد شد [۶]. در روش LAPW [۷] توابع پایه در ناحیه بین جایگاهی همان امواج تخت هستند، اما درون کره های موفین-تین توابع پایه به صورت زیر انتخاب می شوند:

$$\phi(k_{nr}) = \sum \sum (A_{lm}(k_n) u_l(r, E_l) - B_{lm}(k_n) u_l^*(r, E_l)), \quad (16-1)$$

که در آن

$$u_l^*(r, E_l) = \left. \frac{\partial u_l^*(r, E_l)}{\partial E} \right|_{E=E_l}. \quad (17-1)$$

^۱ Linearized Augmented Plane Waves
^۲ Koelling