

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به فرشته ی

آسمانی مادرم



سوگند نامه دانش آموختگان دانشگاه تربیت معلم سبزوار

کزین برتر اندیشه بر نگذرد

به نام خداوند جان و خرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک ، کوشش خویش و بهره گیری از دانش استادان و سرمایه های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه ای از دانش و خرد گردآورده ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می گیرم که از همه دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نورزم. پیمان می بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و هموعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می خورم که در به کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مابینت دارد دست نیازم. همچنین در سایه اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجدان بیدار خویش و ملت سرافراز ، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی وامضای دانشجو

احمدآرین

## چکیده

در این تحقیق خواص الکترونی و اپتیکی بلور پیزو الکتریک  $(Ca_3)_{1-x}(Sr_3)_x NbGa_3Si_2O_{14}$  به ازاء  $(x = 0, \frac{1}{2}, 1)$  با استفاده از روش پتانسیل کامل موج تحت افزوده شده خطی (FP-LAPW) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که در  $Sr_{1.5}Ca_{1.5}NbGa_3Si_2O_{14}$  جا به جایی ابر الکترونی نسبت به دو بلور دیگر بیشتر است. همچنین گاف نواری  $Sr_{1.5}Ca_{1.5}NbGa_3Si_2O_{14}$  نسبت به  $Sr_3NbGa_3Si_2O_{14}$  به اندازه  $0/21$  eV افزایش می یابد. این افزایش گاف روی خواص الکترواپتیکی تاثیر می گذارد. ضریب شکست، ضریب بازتاب، ضریب انعکاس، چگالی ابرالکترونی، تابع دی الکتریک و سایر خواص اپتیکی محاسبه شد. نتایج نشان داد می توان این ترکیب ها را در کاربردهای صنعتی از جمله پیزوالکتریک ها ولیزرها (اگر بتوان بلور شفاف آنرا رشد داد) و غیره مورد استفاده قرار داد.

کلید واژه ها: پیزوالکتریک، تقریب چگالی موضعی، گاف نواری، ضریب شکست.



# دانشگاه تربیت معلم سبزواری

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته فیزیک گرایش حالت جامد

مطالعه ی خواص اپتیکی بلور پیزوالکتریک



به ازاء تغییرات  $x$

استاد راهنما:

دکتر جواد باعدی

استاد مشاور:

دکتر شعبان رضا قربانی

نگارش:

احمد آرین

بهمن ماه 1390

## فهرست مطالب

### فصل اول: نظریه تابعی چگالی و خواص اپتیکی

2	1-1 مقدمه
2	2-1 سیستمهای بس ذره ای
3	3-1 تقریب بورن - اپن هایمر
4	4-1 تقریب هارتری
6	5-1 تقریب هارتری-فوک
7	6-1 نظریه ی تابعی چگالی (DFT)
10	7-1 تقریب چگالی موضعی (LDA)
10	8-1 تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
11	9-1 روش های حل معادلات کوهن-شم
12	10-1 روش امواج تخت تقویت شده (APW)
12	11-1 روش امواج تخت تقویت شده ی خطی (LAPW)
14	12-1 تابع دی الکترونیک $\epsilon(\omega, q)$
15	13-1 طیف نمایی اتلاف انرژی الکترون
16	14-1 بازتابش اپتیکی
17	15-1 قدرت انتقال بین نواری

## فصل دوم: معرفی خواص و ساختار بلورهای پیزوالکتریک لانگاسیت

20	1-2 مقدمه
22	2-2 فرایند تولید سرامیک های پیزوالکتریک
23	3-2 ساختار و خواص مواد
24	4-2 کاربردها
26	5-2 ساختار لانگاسیت ها

