١٢٩٨٧٢

دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه فیزیک

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش ماده‌چگال

محاسبه ابتدا به ساکن پارامتر هابارد در دستگاه های همبسته قوی

استادراهنما:
دکتر سعید جلالی اسدآبادی

پژوهشگر:
علیرضا فقیهی

۱۳۸۸/۱۰/۲۷

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تمبر مدارک

مهرماه ۱۳۸۷

۱۲۹۸۷۲

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

شیوه نگارش پایان نامه
رعایت شده است.
تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان

دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی فیزیک گرایش ماده چگال آقای علیرضا فقیهی تحت عنوان

محاسبه ابتدا به ساکن پارامتر هابارد در دستگاه‌های همبسته قوی

در تاریخ ۱۳۷۸/۷/۱۴ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه ..... به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر سعید جلالی اسد آبادی با مرتبه ی علمی استاد یار امضاء

۲- استاد داور داخل گروه دکتر زهرا نوربخش با مرتبه ی علمی استادیار امضاء

۴- استاد داور خارج از گروه دکتر هادی اکبرزاده با مرتبه ی علمی استاد امضاء

امضاء مدیر گروه

دکتر علیرضا خورشیدی

گروه فیزیک

University of Isfahan
Department of Physics

تقدیر و تشکر

خداوند عز وجل را به بزرگی یاد می‌کنم و در برابر مقام ربوبیتش سر بر سجده شکر می‌گذارم و او را سپاس می‌گوییم که هرچه دارم از خوان کرم اوست. پس از حمد خداوند برخود لازم می‌دانم از کلیه کسانی که در این کار پژوهشی مرا یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم. هر چند کلامم از بیان سخنی در خور شان پدر و مادرم کوتاه است اما از این عزیزترین کسانم که امروز خود را مدیون فداکاری‌های آنان می‌دانم سپاسگزاری می‌کنم و بوسه سپاس بر دستانشان می‌زنم. همچنین از خانواده عزیزم که همواره با نگاه و کلام محبت آمیزشان مرا مورد حمایت و پشتیبانی قرار داده‌اند تشکر می‌کنم.

صمیمانه از استاد گرامی‌ام جناب آقای دکتر سعید جلالی که نهایت لطف را در امر راهنمایی رساله فرمودند، و بی‌شک بدون حمایت و راهنمایی ایشان این رساله به اتمام نمی‌رسید، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر هادی اکبرزاده و سرکار خانم دکتر زهرا نور بخش که داوری این رساله را بر عهده گرفتند سپاسگزاری می‌نماییم.

از دوستان عزیزم آقایان دکتر فرزاد احمدیان و آرش فتحی که همواره از راهنمایی‌های ایشان در پیشبرد این رساله بهرمند بوده‌ام تشکر و قدردانی می‌کنم. همچنین ازکلیه دوستانم به ویژه آقایان محمد رضا ستوده، مرتضی رفیعی، محمد دهقانی، علی اکبر گلابی و محسن عاشقیان که همواره مرا مورد لطف خود قرار داده‌اند تشکر می‌کنم.

به امید ایرانی آباد

علی رضا فقیهی

مهرماه ۱۳۸۷

تقدیم

به

خانواده بزرگوارم

چکیده

در این رساله پارامتر هابارد U برای برخی دستگاه‌های همبسته قوی به صورت ابتدا به ساکن محاسبه شده است. محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی به روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده با پتانسیل کامل (FP-LAPW+lo) و با استفاده از نرم افزار WIEN2k انجام شده است.

در مرحله اول، محاسبات بر روی برخی فلزات واسطه و ترکیبات آنها که اربیتال 3d نیمه پر دارند از جمله بلورهای MnO، FeO، CoO، NiO، Fe و MnAs انجام شده است. پارامتر هابارد محاسبه شده در اکثر موارد با نتایج تجربی در توافق بسیار خوبی می‌باشد. همچنین با به کار بردن پارامتر هابارد محاسبه شده در محاسبات LDA+U ساختار الکترونی این بلورها مورد مطالعه قرار گرفته است.

