



دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک - گرایش حالت جامد

بررسی اثر جذب گاز روی خواص الکترونی گرافن و نانو لوله های کربنی با استفاده از  
تئوری تابعی چگالی (DFT)

از:

مهدی فقیه نصیری

استاد راهنما:

دکتر مجید سیفی

اسفند ۱۳۹۰

تقدیم به

تمام دوستان خوبم در خوابگاه یخسازی (۱۸-م).

با تشکر از

تمام دوستان خوبم در خوابگاه یخسازی (۱۸-م).

چ

فهرست شکل‌ها

خ

فهرست جدول‌ها

د

چکیده فارسی

ذ

چکیده انگلیسی

۱

تئوری تابعی چگالی (DFT)

فصل اول

۲

مقدمه

۱-۱

۳

توماس فرمی

۲-۱

۴

معادله اصلی توماس - فرمی

۱-۲-۱

۵

محاسبه انرژی به روش توماس - فرمی

۲-۲-۱

۶

تابع توزیع فرمی دیراک

۳-۲-۱

۷

تقریب هارتری

۳-۱

۱۱

تقریب هارتری - فوک

۴-۱

۱۳

تقریب بورن - اوپنهایمر (بی دررو)

۵-۱

۱۵

قضیه هوهنبرگ - کوهن

۶-۱

۱۷

معادلات کوهن - شم

۷-۱

۲۲

تقریب چگالی موضعی (LDA)

۱-۷-۱

۲۲

مشکلات تقریب چگالی موضعی

۲-۷-۱

۲۳

تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

۳-۷-۱

۲۴

رهیافت شبه پتانسیل

۸-۱

۲۶

شرایط لازم برای یک شبه پتانسیل مرغوب

۱-۸-۱

۲۷

انواع شبه پتانسیل

۲-۸-۱

۲۸

شبه پتانسیل‌های نرم پایسته و فوق نرم

۳-۸-۱

۳۱

آشنایی با برنامه کامپیوتری Quantum ESPRESSO

فصل دوم

۳۲

مقدمه

۱-۲

۳۲

توانایی‌های کد PWscf

۲-۲

۳۳

برنامه‌های موجود در کد PWscf

۳-۲

۳۵

حل خود سازگار سیستم در کد PWscf

۴-۲

۳۵

قسمت CONTROL

۱-۴-۲

۳۹	ELECTRONS	قسمت	۲-۴-۲
۳۹	ATOMIC-SPECIES	قسمت	۳-۴-۲
۳۹	ATOMIC-POSITIONS	قسمت	۴-۴-۲
۴۰	K_POINT	قسمت	۵-۴-۲
۴۱	بررسی ساختار هندسی و الکتریکی گرافن و نانولوله‌های کربنی		فصل سوم
۴۲	مقدمه		۱-۳
۴۲	ساختار الکترونی کربن		۲-۳
۴۴	ساختار هندسی گرافن و نانولوله‌ی کربنی		۳-۳
۴۴	ساختار هندسی گرافن		۱-۳-۳
۴۶	ساختار هندسی نانولوله‌های کربنی		۲-۳-۳
۵۰	یاخته‌ی واحد گرافن و نانولوله‌ی کربنی		۴-۳
۵۰	یاخته‌ی واحد صفحه‌ی گرافن		۱-۴-۳
۵۱	یاخته واحد نانولوله‌ی کربنی		۲-۴-۳
۵۴	بحث و نتیجه گیری		فصل چهارم
۵۵	مقدمه		۱-۴
۵۵	اهمیت جذب فیزیکی		۲-۴
۵۷	شبییه سازی		۳-۴
۵۷	بهینه سازی ساختارها		۱-۳-۴
۵۸	مدلسازی جذب فیزیکی		۲-۳-۴
۶۱	جذب فیزیکی مولکول گاز هیدروژن بر روی گرافن		۴-۴
۶۵	جذب فیزیکی مولکول گاز اکسیژن بر روی گرافن		۵-۴
۶۸	جذب فیزیکی اتم هلیوم بر روی گرافن		۶-۴
۷۰	جذب فیزیکی مولکول گاز هیدروژن بر روی نانولوله ی تک دیواره زیگزاگ (۸و۰)		۷-۴
۷۱	جذب فیزیکی مولکول گاز اکسیژن بر روی نانولوله ی تک دیواره زیگزاگ (۸و۰)		۸-۴
۷۳	جذب فیزیکی اتم هلیوم بر روی نانولوله ی تک دیواره زیگزاگ (۸و۰)		۹-۴
۷۴	بررسی تاثیر جذب فیزیکی بر خواص الکتریکی گرافن		۱۰-۴
۸۳	بررسی تاثیر جذب فیزیکی بر خواص الکتریکی نانولوله ی کربنی تک دیواره زیگزاگ (۸و۰)		۱۱-۴
۹۰	خواص مکانیکی		۱۲-۴
۹۱	خواص مکانیکی در مقیاس مولکولی		۱-۱۲-۴
۹۳	مدول یانگ و ضریب پواسون		۲-۱۲-۴