## فصل سوم: نتایج محاسبات الکترونی

31	1-3 مقدمه
31	2-3 روش انجام محاسبات
32	3-3 پارامتر های شبکه
34	4-3 بهینه سازی پارامترهای شبکه در حجم ثابت
37	5-3 ساختار نوارهای انرژی
40	6-3 چگالی حالت ها
47	7-3 چگالی ابر الکترونی
47	1-7-3 چگالی ابر الکترونی $Sr_3NbGa_3Si_2O_{14}$
49	2-7-3 چگالی ابر الکترونی $Ca_3NbGa_3Si_2O_{14}$
50	3-7-3 چگالی ابر الکترونی $Sr_{1.5}Ca_{1.5}NbGa_3Si_2O_{14}$

## فصل چهارم: نتایج محاسبات اپتیکی

52	1-4 مقدمه
52	2-4 تابع دی الکتریک
52	1-2-4 قسمت حقیقی تابع دی الکتریک
55	2-2-4 قسمت موهومی تابع دی الکتریک
58	3-2-4 طیف نمایی اتلاف انرژی الکترون
61	4-2-4 هدایت اپتیکی
63	3-4 ضریب شکست و ضریب خاموشی
67	4-4 ضریب جذب
69	5-4 بازتابندگی
71	6-4 شدت انتقال بین نواری
73	نتیجه گیری
74	مراجع



فصل اول:

نظریه تابعی چگالی

و

خواص اپتیکی

## 1-1 مقدمه

خواص الکترونی و اپتیکی جامدات، با حالت‌های الکترونی آن‌ها به طور مستقیم ارتباط دارد. از این رو محاسبه‌ی حالت‌های الکترونی و تعیین ساختار نوارهای انرژی جامدات از مهمترین مباحث پژوهشی نظری و تجربی در فیزیک ماده چگال می‌باشد. سیستم بس‌ذره‌ای در جامد، یک سیستم برهم‌کنش‌گر است. بنابراین برای محاسبه‌ی حالت‌های الکترونی به حل مسئله‌ی بس‌ذره‌ای نیاز است. حل دقیق این مسئله ممکن نیست، اما پژوهشگران با استفاده از روش‌های مختلف به دنبال حل تقریبی مسئله‌ی بس‌ذره‌ای هستند. یکی از متداول‌ترین روش‌ها، در بین این روش‌ها، نظریه‌ی تابعی چگالی<sup>1</sup> (DFT) است که برای محاسبات خواص الکترونی و اپتیکی جامدات استفاده می‌شود و در ابتدا به آن می‌پردازیم. همچنین خواص اپتیکی جامدات و کاربردهای آن نیز یکی از موضوعات مهم در پروژه‌های تحقیقاتی و کاربردهای صنعتی می‌باشد. بنابراین به نظریه‌ی دقیق با نتایج آزمایش‌های تجربی برای بررسی خواص اپتیکی جامدات نیازمندیم که در ادامه به بیان آن می‌پردازیم.

## 2-1 سیستم‌های بس‌ذره‌ای

یک سیستم بس‌ذره‌ای از تعداد زیادی ذرات تشکیل شده است که با یکدیگر برهم‌کنش دارند. مطالعه‌ی این سیستم‌ها به دو روش کلاسیکی و کوانتومی صورت می‌گیرد. در روش کلاسیکی برای اینکه پتانسیل و در محیط‌های مختلف برای مواد گوناگون قابل استفاده باشد، در عبارت پتانسیل

<sup>1</sup> Density Functional Theory

به پارامترهای زیادی نیاز است که باعث افزایش حجم محاسبات می شود و با کم کردن تعداد پارامترها خطای پتانسیل افزایش می یابد.

در روش کوانتومی محاسبات بر پایه ی اصول کوانتومی استوار است. معادله ی شرودینگر برای کل هسته ها و الکترون های بلور نوشته می شود (معادله ی 1-1)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2 R_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1-1)$$

که N تعداد هسته های بلور،  $M_i$  جرم هسته ها،  $R_i$  مختصات هسته ها، m جرم الکترون و  $r_i$  مختصات الکترون ها می باشد. جمله ی اول، انرژی جنبشی هسته ها و جمله ی دوم انرژی جنبشی الکترون ها است. سه جمله ی بعدی به ترتیب برهم کنش کولنی بین الکترون - هسته، الکترون - الکترون و هسته - هسته می باشد [1]. با حل این معادله، ویژگی های بلور که به طور مستقیم به رفتار الکترون ها مربوط می شوند، نظیر ساختار نوارهای انرژی، چگونگی پیوند اتم ها و ... تعیین می گردد. عیب اصلی روش کوانتومی حجم زیاد محاسبات است. در نتیجه باید از تقریب های دیگر استفاده کرد که موجب خطا در محاسبات می شود.