در مرحله دوم، پارامتر هابارد برای برخی بلورهای خاک‌های نادر (لانتانیدها) که اربیتال 4f نیمه پر دارند از جمله بلورهای Gd و Tm محاسبه شده است. در این موارد نیز نتایج با نتایج تجربی و محاسباتی دیگران در توافق بسیار خوبی است. همچنین با استفاده از پارامتر هابارد محاسبه شده وتقریب‌های GGA و LDA+U ساختار بلور Gd مورد مطالعه قرار گرفته است. سپس از ترکیبات خاک‌های نادر، بلورهای $SmAl_2$، $EuAl_2$، $GdAl_2$ و $TbAl_2$ مورد مطالعه قرار گرفته اند. محاسبات نشان می‌دهند در این سری از ترکیبات به جز در موارد استثنا با افزایش عدد اتمی در لانتانیدها پارامتر هابارد نیز افزایش می‌یابد. این افزایش در سری اکسید فلزات واسطه نیز مشاهده می‌شود.

در مرحله آخر از سری آکتنیدها که درآنها اربیتال 5f در حال پر شدن می‌باشد، پارامتر هابارد برای اتم اورانیوم(U) در ترکیب UBi_2 محاسبه شده است.

واژه‌های کلیدی: DFT، FP-LAPW+lo، دستگاه‌های همبسته قوی، پارامتر هابارد (U)، تقریب LDA+U.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : مطالعه دستگاه‌های بس ذره‌ای