۹۴	روش محاسبات	۱۳-۴
۹۴	مدول یانگ و ضریب پواسون گرافن تحت جذب فیزیکی مولکول هیدروژن	۱۴-۴
۹۵	نتیجه گیری	۱۵-۴
۹۸	پیشنهاد برای ادامه کار	۱۶-۴
۹۹		مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) تفکیک الکترون‌های اتم Si، به الکترون‌های مغزه و ظرفیت ۲۵
- شکل (۲-۱) نمایشی از شبه پتانسیل و شبه تابع موج در مقایسه با پتانسیل و تابع موج اصلی الکترون‌ها ۲۶
- شکل (۳-۱) چند تابع موج الکترونی و شبه تابع موج اتم Si که با روش نرم پایسته به دست آمده است ۲۹
- شکل (۴-۱) تابع موج "\_\_\_" و شبه تابع موج "----" نرم پایسته (چپ) و فوق نرم (راست) اتم Cu برای اندازه حرکت‌های زاویه‌ای  $l = 0(s), 1(p), 2(d)$  ۳۰
- شکل (۱-۳) دو ساختار کربنی اصلی موجود در طبیعت. الف) گرافیت، ب) الماس ۴۳
- شکل (۲-۳) در این شکل دو بردار پایه‌ی صفحه‌ی گرافن و دو نوع کربن 'a' و 'b' نشان داده شده است. چهار همسایه اول برای اتم 'a' نیز نشان داده شده است ۴۵
- شکل (۳-۳) الف) یاخته واحد شبکه مستقیم گرافن. ب) یاخته ویگنر - ساتیز شبکه وارون گرافن ۴۵
- شکل (۴-۳) در این شکل بردارهایی که تولید انواع نانولوله را می‌کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک نانولوله (۸,۴) نیز نشان داده شده است (مستطیلی که با بردارهای  $\vec{C}_h$  و  $\vec{T}$  ساخته شده) ۴۵
- شکل (۵-۳) الف) نانولوله‌ی زیگزاگ (۲۰,۰) ب) نانولوله‌ی آرمیچر (۱۰,۱۰) ج) نانولوله‌ی کایرال (۱۰,۵) ۴۹
- شکل (۱-۴) موقعیت‌های قرار گیری مولکول‌ها بر روی صفحه گرافن و نانولوله ۵۹
- شکل (۲-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی مولکول  $H_2$  از صفحه‌ی گرافن، تقریب LDA ۶۲
- شکل (۳-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی مولکول  $H_2$  از صفحه‌ی گرافن، تقریب GGA ۶۳
- شکل (۴-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی مولکول  $O_2$  از صفحه‌ی گرافن، تقریب LDA ۶۶
- شکل (۵-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی مولکول  $O_2$  از صفحه‌ی گرافن، تقریب GA ۶۷
- شکل (۶-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی اتم He از صفحه‌ی گرافن، تقریب LDA ۶۸
- شکل (۶-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی اتم He از صفحه‌ی گرافن، تقریب GGA ۶۹
- شکل (۷-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی مولکول  $H_2$  از سطح نانولوله (۸,۰)، تقریب LDA ۷۱
- شکل (۸-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی مولکول  $O_2$  از سطح نانولوله (۸,۰)، تقریب LDA ۷۲
- شکل (۹-۴) تغییرات انرژی بستگی بر حسب تغییر فاصله‌ی اتم He از سطح نانولوله (۸,۰)، تقریب LDA ۷۴
- شکل (۱۰-۴) نمودار بانداستراکچر گرافن ۷۶
- شکل (۱۱-۴) نمودار ساختار نوارهای انرژی گرافن بعد از جذب فیزیکی مولکول هیدروژن ۷۶
- شکل (۱۲-۴) نمودار DOS گرافن بعد از جذب فیزیکی مولکول هیدروژن ۷۷
- شکل (۱۳-۴) الگوی چگالی بار گرافن و مولکول هیدروژن جذب شده به روی آن ۷۸
- شکل (۱۴-۴) نمودار ساختار نوارهای انرژی گرافن بعد از جذب فیزیکی مولکول اکسیژن ۷۹
- شکل (۱۵-۴) نمودار DOS گرافن بعد از جذب فیزیکی مولکول اکسیژن ۸۰
- شکل (۱۶-۴) الگوی چگالی بار گرافن و مولکول اکسیژن جذب شده به روی آن ۸۰
- شکل (۱۷-۴) نمودار ساختار نوارهای انرژی گرافن بعد از جذب فیزیکی اتم هلیوم ۸۱