### 3-1 تقریب بورن - اپن هایمر<sup>1</sup>

چون جرم الکترون ها خیلی کمتر از جرم اتم است، بنابراین می توان از انرژی جنبشی هسته ها در برابر انرژی جنبشی الکترون ها صرف نظر کرد. این تقریب را، تقریب بورن - اپن هایمر یا تقریب آدیاباتیک<sup>1</sup> می گویند. در نتیجه هامیلتونی با در نظر گرفتن هسته های ساکن به صورت زیر نوشته می شود.

<sup>1</sup> Born - Oppenheimer Approximation

$$\hat{H} = T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \quad (2-1)$$

حل مسئله‌ی بس‌ذره‌ای برای سیستم‌هایی با بیش از یک الکترون کار دشواری است. بنابراین برای ساده شدن مسئله، فرض می‌شود هر الکترون در یک میدان متوسط ناشی از دیگر الکترون‌ها حرکت می‌کند. به این ترتیب معادله‌ی شرودینگر بس‌الکترونی به یک دسته معادلات تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شود. بنابراین حل سیستم N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی تبدیل می‌شود که به این، تقریب الکترون مستقل گفته می‌شود [2].

## 4-1 تقریب هارتری<sup>2</sup>

در تقریب هارتری تابع موج سیستم به صورت حاصل ضرب توابع موج تک ذره‌ای در نظر گرفته می‌شود. جمله‌ی پتانسیل کولنی هسته-الکترون به صورت یک پتانسیل تک‌ذره‌ای خارجی موثر برای الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود:

$$V_{ext} = -\sum_i \frac{Z_i e^2}{|r - R_i|} \quad (3-1)$$

$V_{ext}$  پتانسیلی است که از زمینه‌ای با بار مثبت (ناشی از هسته‌ها) به الکترون‌ها، اعمال می‌شود.

تابع موج هارتری برای N الکترون، به صورت مجموعه‌ای از حاصل ضرب توابع موج تک‌ذره‌ای به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$\Psi_H(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (4-1)$$

فرض می‌شود هر حالت توسط یک ذره اشغال شده باشد.

<sup>1</sup> Adiabatic approximation

<sup>2</sup> Hartree Approximation

مقدار چشمداشتی هامیلتونی نیز به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \langle \psi_H | H | \psi_H \rangle = & \sum_{i=1}^N \int d^3 r \psi_i^*(r) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) \right) \psi_i(r) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r')|^2 + V_{nucl-nucl} \end{aligned} \quad (5-1)$$

با این فرض که  $\psi_i(r)$  نرمالیزه باشد رابطه‌ی (5-1) نسبت به آن کمینه می‌شود:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[ \langle \psi_H | H | \psi_H \rangle - \sum_{i=1}^N \{ \varepsilon_i (1 - \langle \psi_i | \psi_i \rangle) \} \right] = 0 \quad (6-1)$$

که در آن پارامتری برای نرمالیزاسیون می‌باشد. با استفاده از روش وردشی، کمینه کردن معادلات هارتری به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \sum_{j=1}^N \int d^3 r' \frac{e^2}{|r - r'|} |\psi_j(r')|^2 \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (7-1)$$

در صورتی که چگالی الکترون‌ها و پتانسیل هارتری را به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (8-1)$$

$$V_H(r) = \int d^3 r' n(r') \frac{e^2}{|r - r'|} \quad (9-1)$$

معادلات هارتری به صورت زیر است:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (10-1)$$