۱-۱ مطالعه کوانتمی بلور ۲

۱-۲ تقریب بورن ـ اپنهایمر ۳

۱-۳ نظریه تابعی چگالی ۵

۱-۳-۱ قضایای هوهنبرگ-کان ۶

۱-۳-۲ معادلات کان-شم ۸

۱-۴ تابعی انرژی تبادلی-همبستگی ۱۲

۱-۵ تقریب چگالی موضعی(LDA) ۱۲

۱-۶ تقریب شیب تعمیم یافته(GGA) ۱۳

فصل دوم: دستگاه‌های همبسته قوی

۲-۱ گذار فلز ـ عایق (گذار مات) ۱۸

۲-۲ عایق‌های مات ـ هابارد و عایق‌های انتقال بار ۲۱

۲-۳ دستگاه فرمیونی سنگین ۲۳

۲-۴ خواص مغناطیسی ۲۷

۲-۵ حل دستگاه‌های همبسته قوی ۲۷

۲-۵-۱ مدل هابارد ۲۸

۲-۵-۲ حل دستگاه‌های همبسته قوی در نظریه تابعی چگالی (DFT) ۲۹

۲-۵-۲-۱ روش مغزه باز(open core) ۳۱

۲-۵-۲-۲ رهیافت LDA+U ۳۲

فصل سوم: پارامتر هابارد

۳-۱ مفهوم پارامتر هابارد ۳۷

۳-۲ عوامل موثر بر پارامتر هابارد در یک ساختار بلوری ۴۱

۳-۳ روش های محاسبه پارامتر هابارد U ۴۴

۳-۳-۱ تخمین پارامتر هابارد بر اساس کمیت‌های آزمایشگاهی یک بلور ۴۵

۳-۳-۲ روش محاسبه پارامتر هابارد به صورت ابتدا به ساکن ۴۶

عنوان | صفحه

فصل چهارم: مراحل محاسبه پارامتر هابارد U (F°_{eff}) در کد محاسباتی WIEN2k

۴-۱ محاسبه F°_{eff} در فاز فرومغناطیس ۵۳

۴-۱-۱ محاسبه $\varepsilon_{3d\uparrow}(3,2/5)$ و $\varepsilon_F(3,2/5)$ ۵۴

۴-۱-۲ محاسبه $\varepsilon_{3d\uparrow}(3,1/5)$ و $\varepsilon_F(3,1/5)$ ۶۵

فصل پنجم: محاسبه پارامتر هابارد در برخی بلورها

۵-۱ جزییات محاسبات ۷۰

۵-۲ محاسبه F°_{eff} در فلزات واسطه ۷۱

۵-۲-۱ محاسبه بهینه مقادیر Kpoint ۷۲

۵-۲-۲ بلور MnO ۷۳

۵-۲-۲-۱ بلور MnAs ۷۸

۵-۲-۲-۲ ساختار الکترونی MnO ۷۹

۵-۲-۳ بلور NiO ۸۰

۵-۲-۳-۱ چگالی حالت‌ها در بلور NiO ۸۱

۵-۲-۳-۲ ساختارهای نوارهای انرژی در بلور NiO ۸۵

۵-۲-۳-۳ ممان مغناطیسی در بلور NiO ۸۷

۵-۲-۴ بلور FeO ۸۸

۵-۲-۴-۱ ساختار الکترونی FeO ۸۹

۵-۲-۵ بلور Fe ۹۰

۵-۲-۶ بلور CoO ۹۲

۵-۲-۶-۱ ساختار الکترونی CoO ۹۳

۵-۲-۷ نتیجه ۹۶

۵-۳ محاسبه F°_{eff} در خاک‌های نادر (لانتانیدها) ۹۹

۵-۳-۱ بلور Gd ۱۰۱

۵-۳-۱-۱ حجم تعادلی و مدول حجمی بلور Gd ۱۰۲

۵-۳-۱-۲ چگالی حالت‌ها در بلور Gd ۱۰۲

۵-۳-۱-۳ ممان مغناطیسی در بلور Gd ۱۰۵

۵-۳-۲ بلور Tm ۱۰۵

عنوان | صفحه

۵-۴ محاسبه F°_{eff} برای خاک‌های نادر در ترکیبات RAL_2 (لانتانیدها=R) ۱۰۵
۵-۴-۱ بلور $GdAl_2$ ۱۰۹
۵-۴-۲ بلور $EuAl_2$ ۱۱۰
۵-۴-۳ بلور $SmAl_2$ ۱۱۱
۵-۴-۴ بلور $TbAl_2$ ۱۱۲
۵-۴-۵ نتیجه ۱۱۳
۵-۵ محاسبه F°_{eff} در آکتنیدها ۱۱۵
۵-۵-۱ بلور UBi_2 ..... ۱۱۶
نتیجه‌گیری ۱۱۹
منابع و ماخذ ۱۲۰

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱ - جدول تناوبی عناصر ۱۸

شکل ۲-۲- طرح واره نمایشی از وابستگی ساختار نواری بستگی قوی بلور Na به ثابت شبکه(a). نوارهای 2s و2p و3s بر حسب انرژی نمایش داده شده‌اند. نوار نیمه پر 3s در a_0 (ثابت شبکه تعادلی) دارای پهنای زیاد بوده که با افزایش ثابت شبکه از پهنای آن کاسته می‌شود[۵] ۱۹

شکل ۲-۳- طرح واره‌ای از انتقال یک الکترون در داخل بلور Na[۵] ۲۰

شکل ۲-۴- (a) طرح واره عایق مات. (b) طرح واره عایق انتقال بار. ۲۲

شکل ۲-۵- طرح واره چگالی حالت‌ها حاصل از رفتار نادرست LDA برای یک نیمه هادی مات-هابارد. تراز فرمی بر محور عمودی منطبق است[۲۴]. ۳۳

شکل ۲-۶- طرح واره چگالی حالت‌ها حاصل از رفتار درست LDA+U برای یک نیمه هادی مات-هابارد. تراز فرمی بر محور عمودی منطبق است[۲۴]. ۳۴

شکل ۳-۱- پیکربندی‌های مختلف دو اتم هیدروژن (یک ملکول هیدروژن) در حالت پایه با در نظر گرفتن اسپین الکترون‌ها[۵] ۳۸

شکل ۳-۲- پیکربندی دو اتم هیدروژن (یک ملکول هیدروژن) در حالت یونیزه[۵] ۳۸

شکل ۳-۳- تغییر U با افزایش تعداد اتم‌های Fe در بلور Feo [۳۲] ۴۲

شکل ۳-۴- تغییر U برای اتم Fe در مکان‌های اتمی مختلف در ترکیب Fe_2SiO_4 [۳۲] ۴۳

شکل ۳-۵- تغییر U با تغییر ثابت شبکه در بلور Fe [۳۲] ۴۴

شکل ۵-۱- نظم اسپینی ساختار پاد فرومغناطیس نوع دوم (AFII) در راستای صفحه [۱۱۱]. اتم‌های قرمز رنگ (دارای اسپین) اتم فلزات واسطه و اتم‌های آبی رنگ اتم اکسیژن می‌باشند[۳۲] ۷۲

شکل ۵-۲- نمودار انرژی کل برحسب تعداد Kpointها برای بلور MnO ۷۳

شکل ۵-۳- نمودار F°_{eff} بر حسب تعداد اتم‌ها در بلور Mno ۷۶

شکل ۵-۴- چگالی حالت‌های NiO در فاز GGA. (a) DOS کل بلورNiO، (b) DOS اربیتال ۳d، (c) تفاضلDOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d،(d) DOS اربیتال ۳d همراه با تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d ۸۳

شکل ۵-۵- چگالی حالت‌های NiO در فاز LDA+U. (a) DOS کل بلور NiO، (b) DOS اربیتال۳d، (c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d، (d) DOS اربیتال ۳d همراه با تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d. ۸۴