- شکل (۱۸-۴) نمودار DOS گرافن بعد از جذب فیزیکی اتم هلیوم ۸۲
- شکل (۱۹-۴) الگوی چگالی بار گرافن و اتم هلیوم جذب شده به روی آن ۸۳
- شکل (۲۰-۴) نمودار ساختار نوارهای انرژی نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰). ۸۴
- شکل (۲۱-۴) نمودار باند استراکچر نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰) بعد از جذب مولکول گاز هیدروژن ۸۵
- شکل (۲۲-۴) الگوی چگالی بار نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰) و مولکول هیدروژن جذب شده به روی آن ۸۶
- شکل (۲۳-۴) نمودار ساختار نوارهای انرژی نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰) بعد از جذب مولکول گاز هیدروژن ۸۷
- شکل (۲۴-۴) الگوی چگالی الکتریکی نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰) و مولکول اکسیژن جذب شده به روی آن ۸۸
- شکل (۲۵-۴) نمودار ساختار نوارهای انرژی نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰) بعد از جذب اتم هلیوم ۸۹
- شکل (۲۶-۴) الگوی چگالی بار نانولوله ی زیگزاگ (۸و۰) و اتم هلیوم جذب شده به روی آن ۹۰
- شکل (۲۷-۴) انرژی کرنش برحسب کرنش در محدوده همساز ۹۴

## فهرست جدول‌ها

۵۸	نتایج بدست آمده‌ی طول پیوندها از <i>vc-Relax</i> ، ستون اول از سمت چپ. نتایج تجربی طول پیوندها، ستون دوم از سمت چپ	جدول (۱-۴)
۶۳	انرژی و فاصله‌ی پایدارترین حالات قرار گرفتن مولکول $H_2$ بر روی صفحه‌ی گرافن	جدول (۲-۴)
۶۷	انرژی و فاصله‌ی پایدارترین حالات قرار گرفتن مولکول $O_2$ بر روی صفحه‌ی گرافن	جدول (۳-۴)
۶۹	انرژی و فاصله‌ی پایدارترین حالات قرار گرفتن اتم $He$ بر روی صفحه‌ی گرافن	جدول (۴-۴)
۷۱	انرژی و فاصله‌ی پایدارترین حالات قرار گرفتن مولکول $H_2$ بر روی سطح نانولوله (۸و۰)	جدول (۵-۴)
۷۳	انرژی و فاصله‌ی پایدارترین حالات قرار گرفتن مولکول $O_2$ بر روی سطح نانولوله (۸و۰)	جدول (۶-۴)
۷۴	انرژی و فاصله‌ی پایدارترین حالات قرار گرفتن اتم $He$ بر روی سطح نانولوله (۸و۰)	جدول (۷-۴)

بررسی اثر جذب گاز روی خواص الکترونی گرافن و نانولوله های کربنی با استفاده از تئوری تابعی چگالی (DFT)

مهدی فقیه نصیری

در پروژه ی پیش رو، به بررسی جذب فیزیکی گاز هیدروژن، اکسیژن و هلیوم بر روی گرافن و نانولوله ی تک دیواره ی زیگزاگ (۸و۰) به کمک نظریه ی تابعی چگالی (DFT) پرداخته شده است. در این بررسی، جایگاه های مختلفی که مولکول گاز هیدروژن، اکسیژن و هلیوم میتوانند بر روی گرافن و نانولوله جذب شوند و همچنین حالت های موازی و عمودی که محور مولکول میتواند نسبت به سطح مورد بررسی به خود بگیرد با یکدیگر مقایسه شده و در نهایت بهترین و بهینه ترین جایگاه و حالت بدست آمده، برای بررسی تاثیر جذب بر ساختار الکترونی گرافن و نانولوله مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج بدست آمده تاثیر بسیار کم و کوچک جذب فیزیکی بر خواص الکترونی گرافن و نانولوله را نشان میدهد.