در تقریب هارتری برای مقدار چشمداشتی انرژی کل داریم:

$$\begin{aligned} \langle \psi_H | H | \psi_H \rangle = & \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2 n(r) n(r')}{|r - r'|} + V_{nucl-nucl} \\ = & \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H + V_{nucl-nucl} = E_H \end{aligned} \quad (11-1)$$

که در آن  $V_H$  انرژی هارتری و  $E_H$  مقدار چشمداشتی انرژی کل در تقریب هارتری است. در تقریب هارتری این نکات در نظر گرفته نشده، پادمتقارن بودن تابع موج بس‌ذره‌ای الکترونی واصل طرد پائولی. بنابراین، این تقریب جواب مناسبی برای تابع موج بس‌ذره‌ای ارائه نمی دهد. این ایرادات بعداً توسط فوک و اسلیتر اصلاح شد [3].

### 5-1 تقریب هارتری - فوک<sup>1</sup>

در این تقریب اصل طرد پائولی واسپین الکترون‌ها در نظر گرفته شده است. تابع موج سیستم

که تابعی از مکان الکترون‌ها و اسپین آنهاست به صورت دترمینان اسلیتر نمایش داده می‌شود:

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (12-1)$$

معادله‌ی هارتری - فوک همان معادله‌ی هارتری است با این تفاوت که به آن یک جمله‌ی تبدیلی، که ناشی از برهم‌کنش اسپین الکترون‌هاست، اضافه شده است. بنابراین مقدار انتظاری انرژی کل هارتری فوک به صورت زیر است:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_H + V_{nucl-nucl} - E_x \quad (13-1)$$

که  $E_x$  انرژی تبادل است.

$$E_x = -\sum_i \int d^3 r' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{\sigma_i \sigma_j} \quad (14-1)$$

<sup>1</sup> Hartree- Fock Approximation

با در نظر گرفتن تبادل، انرژی‌های تک ذره‌ای کاهش پیدا می‌کند و پهنای نوار حالت‌های الکترونی اشغال شده در تقریب هارتری - فوک نسبت به تقریب هارتری افزایش می‌یابد [4].

حل معادله‌های هارتری- فوک نیز دشواری‌های خاص خود را دارد. علی‌رغم پیچیدگی محاسبات، روش هارتری- فوک به نتایج غیر فیزیکی منجر می‌شود که این نارسایی‌ها با استفاده از نظریه‌ی استتار<sup>1</sup> بر طرف می‌شوند.

### 6-1 نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)<sup>2</sup>

نظریه‌ی تابعی چگالی در سال 1964، توسط هوهنبرگ و کوهن معرفی شد و یکی از موفق‌ترین نظریه‌ها برای توصیف کوانتومی مولکول‌ها و بلورها در فیزیک می‌باشد. با این نظریه امکان شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای برای محاسبه‌ی گستره‌ی وسیعی از خواص مواد را فراهم نموده است. با استفاده از نظریه توماس و فرمی [5] در یک گاز الکترونی همگن، در حضور پتانسیل خارجی  $V_{ext}$ ، پتانسیل شیمیایی  $\mu$ ، به صورت زیر بیان می‌شود

$$\mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + V_{ext} \quad (15-1)$$

که در آن  $k_F$  شعاع کره فرمی است که به صورت زیر به چگالی الکترونی  $n$  بستگی دارد:

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (16-1)$$

بنابراین

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} + V_{ext} \quad (17-1)$$

<sup>1</sup> Screening Theory

<sup>2</sup> Density Functional Theory

که معادله توماس توسط این پتانسیل داده می شود. لذا داریم

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(r))^{2/3} + V_{eff} = \mu \quad (18-1)$$

اما رابطه ای برای محاسبه ی چگالی الکترونی در معادله ی توماس فرمی و تابع موج بس ذره ای بیان نشده است [6]. این مشکل توسط هوهنبرگ و کوهن در سال 1965 حل شد و نظریه ی هوهنبرگ و کوهن، پایه و اساس نظریه ی تابعی چگالی گردید [7]. قضیه هوهنبرگ و کوهن بیان می کند اگر چگالی حالت پایه ی یک سیستم  $n(r)$  باشد، می توان تمام خصوصیات سیستم، از جمله انرژی را بر حسب  $n(r)$  بدست آورد. با داشتن هامیلتونی یک سیستم تمام ویژگی های آن، از مانند توابع موج حالت پایه و طیف برانگیختگی الکترونی قابل محاسبه هستند [8].