شکل ۵-۶- چگالی حالت‌های اتم O، (e) DOS در فاز GGA، (f) DOS در فاز LDA+U ۸۴

عنوان | صفحه

شکل ۵-۷- چگالی حالت‌های NiO در فاز LDA+U .(منحنی DOS در فاز LDA+U ساختار NiO را ترکیبی از عایق انتقال بار و عایق مات هابارد پیش بینی می‌کند) ۸۵
شکل ۵-۸- نمودار ساختار الکترونی NiO در فاز GGA ۸۶
شکل ۵-۹- نمودار ساختار الکترونی NiO در فاز LDA+U ۸۶
شکل ۵-۱۰- نمودار ساختار الکترونی CoO در فاز GGA+U ۹۵
شکل ۵-۱۱- نمودار مقدار F°_{eff} برای اکسید فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس و فاز پارامغناطیس ۹۶
شکل ۵-۱۲- حجم تجربی بلور لانتانیدها [۸۴] ۹۹
شکل ۵-۱۳- چگالی حالت‌های Gd در فازGGA. (a) DOS کل بلور Gd، (b) DOS اربیتال۴f، (c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۴f، (d) DOS اربیتال ۴f همراه با منحنی تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۴f ۱۰۴
شکل ۵-۱۴- چگالی حالت‌های Gd در فاز LDA+U .(a) DOS کل بلور Gd، (b) DOS اربیتال۴f،(c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۴f، (d) DOS اربیتال ۴f همراه با منحنی تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۴f ۱۰۴
شکل ۵-۱۵- ساختار ترکیبات RAL_2 با گروه فضایی Fd-3m. اتم‌های بزرگتر اتم R (لانتانیدها) و اتم-های کوچکتر اتم Al هستند. ۱۰۸
شکل ۵-۱۶- نمودار تغییرات F°_{eff} در ترکیبات RAl_2 ..... ۱۱۳
شکل ۵-۱۷-تغییرات ثابت شبکه تجربی در ترکیبات RAl_2 ..... ۱۱۴
شکل ۵-۱۸-یاخته واحد مغناطیسی ترکیب UBi2 با گروه فضایی P۴/mm ۱۱۶

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۳-۱- مقادیر U برای Fe در ترکیبات مختلف ۴۱

جدول ۴-۱- حداکثر عدد اشغال به ازای عدد کوانتمی به ازای عدد کوانتمی نسبیتی و عدد کوانتمی مداری کل برای اربیتال‌های f، d، p و s [۲۴] ۵۹

جدول ۵-۱- جملات اول، دوم، سوم و چهارم در معادله (۳-۱۹) برای ابر سلول با ابعاد مختلف (تعداد اتم‌های مختلف) و مقدار F°_{eff} برای هر کدام از ابر سلول‌ها ۷۵

جدول ۵-۲- ثابت شبکه محاسباتی و تجربی a(Å)، مدول حجمی B(GPa)، ممان مغناطیس اسپینی $M_s(\mu_B)$ و گاف انرژی Δ(eV) برای بلور MnO ۷۹

جدول ۵-۳- ممان مغناطیسی و گاف انرژی ترکیب NiO ۷۸

جدول ۵-۴- ثابت شبکه محاسباتی و تجربی a(Å)، مدول حجمی B(GPa)، ممان مغناطیس اسپینی $M_s(\mu_B)$ و گاف انرژی Δ(eV) برای بلور FeO ۹۰

جدول ۵-۵- ثابت شبکه a(a.u.)، مدول حجمی B(Mbar)، ممان مغناطیس اسپینی $M_s(\mu_B)$ و برای بلور Fe ۹۱

جدول ۵-۶- ثابت شبکه محاسباتی و تجربی a(Å) ،مدول حجمی B(GPa)، ممان مغناطیس اسپینی $M_s(\mu_B)$ و گاف انرژی Δ(eV) برای بلور CoO ۹۴

جدول ۵-۷ پارامتر هابارد مؤثر محاسبه شده (F°_{eff}) ، پارامتر هابارد مؤثر (U^{eff}) و پارامتر مؤثر تجربی (U_{emp}, U^{eff}_{emp}) ۹۷

جدول ۵-۸- ویژگی‌های بلور hcp Gd محاسبه شده در تقریب‌های GGA و LDA+U حجم تعادلی V_0 و B، مدول حجمی و Δ_f، شکافتگی تراز 4f در حالت اسپین بالا و اسپین پایین، m ممان مغناطیسی ۱۰۵