واژه های کلیدی: گرافن، نانولوله ی کربنی، تئوری تابعی چگالی، جذب فیزیکی.

## Abstract

Investigation Effect of gas adsorption on the electronic properties of graphene and carbon nanotubes using density functional theory (DFT).

Mahdi Faghieh nasiri

In this project physical adsorption of Hydrogen, Oxygen and Helium on graphene and zigzag single wall nanotube is considered by DFT. Different possible places that Hydrogen, Oxygen and Helium can be adsorbed is considered. Parallel and perpendicular situations of molecule axis relative to the considered surface is compared and finally the most optimized place is selected and is studied for consider of absorption affect on electrical configuration of graphene and nanotubes. The results indicate slight effect of physical absorption on electrical properties of graphene and nanotube.

Keywords: Graphene, Carbon nanotube, Density functional theory, physisorption

# فصل اول

تئوری تابعی چگالی (DFT)

## ۱-۱ مقدمه

در فیزیک ماه چگال بررسی دستگاه بس ذره‌ای<sup>۱</sup> از اهمیت خاصی برخوردار است. یک دستگاه بس ذره‌ای به مجموعه‌ای از یون‌ها و الکترون‌ها گفته می‌شود که به صورت‌های مختلف مانند اتم، مولکول، بلور گرد هم جمع شده‌اند. در دهه‌های اخیر بعد از بررسی خواص اتم‌ها و مولکول‌ها بررسی خواص ساختاری و الکترونی بلورها مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در این راستا نظریات زیادی مطرح شده و هر کدام نتایجی را به بار آورده‌اند. پژوهشگران همواره به دنبال نظریاتی هستند که هم نتایج آن‌ها با تجربه در توافق باشد و هم اینکه از نظر محاسباتی مقرون به صرفه و مورد قبول باشند [۱-۳].

یک دستگاه بس ذره‌ای را می‌توان به دو روش کلاسیکی و کوانتومی 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 بدست می‌آوریم. مشکل اصلی این روش در انتخاب نوع پتانسیل مناسب برای هر ماده است. زیرا نمی‌توان پتانسیل واحدی را برای تمام مواد انتخاب کرد و ما ناچاریم برای هر ماده یا لاقط دسته‌ای از مواد پتانسیل خاص آن را بسازیم. علاوه بر این موارد، پتانسیل با تغییر شرایط نظیر اعمال فشار به دستگاه تغییر می‌کند. در چنین صورتی گفته می‌شود که پتانسیل انتقال پذیر نیست و به محیط اطراف وابسته است. این مشکل را می‌توان علی‌الاصول با به‌کارگیری پارامترهای بیشتر در عبارت پتانسیل رفع کرد که این کار حجم محاسبات را افزایش می‌دهد و از طرف دیگر در صورت کاهش تعداد این پارامترها محاسبات دیگر دقت لازم را نخواهند داشت. مزیت اصلی روش کلاسیکی سرعت بالای محاسبات است که در نتیجه می‌توان با به‌کارگیری کامپیوترهای نه چندان سریع دستگاه‌های بسیار بزرگ را نیز با این روش بررسی نمود. به عنوان مثال می‌توان بسیاری از خواص ماکروسکوپی یک بلور مانند دما را با استفاده از این روش مورد بررسی قرار داد.

در بررسی کوانتومی، یک معادله شرودینگر برای مجموعه الکترون‌ها و هسته‌های موجود در درون بلور نوشته می‌شود و سپس سعی می‌شود به اعمال تقریب‌هایی این معادله شرودینگر بس ذره‌ای حل و کلیه خواص بلور از جمله انرژی آن استخراج شود.