نظریه ی هوهنبرگ و کوهن بیان می کند که اگر چگالی حالت پایه تغییر کند انرژی هم تغییر می کند یعنی انرژی وابسته به چگالی الکترونی است:

$$n(r) \leftrightarrow V_{ext} \quad (19-1)$$

مقدار چشمداشتی حالت پایه تابعی از چگالی الکترونی حالت پایه می باشد. بنابراین داریم:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n] \quad (20-1)$$

که در آن O حالت پایه و n چگالی حالت پایه است.

برای تعیین انرژی حالت پایه، انرژی  $E[n]$  نسبت به چگالی حالت  $n(r)$  کمینه می شویم:

$$E_{tot} = \min_{n(r)} E[n] = \min_{n(r)} (T[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n]) \quad (21-1)$$

که  $V_{ext}[n]$  انرژی پتانسیل خارجی،  $V_H[n]$  انرژی تبدیلی الکترواستاتیکی کلاسیکی مربوط به انرژی

هارتری و  $T[n]$  انرژی جنبشی الکترون های غیر برهم کنشی است.

چگالی به صورت مجموع تمام حالت های تک ذره ای بیان می شویم:



$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (22-1)$$

بنابراین با معلوم بودن چگالی نسبت به توابع موج حالت‌های تک‌ذره‌ای، انرژی را بدست می‌آید که به معادله‌ی کوهن - شم منجر می‌شود [9].

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (23-1)$$

$$V_H + V_{ext} + V_{xc} = V_{eff} \quad (24-1)$$

$V_{eff}$ ، پتانسیل موثر و مشتق تابعی از تابعی همبستگی تبدالی  $E_{xc}[n]$  پتانسیل همبستگی تبدالی

$V_{xc}(r)$ ، را می‌دهد:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (25-1)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(r) n(r) d^3r - V_H + V_{nucl-nucl} \quad (26-1)$$

تابع همبستگی تبدالی از رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}[n](r) \quad (27-1)$$

در این رابطه  $\varepsilon_{xc}[n](r)$  انرژی همبستگی تبدالی به ازاء هر ذره در نقطه  $\Gamma$  است، که به توزیع چگالی الکترونی  $n(r)$  نیز بستگی دارد. چون انرژی همبستگی تبدالی  $\varepsilon_{xc}[n](r)$ ، در حالت کلی معلوم نیست

بنابراین تابعی همبستگی تبدالی  $E_{xc}[n]$ ، به طور دقیق بدست نمی‌آید [10].

### 7-1 تقریب چگالی موضعی (LDA)<sup>1</sup>

یک روش برای تعیین تابع همبستگی تبدلی  $E_{xc}[n]$ ، تقریب چگالی موضعی است. در این تقریب برای محاسبه انرژی همبستگی تبدلی از روابط مربوط به گاز الکترون همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود [11].

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon^{LDA}(n(r)) \quad (28-1)$$

تقریب چگالی موضعی در گستره‌ی وسیعی از مسائل حجمی و سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این تقریب برای محاسبه‌ی خواص ساختاری مدول حجمی و سایر خواص می‌توان بهره برد [14]. ولی خیلی دقیق نیست. معمولاً این روش، بالای پیوندی<sup>2</sup> است. یعنی انرژی‌های پیوندی و چسبندگی را خیلی بزرگتر از مقادیر تجربی بدست می‌آید که منجر به ثابت‌های شبکه و طول پیوندهای کوچکتر از مقادیر تجربی می‌گردد. همچنین گاف نواری در تقریب LDA، 50% کمتر از مقدار تجربی بدست می‌آید.