جدول ۵-۹- اطلاعات اولیه برای ساختن فایل RAl_2.struct ۱۰۸

جدول ۵-۱۰- اطلاعات اولیه برای ساختن فایل RAl_2.struct ۱۰۹

جدول ۵-۱۱- پارامتر هابارد موثر (F°_{eff}) محاسبه شده در ترکیبات RAL_2 ..... ۱۱۴

جدول ۵-۱۲- ثابت‌های شبکه و پارامترهای داخلی بلور UBi_2[۱۰۶] ۱۱۷

پیشگفتار

درک ما از جزییات فیزیکی یک دستگاه اغلب بر اساس رهیافت مدل هامیلتونی و حل معادله شرودینگر مربوط به آن دستگاه می‌باشد. از جمله دستگاه‌هایی که به دلیل ویژگی‌های ساختاری و کاربردهای منحصر به فرد آنها همواره مورد علاقه پژوهشگران بوده‌اند، دستگاه‌های همبسته قوی می‌باشند. در چنین دستگاه‌هایی اثر بر همکنش الکترون-الکترون نقش اساسی ایفا می‌کند. لذا در دهه‌های اخیر جستجو برای یافتن رهیافت‌هایی که بتواند این ساختارها را به خوبی توصیف کند همواره مورد توجه قرار داشته است. ارایه مدل‌هایی همچون و مدل آندرسون[۲۷] مدل هابارد[۲۸] در همین راستا بوده است. در این مدل‌ها برهمکنش‌های کولنی U (پارامتر هابارد) مهمترین کمیتی است که رفتار الکترون‌های جایگزیده را توصیف می‌کند. بنابراین از زمان ارایه این مدل‌ها بدست آوردن مقدار این پارامتر از سوی محققین مورد توجه بوده است. از طرف دیگر با ارایه رهیافت LDA+U در سال ۱۹۹۱ [۲۳]که بر مبنای مدل هابارد و نظریه تابعی چگالی استوار است، تلاش برای یافتن روش‌های ابتدا به ساکن برای محاسبه این پارامتر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. اما به هر صورت اندازه گیری یا محاسبه پارامتر هابارد در بسیاری از موارد برای پژوهشگران ماده چگال مشکل بوده و بنابراین بکارگیری روش LDA+U را با مشکلاتی روبرو ساخته است. با آنکه نزدیک یک دهه از بکارگیری روش LDA+U در پژوهش‌های داخلی می‌گذرد در تمامی موارد بررسی شده، هیچ راه کار مناسب و ابتدا به ساکنی برای محاسبه پارامتر هابارد در این پژوهش‌ها مشاهده نشده است. این بررسی نشان می‌دهد که در تمامی پژوهش‌های انجام شده به کمک محاسبات LDA+U پارامتر هابارد عمدتا به دو صورت بدست آورده شده و در این محاسبات مورد استفاده قرار گرفته است. این راه کارها عبارتند از:

۱ـ در اکثر موارد پارامتر هابارد مورد نیاز از دیگر مقالات که برای موارد مشابه ذکر شده است استخراج و در محاسبات به کار گرفته شده است.

۲ـ در بسیاری از موارد نیز که این مقدار در مقالات یافت نمی‌شود روش دومی به کار گرفته می‌شود که به نوعی حدس زدن پارامتر هابارد مناسب شبیه می‌باشد. در این روش مساله مورد نظر را با مقادیر U مختلف به شکل جداگانه حل کرده و مقداری از U که منجر به تولید کمیات آزمایشگاهی می‌شود را به عنوان U مناسب اختیار می‌کنند. از لحاظ منطقی به این روش ایرادها و اشکالات اساسی وارد می‌باشد.

از این رو در این پایان‌نامه سعی شده است با معرفی یک روش ابتدا به ساکن گام موثری در زمینه محاسبات LDA+U و انجام تحقیقات در ضمینه دستگاه‌های همبسته قوی برداشته شود. به عبارت دیگر با هدف مستحکم کردن این گونه مطالعات این پروژه انجام شده است.

در این پایان‌نامه در فصل اول به اختصار روش‌های حل دستگاه‌های بس ذره‌ای به همراه نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در فصل دوم دستگاه‌های همبسته قوی معرفی شده و برخی ویژگی‌های ساختاری آنها مورد بحث قرار گرفته است. همچنین روش‌های ارایه شده برای حل این دستگاه‌ها ازجمله مدل هابارد و برخی روش‌های مطرح در نظریه تابعی چگالی معرفی شده‌اند.

در فصل سوم مفهوم پارامتر هابارد U و عوامل موثر بر این پارامتر در یک بلور مورد بررسی قرارگرفته و سپس فرمول-بندی یک روش ابتدا به ساکن برای محاسبه پارامتر هابارد انجام شده است.