---

<sup>1</sup> many body system

بررسی کوانتومی یک دستگاه بس ذره‌ای به دلیل وجود آثار کوانتومی به مراتب پیچیده‌تر از بررسی کلاسیکی است. بررسی دقیق آرایه‌ای از اتم‌های بلور به عنوان یک دستگاه بس ذره‌ای مستلزم حل معادله شرودینگر کل بلور، جهت تعیین توابع موج و ویژه مقادیر انرژی خواهد بود. حل چنین معادله شرودینگری به دلیل همیلتنی پیچیده آن (به خاطر 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 دستگاه بس ذره‌ای در فیزیک ماده چگال ارائه شده‌اند [۴-۶]. اکثر خواص فیزیکی یک دستگاه بس ذره‌ای مانند بلور به نحوی به انرژی کل یا تغییر در آن مربوط است. گرچه خواص یک بلور به عنوان یک دستگاه بس ذره‌ای را از پارامترهای مختلفی می‌توان بدست آورد، ولی بستگی این خواص به انرژی کل از اهمیت بیشتری برخوردار است. از این رو انرژی همانند یک وسیله آزمایشگاهی چندمنظوره برای بررسی خواص گوناگون بلور به کار گرفته می‌شود. مثلاً اگر در بلوری با ساختارهای متعدد به دنبال پیدا کردن پایدارترین ساختار در یک دما و فشار خاص باشیم، باید کم‌ترین انرژی ساختار را در آن جستجو کنیم. مزیت استفاده از روش کوانتومی، مستحکم بودن مبنای کار است. زیرا بر پایه اصول اولیه مکانیک کوانتومی استوار است و تنها در این روش است که می‌توان خصوصیات کوانتومی دستگاه را مورد بررسی قرار داد. خواص بلور مانند گرا دیان میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی فوق ریز در اطراف هسته و ... که به رفتار الکترون‌ها مربوط می‌شوند تنها با استفاده از این روش قابل بررسی هستند و در فرمول‌های کلاسیکی ظاهر نمی‌شوند. مشکلاتی که در روش کوانتومی وجود دارد حجم بالای محاسبات است. به عنوان مثال می‌دانیم که هر مول از یک جسم دارای  $10^{23}$  (عدد آووگادرو) یون و از همین مرتبه الکترون می‌باشد و معادله شرودینگر باید برای این مجموعه از ذرات نوشته و حل شود. این مطالب حکایت از حجم زیاد محاسبات دارد که با استفاده از روش‌های تقارنی و اعمال تقریب‌های مناسب این حجم زیاد محاسبات را تا حدودی کاهش می‌دهیم.

## ۱-۲- توماس فرمی<sup>۱</sup>

توماس و فرمی در سال ۱۹۲۷ در بررسی کوانتومی دستگاه‌های بس ذره‌ای، برای اولین بار به جای استفاده از تابع موج بس ذره‌ای، چگالی الکترونی آن را به عنوان متغیر اصلی برای حل مسئله مطرح کردند و با قید ثابت بودن تعداد ذرات سیستم و با واردش انرژی بر حسب چگالی، چگالی حالت پایه و انرژی حالت پایه را محاسبه کردند. آن‌ها نشان دادند که بررسی‌های استاتیکی را

<sup>1</sup> Thomas-Fermi

می‌توان با استفاده از تخمین چگونگی توزیع الکترون‌ها در یک اتم بدست آورد. در این طرح از روابط مربوط به گاز الکترونی همگن استفاده کردند و آن‌ها را به طور موضعی برای الکترونی غیر همگن که در اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات وجود دارند به کار بردند. در این ایده آمده است که الکترون‌ها به صورت یکنواخت در فضای فاز شش بعدی توزیع شده‌اند. فرمول‌های توماس فرمی بر اساس چنین فرضیاتی بیان شده است:

فضا را به شکل سلول‌های مکعبی به اندازه  $\Delta V = l^3$  در نظر می‌گیریم. که در هر سلول به تعداد  $\Delta N$  الکترون وجود دارد. ممکن است در هر سلول تعداد الکترون‌ها متفاوت باشند و در هر حجم  $l^3$  الکترون‌ها تحت تاثیر پتانسیل موثر از طرف بار هسته و توزیع دیگر الکترون‌ها قرار دارند. فرض می‌کنیم که در هر سلول الکترون‌ها رفتاری شبیه فرمیون‌های مستقل داشته باشند و البته این فرضیات در دمای صفر درجه کلونین صورت می‌گیرد همچنین سلول‌ها مستقل از یکدیگر می‌باشند.