### 8-1 تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)<sup>3</sup>

این تقریب پیچیده‌تر از تقریب چگالی موضعی (LDA) است و بیشترین کاربرد را در نظریه-ی تابعی چگالی دارد. در سال 1992 توسط پردو<sup>4</sup> ارائه و در سال 1996 توسط ارنزرف<sup>5</sup> و بورک<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Local Density Approximation

<sup>2</sup> Over-binding

<sup>3</sup> Generalized Gradient Approximation

<sup>4</sup> Perdow

<sup>5</sup> Ernzerhof

<sup>6</sup> Burke

فرمول بندی شد [13]. در روش GGA، انرژی همبستگی تبادل به صورت تابعی از چگالی الکترونی و مشتق اول چگالی الکترونی در نظر گرفته می شود:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(r), |\nabla n(r)|) \quad (29-1)$$

گاف نواری در این تقریب نیز 50% کمتر از مقدار تجربی بدست می آید.

## 1-9 روش های حل معادلات کوهن - شم

برای حل خود سازگار معادلات کوهن- شم روش های تقریبی زیادی مورد استفاده قرار

می گیرد که معروف ترین آنها عبارتند از:

(1) روش اوربیتال های مافین تین خطی (LMTO)<sup>1</sup>

(2) روش شبه پتانسیل<sup>2</sup>

(3) روش امواج تخت تقویت شده (APW)<sup>3</sup>

(4) روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW)<sup>4</sup>

(5) روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAW)<sup>5</sup> روش مورد استفاده در این

تحقیق (FP- LAPW) می باشد که یکی از مدل های بهبود یافته از روش امواج تخت تقویت شده

(APW) است. که مختصراً در زیر ارائه می گردد [14].

<sup>1</sup> Linear Muffin – tin Orbital

<sup>2</sup> Pseudo potential

<sup>3</sup> Augmented Plane Wave

<sup>4</sup> Linear Augmented Plane wave

<sup>5</sup> Full potential Linear Augmented plane wave

### 10-1 روش امواج تخت تقویت شده (APW)

در این روش، اطراف هسته‌ها کره‌هایی با شعاع اختیاری در نظر گرفته می‌شود، به طوری که با هم همپوشانی نداشته باشند. این کره‌ها به کره‌ی مافین تین معروف هستند. الکترون‌های درون کره‌ها، الکترون‌های مغزه و الکترون‌های بیرون کره، الکترون‌های ظرفیت نامیده می‌شوند. توسط اسلیتر<sup>1</sup> در سال 1937 روش امواج تخت تقویت شده (APW) مطرح گردید [15]. در این روش پتانسیل مؤثر برای نواحی داخل و بیرون کره‌ی مافین تین به صورت زیر است:

$$V_{\text{eff}} = \begin{cases} 0 & |r - R_i| > r_{MT} \\ V_{MT}(|r - R_i|) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (30-1)$$

$r_{MT}$  شعاع کره مافین تین است. توابع موج پایه در نواحی بین اتمی به صورت موج تخت و در نزدیک هسته‌ها (داخل کره‌های مافین تین) به صورت هارمونیک‌های کروی اتم در نظر گرفته می‌شوند. به چنین تابع موجی امواج تخت افزوده شده گویند.

$$\phi_{K,E}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} & |r - R_i| > r_{MT} \\ \sum_{l,m} a_{lm}(k, \varepsilon) u_l(r_i, \varepsilon) Y_{lm}(\theta, \phi) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (31-1)$$

که  $V$ ، حجم سلول اولیه و  $k$ ، بردار موج در منطقه بریلوئن کاهش ناپذیر است.

### 11-1 روش امواج تخت تقویت شده‌ی خطی

در روش APW مشکلاتی مانند ناپیوستگی مشتق در سطح کره‌ها یا حجم زیاد محاسبات و محدودیت به پتانسیل مافین تین وجود دارد. روش LAPW، توسط اندرسون<sup>2</sup> در سال 1975 پیشنهاد

<sup>1</sup> Slater

<sup>2</sup> Andersen