در فصل چهارم مراحل محاسبه پارامتر هابارد در کد محاسباتی WIEN2k گام به گام ارایه شده است.

درفصل پنجم در ابتدا سعی شده است بلورهای مناسبی از گروه‌های مختلف دستگاه‌های همبسته قوی انتخاب شوند که خواص ساختاری آنها به صورت محاسباتی و تجربی به اندازه کافی در اختیار باشند تا بتوان با مقایسه نتایج محاسبات با نتایج دیگران ارزیابی درستی از مناسب بودن این روش انجام داد. از جمله این ترکیبات برخی بلورهای اکسید فلزات واسطه و برخی لانتانیدها انتخاب شده‌اند. سپس با اطمینان از صحت نتایج و مناسب بودن این روش برای محاسبه پارامتر هابارد به محاسبه این پارامتر در سایر ترکیبات دستگاه‌های همبسته قوی پرداخته شده است.

فصل اول

مطالعه دستگاه‌های بس ذره‌ای

مقدمه

تلقی ما از دستگاه‌های بس ذره‌ای دستگاه‌هایی می‌باشند که به طور کلی از تعدادی ذرات مشابه وغیر مشابه تشکیل یافته‌اند. از مهمترین این دستگاه‌ها می‌توان به بلور ها اشاره کرد که توصیف و بررسی آنها همواره از سوی پژوهشگران در دست بررسی بوده است. حضور اتم‌هایی با ویژگی‌های خاص در ساختارهای بلوری متفاوت، ویژگی‌های یک بلور را تحت تاثیر قرار می‌دهند. بررسی یک ساختار بلورین به عنوان یک دستگاه بس ذره‌ای به دو روش امکان‌پذیر است. یکی از این روش‌ها، روش کلاسیک و دیگری روش کوانتمی (ابتدا به ساکن)[1] می‌باشد. در هر دوی این روش‌ها حل دقیق و بدست آوردن جواب‌های منطبق بر مقادیر تجربی امکان‌پذیر نمی‌باشد. بنابراین ساده‌سازی ساختار و ارایه مدل‌های مختلف همراه باتقریب‌های متفاوت برای حل این دستگاه‌ها اجتناب ناپذیر است. آنچه در روش کلاسیک مورد توجه قرار می‌گیرد تشکیل یک پتانسیل مناسب برای مجموع ذرات تشکیل دهنده بلور می‌باشد. اما در روش کوانتمی تشکیل یک معادله شرودینگر بس ذره‌ای و حل آن، به عنوان راه‌کار اصلی برای بدست‌آوردن ویژگی‌های ساختاری بلور پیشنهاد می‌شود. اینکه ما روش کلاسیک را برای بررسی یک بلور انتخاب می‌کنیم یا روش کوانتومی را، به نوع مساله مورد مطالعه و دقت مورد نیاز بستگی دارد.

---

[1] Ab-Initio

امروزه انجام دسته کارهای محاسباتی باکمک گرفتن از رایانه بر مبنای روش‌های کلاسیک و کوانتومی به سرعت توسعه یافته است. بر مبنای این روش‌ها معایب و محاسن متعددی را برای کارهای محاسباتی می‌توان برشمرد. از مزایای روش‌های محاسباتی بر مبنای کلاسیک بالا بودن سرعت محاسبات است. این در صورتی است که در روش‌های کوانتومی بالا بودن حجم محاسبات از عمده‌ترین مشکلات این روش‌ها محسوب می‌شود. در عوض بسیاری از کمیت‌هایی که مربوط به رفتار الکترون‌ها می‌باشد تنها توسط روش‌های کوانتومی قابل محاسبه است. از آنجایی که دراین پایان‌نامه محاسبات بر مبنای روش‌های کوانتومی می‌باشد در ادامه به اختصار به روش مطالعه کوانتومی یک بلور می‌پردازیم.