### ۱-۲-۱ معادله اصلی توماس - فرمی

برای یک گاز الکترونی همگن در فضای وارون، کره‌ای به شعاع فرمی  $k_f$  داریم. حجم اشغال شده توسط هر ذره در این فضا برابر  $\left(\frac{2\pi}{l}\right)^3$  می‌باشد. در نتیجه تعداد کل نقاط به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$(1-1) \quad (\text{حجم وابسته به هر نقطه}) / (\text{حجم کره به شعاع } k_f) = \text{تعداد نقاط در فضای } k$$

$$(2-1) \quad \text{تعداد نقاط} = \frac{4/3\pi k_f^3}{\left(\frac{2\pi}{l}\right)^3} = \frac{V k_f^3}{6\pi^2}$$

$$(3-1) \quad \text{تعداد الکترون‌ها} = N = 2 \times \frac{V k_f^3}{6\pi^2}$$

$$(4-1) \quad k_f = \{3\pi^2 \rho_0\}^{1/3} \quad \text{و} \quad \text{چگالی} = \rho_0 = \frac{N}{V}$$

با استفاده از اندازه حرکت فرمی، چگالی پایه سیستم محاسبه شده و سپس بر حسب متغیر مکان تعمیم داده می‌شود.



$$p_f = \hbar k_f = \frac{h(3\pi^2\rho_0)^{1/3}}{2\pi} \rightarrow \rho_0 = \frac{8\pi p_f^3}{3h^3} \quad (5-1)$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{8\pi p_f^3(\vec{r})}{3h^3} \quad (6-1)$$

با استفاده از رابطه انرژی معادله اصلی توماس-فرمی بدست می‌آید:

$$\varepsilon_f = \frac{p_f^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (7-1)$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} \{2m(\varepsilon_f - V(\vec{r}))\}^{3/2} \quad (8-1)$$

### ۲-۲-۱ محاسبه انرژی به روش توماس-فرمی

اگر گاز الکترونی را در جعبه‌ای به ضلع  $l$  قرار دهیم آنگاه

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (9-1)$$

و اگر در فضای کوانتومی  $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$  داشته باشیم:  $R = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  آنگاه خواهیم داشت:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2} R \quad (10-1)$$

تعداد نقاط اشغال شده در فضای مثبت کره

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (11-1)$$

چگالی حالت برابر

$$g(\varepsilon) = \frac{3\pi}{26} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon + O d\varepsilon^2 \quad (12-1)$$

برای محاسبه انرژی کل در یک سلول باید تابع توزیع احتمالی برای الکترون‌ها را در نظر بگیریم.

### ۱-۲-۳ تابع توزیع فرمی دیراک<sup>۱</sup>

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)}} \quad (13-1)$$

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = 8 \frac{\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \varepsilon_f^{5/2} \quad (14-1)$$

ضریب ۲ چون هر تراز شامل ۲ الکترون است. با جایگذاری رابطه (۱۱-۱) داریم:

$$\Delta E = \frac{3}{5} N \varepsilon_f \quad (15-1)$$

با توجه به رابطه انرژی جنبشی  $T_{TF} = \frac{3}{5} \left(\frac{N}{V}\right) \varepsilon_f$  با استفاده از معادله (۱۰-۱) برای انرژی جنبشی کل داریم:

$$T_{TF} = \frac{3}{10m} \left(\frac{3h^3}{8\pi}\right)^{2/3} \rho^{5/3}(\vec{r}) \quad (16-1)$$

ثابت فرمی  $C_F$  به صورت زیر بدست می آید

$$C_F = \frac{3}{10m} \left(\frac{3h^3}{8\pi}\right)^{2/3} = 2.781 \quad (17-1)$$

رابطه فوق را می‌توان به شکل کلی‌تر  $E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) dr$  نوشت که در آن البته باید توجه داشته باشیم که انرژی در

اینجا تنها انرژی جنبشی است، زیرا رابطه (۱۰-۱) با فرض وجود گاز الکترونی آزاد در جعبه به ضلع  $l$  به دست آمده. بنابراین به

این انرژی باید سهم هسته و انرژی الکترواستاتیکی سایر الکترون‌ها باید اضافه شود. با در نظر گرفتن این امر انرژی عبارت است از:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) dr - z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} dr \quad (18-1)$$

<sup>1</sup> Fermi- Dirac

البته باید توجه کرد که توماس و فرمی با نوشتن تابعی انرژی به این شکل عملاً از اختلال مرتبه اول استفاده کرده‌اند. زیرا آن‌ها جملات بر همکنشی دوم (پتانسیل الکترون - هسته) و سوم (پتانسیل الکترون - الکترون) را به ویژه مقادیر هامیلتونی، بدون اعمال عملگر اختلال اضافه کرده‌اند. این امر زمانی میسر است که جملات اختلالی در مقایسه با جملات نخست  $C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) dr$  بسیار کوچک باشند.