۱-۱-مطالعه کوانتومی بلور

همان‌طور که گفته شد یک بلور به عنوان یک دستگاه بس ذره‌ای از تعداد زیادی الکترون و هسته تشکیل شده است. برای محاسبه کوانتومی انرژی بلور باید معادله شرودینگر مربوط به آن را حل کنیم. معادله شرودینگر یک دستگاه شامل N ذره در حال برهمکنش به صورت زیر است:

$$H\Psi(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)=E\Psi(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\,, \qquad (۱-۱)$$

در این معادله عملگر هامیلتونی H بر روی تابع موج بس ذره‌ای $\Psi(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)$ عمل می‌کند و E معرف انرژی کل دستگاه است. هامیلتونی این دستگاه بس ذره‌ای شامل انرژی جنبشی الکترون‌ها و یون‌ها، برهمکنش بین یون‌ها، بر همکنش بین الکترون‌ها و برهمکنش بین الکترون‌ها و یون‌ها است. بنابراین داریم:

$$H=H_{ke}^{e}+H_{ke}^{I}+H^{e-e}+H^{I-I}+H^{e-I}\,, \qquad (۱-۲)$$

که در آن هر یک از جمله‌ها به قرار زیراند:

$$H_{ke}^{e}=\sum_i\frac{-\hbar^2\nabla_i^2}{2m},\quad H_{ke}^{I}=\sum_\alpha\frac{-\hbar^2\nabla_\alpha^2}{2M_\alpha}\,, \qquad (۱-۳)$$

در این عبارت جملات به ترتیب از چپ به راست معرف انرژی جنبشی الکترون‌ها و انرژی جنبشی یون‌ها است. قسمت برهمکنشی این هامیلتونی نیز شامل جملات زیر است:

$$H^{e-e}=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|},\quad H^{I-I}=+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{R}_\alpha-\vec{R}_\beta\right|},\quad H^{e-I}=\sum_{i\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_i-\vec{R}_\alpha\right|}, \tag{۴-۱}$$

در این عبارت جملات به ترتیب از چپ به راست معرف: انرژی برهمکنش‌های الکترون-الکترون، انرژی بر همکنش‌های یون- یون و انرژی بر همکنش‌های الکترون- یون می‌باشند.

حل معادله (۱-۱) به صورت تحلیلی و دقیق تنها برای اتم هیدروژن آن هم با فرض آن که به هسته آن مانند یک بار نقطه‌ای نگریسته شود قابل انجام است. اما با توجه به آنکه با تعداد زیادی ذره مواجه هستیم، برای حل این معادله باید تقریب‌هایی به کار بریم. در ادامه به اختصار برخی از این تقریب‌ها را معرفی می کنیم.

۱-۲ تقریب بورن- اپنهایمر

تابع موج کل یک دستگاه بس ذره‌ای حاوی مختصات همه الکترون ها و همه یون‌هاست. اولین تقریب که برای حل معادله شرودینگر این دستگاه بکار گرفته می‌شود از اختلاف چشم‌گیر جرم الکترون و هسته ناشی می‌شود. با توجه به این ویژگی می‌توان فرض کرد که هسته‌ها درچارچوب مرجع الکترون‌ها به صورت لحظه‌ای ساکن هستند و در بررسی حرکت هسته‌هانیز فرض می‌شود که الکترون‌ها در حالت زمینه قرار دارند. در این صورت حرکت الکترون‌ها و هسته‌ها مستقل از یکدیگر خواهند بود. در این تقریب که به تقریب بورن- اپنهایمر معروف است می‌توانیم تابع موج کل دستگاه را به صورت حاصل ضرب تابع موج مربوط به الکترون‌ها $\phi^e(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)$ در تابع موج یون‌ها $\varphi^I(\vec{R}_\alpha)$ بنویسیم:

$$\Psi(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)=\phi^e(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\varphi^I(\vec{R}_\alpha), \tag{۵-۱}$$

که در آن $\vec{R}_\alpha$ ها مختصات یون‌ها و $\vec{r}_i$ ها مختصات الکترون‌ها را نمایش می‌دهد. در تابع موج الکترون‌ها مختصات یون‌ها به صورت پارامتر وارد می‌شود. با درج این تابع موج در معادله‌ی شرودینگر(۱-۷) داریم:

$$H\phi^{e}(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\varphi^{I}(\vec{R}_\alpha)=E_{tot}\phi^{e}(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\varphi^{I}(\vec{R}_\alpha)\,. \qquad (۶-۱)$$

با تفکیک هامیلتونی به بخشهای تابع مختصات الکترونی و تابع مختصات یونی داریم:

$$\left(\sum_i -\frac{۱}{۲m}\nabla_i^{۲}+V_{e-e}+V_{e-I}\right)\varphi^{e}\varphi^{I}+\left(\sum_\alpha -\frac{۱}{۲M_\alpha}\nabla_\alpha^{۲}+V_{I-I}\right)\varphi^{e}\varphi^{I}=E_{tot}\varphi^{e}\varphi^{I}\ , \qquad (۷-۱)$$