حال با توجه به اینکه انرژی سیستم هنگامی به کمینه مقدار خود می‌رسد که در حالت پایه‌اش قرار داشته باشد بنا بر این انتظار داریم با کمینه کردن رابطه (۱-۱۸) بر حسب چگالی حالت پایه و انرژی کمینه دست یابیم.

### ۳-۱ تقریب هارتری<sup>۱</sup>

برای حل دستگاه بس الکترونی که معادله شرودینگر آن به صورت:

$$\left( \sum \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-e} + V_{e-I} \right) \psi = E\psi \quad (19-1)$$

است باید بتوان آن را به تعدادی معادله شرودینگر تک ذره تبدیل کرد. اما به دلیل جفت شدن حرکت الکترون‌ها از طریق جمله‌ی دوم هامیلتونی نمی‌توان این معادله را به  $N$  معادله مستقل تبدیل کرد. برای حل این معادله باید از روش‌های تقریبی استفاده کرد. در این روش‌ها یک تابع موج آزمایشی انتخاب می‌کنیم و از آن ویژه مقادیر انرژی را به صورت تابعی از  $\psi$  بدست می‌آوریم. با وردش تابع  $E$  نسبت به  $\psi$  تحت قیودی که روی دستگاه وجود دارد، کمینه این تابع را بدست می‌آوریم. مطابق با اصل وردشی، این مقدار کمینه انرژی حالت پایه دستگاه است. نظریه هارتری از اولین روش‌هایی بوده که برای حل این معادله پیشنهاد شده است. تابع موج یک دستگاه بر همکنشی (مانند دستگاه متشکل از الکترون‌های یک مولکول یا بلور) به صورت  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  است که در آن  $\vec{r}_i$  عنوان مختصه‌های فضایی و اسپینی الکترون  $i$  ام در نظر گرفته می‌شود. هارتری در سال ۱۹۲۸ تابع موج کل دستگاه را به صورت زیر در نظر گرفت:

<sup>1</sup> Hartree approximation

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (20-1)$$

که در آن  $\phi_i(\vec{r}_i)$  ها توابع موج مربوط به یک دستگاه تک الکترونی هستند که فقط تحت تاثیر یک پتانسیل خارجی شامل پتانسیل ناشی از تمام یون ها و پتانسیل متوسط ناشی از ابر الکترونی قرار دارد. این تابع تنها در صورتی می تواند به عنوان جواب معادله شرودینگر در نظر گرفته شود که با نشان دادن آن در معادله شرودینگر (1-19)، این معادله به N معادله تفکیک شده (هر یک برای یکی از الکترون ها) تبدیل شود. این امر تنها وقتی اتفاق می افتد که بتوان انرژی پتانسیل را به صورت مجموع پتانسیل های تک ذره ای (یعنی انرژی یک الکترون در میدان نیروی کل وارد بر آن) در نظر گرفت. در واقع می توان به جای بر همکنش بین الکترون ها، بر همکنش بین یک الکترون و میدان برآیند حاصل از الکترون های دیگر را با استفاده از تابع موج مربوط به آن ها در نظر گرفت. برای این کار پتانسیل موثری در نظر می گیریم که شامل پتانسیل یون ها و همچنین پتانسیل حاصل از میدان (N-1) الکترون دیگر باشد.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_m(\vec{r}) \quad (21-1)$$

که در آن

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (22-1)$$

اگر (N-1) الکترون را به صورت توزیعی از بارهای منفی با چگالی  $\rho(\vec{r})$  در نظر بگیریم، انرژی پتانسیل حاصل از میدان آن را می توانیم به صورت زیر بنویسیم:

$$V_m(\vec{r}) = -e \int dr'_j \rho(r'_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_j|} \quad (23-1)$$

که در آن  $\rho(\vec{r})$  چگالی الکترون هاست و از روی تابع موج الکترونی به صورت زیر تعریف می شود:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (24-1)$$