با توجه به آنکه تابع موج یون‌ها به مکان الکترون‌ها وابسته نیست داریم:

$$\varphi^{I}\left(\sum_i -\frac{۱}{۲m}\nabla_i^{۲}+V_{e-e}+V_{e-I}\right)\varphi^{e}+\left(\sum_\alpha -\frac{۱}{۲M_\alpha}\nabla_\alpha^{۲}+V_{I-I}\right)\varphi^{e}\varphi^{I}=E_{tot}\varphi^{e}\varphi^{I}\ , \qquad (۸-۱)$$

در معادله‌ی ویژه مقداری زیر برای الکترون‌ها، E_{el} ویژه مقدار انرژی الکترون‌ها در یک پیکربندی معین از یون‌هاست.

$$\left(\sum_i -\frac{۱}{۲m}\nabla_i^{۲}+V_{e-e}+V_{e-I}\right)\varphi^{e}=E_{el}\varphi^{e}\ . \qquad (۹-۱)$$

اگر این معادله را در رابطه‌ی(۱-۸) قرار دهیم داریم:

$$\left(\sum_\alpha -\frac{۱}{۲m}\nabla_\alpha^{۲}+V_{I-I}+E_{el}\right)\varphi^{I}=E_{tot}\varphi^{I}\ , \qquad (۱۰-۱)$$

معادله (۱-۱۰) به معادله‌ی بس ذره‌ای یون‌ها معروف است. به دلیل این که یون‌ها سنگین هستند، می‌توانیم معادله‌ی(۱-۱۰) را به صورت کلاسیکی حل کنیم. بنابراین انرژی کل بلور از رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$E_{tot}=\sum_\alpha\frac{P_\alpha^{۲}}{۲M_\alpha}+\frac{۱}{۲}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^{۲}}{۴\pi\varepsilon_\circ\left|\vec{R}_\alpha-\vec{R}_\beta\right|}+E_{el}\left(\vec{R}_۱,\vec{R}_۲,.....\right)\,. \qquad (۱۱-۱)$$

۱-۳ نظریه تابعی چگالی

همان‌طور که گفته شد به کارگیری تقریب بورن- اپنهایمر به ما اجازه‌می‌دهد که معادله شرودینگر مربوط به مجموعه الکترون‌ها و هسته‌ها را به دو معادله، یکی برای الکترون‌ها و دیگری هسته‌ها تفکیک کنیم. اما عمده تلاش‌های انجام شده برای حل معادله بس الکترونی بوده است. حل این معادله بس الکترونی به علت زیاد بودن تعداد الکترون‌ها بسیار دشوار است. دو رهیافت متفاوت برای حل این معادله وجود دارد. در رهیافت اول تابع موج به عنوان متغیر اصلی معرفی می‌گردد و با در نظر گرفتن شکل تقریبی برای تابع موج معادله شرودینگر را حل می‌کنند. در این رهیافت تقریب‌هایی از جمله تقریب‌های هارتری و هارتری فوک به کار می‌رود. رهیافت دوم چگالی الکترونی را به عنوان متغیر اصلی معرفی می‌کند. چگالی $\rho(\vec{r})$ یک کمیت قابل اندازگیری می‌باشد و فقط تابع سه متغییر مکانی است این در حالی است که تابع موج کمیتی غیر قابل اندازگیری وتابع مکانی $3N$ متغییر می‌باشد. لذا رهیافت دوم نسبت به رهیافت اول مزایای قابل توجهی برای حل دستگاه بس الکترونی دارا می‌باشد.

محاسبات انجام شده در این پایان‌نامه نیز بر مبنای نظریه تابعی چگالی استوار است. هوهنبرگ و کان [۱] در سال ۱۹۶۴ شالوده نظریه تابعی چگالی را با ارایه دو قضیه اساسی بنا نمودند. براساس این دو قضیه تمامی خواص حالت زمینه دستگاه بس الکترونی را می‌توان به صورت تابعی‌های یکتایی از چگالی بیان کرد. از جمله این خواص به انرژی کل دستگاه می‌توان اشاره نمود. در نتیجه با محاسبه انرژی کل دستگاه و کمینه کردن آن، انرژی حالت زمینه ودر نتیجه سایر خواص حالت زمینه به دست می‌آیند. بر مبنای این دو قضیه، کان و شم [۲] در سال ۱۹۶۵ با فرض یک دستگاه بس الکترونی غیر برهمکنشی به دسته معادلاتی رسیدند که با حل این معادلات به صورت خودسازگار چگالی حالت زمینه دستگاه محاسبه می‌گردد. و با داشتن چگالی حالت زمینه انرژی حالت زمینه قابل محاسبه می‌شود.