



۹۲۱۵۰۱۸۷

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد نظری

عنوان :

بررسی محاسباتی ویژگی‌های فیزیکی تلورید جیوه با استفاده از روش شبه پتانسیل

استاد راهنما:

دکتر حمداله صالحی

استاد مشاور:

دکتر پیمان امیری

نگارنده :

زینب ایزدی

بهمن ۱۳۹۲

حمد و سپاس پروردگار را که توانایی تحصیل علم به من ارزانی داشت.

از خانواده‌ی عزیزم که با حمایت‌های بی‌دریغشان همواره حامی من بودند و در راه تحصیلم از هیچ تلاشی فروگذار نکردند، سپاسگزارم.

با تشکر از جناب آقای دکتر حمداله صالحی که همواره از تجربیات ارزشمندشان استفاده کردم و جناب آقای دکتر پیمان امیری که از راهنمایی‌های بی‌دریغشان بهره‌مند شدم.

از دوستان همیشگی ام خانم شیوا مخاوات و آقای محمد معدلی، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیم به

پدر و مادر مهربان

خواهران و برادران عزیزم

چکیده

نام خانوادگی: ایزدی	نام: زینب	شماره دانشجویی: ۹۰۱۵۰۰۱
عنوان پایان نامه: بررسی محاسباتی ویژگی‌های فیزیکی تلوراید جیوه، با استفاده از روش شبه پتانسیل		
استاد راهنما: دکتر حمداله صالحی		
استاد مشاور: دکتر پیمان امیری		
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: فیزیک	گرایش: جامد نظری
دانشگاه: شهید چمران اهواز	دانشکده: علوم	گروه: فیزیک
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۲/۱۱/۲۷		تعداد صفحه: ۱۲۵
کلید واژه ها: تلوراید جیوه، نظریه‌ی تابعی چگالی، ساختار نواری، خواص اپتیکی، مدهای فونونی، ظرفیت گرمایی		
<p>در این تحقیق، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی، اپتیکی، فونونی و ترمودینامیکی ترکیب HgTe در فازهای مختلف بررسی شده است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با کد محاسباتی PWscf انجام شده است. شبه پتانسیل‌های مورد استفاده با شرایط بار پایسته ساخته شده‌اند و تابعی تبادل-همبستگی آن‌ها از نوع LDA و GGA می‌باشد. نتایج حاصل از تراکم‌پذیری نشان می‌دهند که با افزایش فشار از فاز بلندروی به کلریدسزیم سختی ترکیب افزایش می‌یابد. محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهد که این ترکیب در فاز پایدار بلندروی نیم‌رسانایی با گاف نواری صفر و در فاز هگزاگونال، نیم‌رسانایی با گاف کوچک و غیر مستقیم می‌باشد. همچنین این محاسبات برای سه فاز فشار بالای نمک سنگی، ارتورومبیک و کلریدسزیم خواص فلزی را پیش بینی می‌کند. نتایج به دست آمده از خواص اپتیکی در دو فاز بلندروی و هگزاگونال بیان‌گر مطابقت سهم موهومی تابع دی‌الکتریک با ساختار نواری و برابری تقریبی گاف نواری با گاف اپتیکی است. ضرایب شکست به دست آمده از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک، در فاز بلندروی ۳٫۴۱۳ و در فاز هگزاگونال برای راستاهای X و Z به ترتیب ۳٫۱۹۲ و ۳٫۳۳۹ می‌باشند. از مطالعه‌ی خواص ترمودینامیکی دو فاز بلندروی و نمک سنگی در می‌یابیم که در هر دو فاز افت ظرفیت گرمایی در دماهای پایین، به صورت توان اول دما است. در دماهای بالا نیز ظرفیت گرمایی به $2NK_B$ (قانون دولن - پتی) نزدیک می‌شود.</p>		

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱ فصل اول: نظریه‌ی تابعی چگالی و توصیف کد محاسباتی.....
۲	۱-۱ مقدمه.....
۴	۲-۱ سیستم‌های بس ذره.....
۴	۱-۲-۱ روش کلاسیکی.....
۴	۲-۲-۱ روش کوانتومی.....
۵	۱-۲-۲-۱ تقریب بورن - اپن هایمر.....
۶	۳-۱ معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس الکترونی.....
۷	۱-۳-۱ نظریه‌ی تابع موجی.....
۷	۱-۳-۱-۱ تقریب هارتری - فوک.....
۸	۲-۳-۱-۱ تقریب هارتری - فوک - اسلیتر.....
۹	۲-۳-۱ نظریه‌ی تابعی چگالی.....
۱۰	۱-۲-۳-۱ مدل توماس - فرمی.....
۱۱	۲-۲-۳-۱ قضایای هوهنبرگ - کوهن.....
۱۳	۳-۲-۳-۱ معادلات کوهن - شم.....
۱۶	۴-۱ پتانسیل تبادلی - همبستگی.....
۱۸	۱-۴-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA).....
۱۹	۲-۴-۱ تقریب شیب تعمیم یافته.....
۲۰	۵-۱ روش حل معادلات کوهن - شم.....
۲۱	۱-۵-۱ روش بستگی قوی (TB).....
۲۲	۲-۵-۱ روش موج تخت (PW).....
۲۲	۳-۵-۱ روش موج تخت متعامد (OPW).....

۲۳	۴-۵-۱ روش موج تخت بهبودیافته (APW).....
۲۴	۶-۱ روش شبه پتانسیل.....
۲۵	۱-۶-۱ شبه پتانسیل تجربی.....
۲۶	۲-۶-۱ شبه پتانسیل ابتدا به ساکن.....
۲۷	۷-۱ کد محاسباتی.....
۳۰	فصل دوم: بررسی ساختارها و ویژگی‌های گوناگون ترکیب تلوراید جیوه
۳۱	۱-۲ مقدمه.....
۳۲	۲-۲ پیوندهای شیمیایی.....
۳۳	۳-۲ ساختار بلندروی.....
۳۳	۱-۳-۲ خواص الکترونی ترکیب تلوراید جیوه در شرایط معمولی.....
۳۶	۴-۲ فازهای فشاربالای ترکیب تلوراید جیوه.....
۳۸	۱-۴-۲ فاز هگزاگونال سینابار.....
۳۹	۲-۴-۲ فاز ساختاری rocksalt.....
۴۰	۳-۴-۲ ساختار بلوری فاز ارتورومبیک.....
۴۲	۴-۴-۲ فاز فشار بالای کلریدسزیم.....
۴۲	۵-۲ کاربردها.....
۴۴	فصل سوم: محاسبه‌ی خواص ساختاری و الکترونی و اپتیکی و فونونی فازهای ترکیب تلوراید جیوه
۴۵	۱-۳ مقدمه.....
۴۵	۲-۳ روش انجام محاسبات.....
۴۸	۳-۳ بهینه‌سازی پارامترهای محاسباتی.....
۴۸	۱-۳-۳ بهینه‌سازی انرژی قطع تابع موج.....
۴۹	۲-۳-۳ بهینه‌سازی نقاط k.....
۵۱	۴-۳ بررسی خواص ساختاری.....

۵۱ ۱-۴-۳ بهینه‌سازی پارامترهای شبکه
۵۴ ۲-۴-۳ مدول حجمی و تراکم‌پذیری
۵۶ ۳-۴-۳ پایداری و گذارهای فازی تحت فشارهای بالا
۵۹ ۵-۳ خواص الکترونی
۶۰ ۱-۵-۳ چگالی حالت‌ها
۶۹ ۲-۵-۳ ساختار نواری
۸۱ ۶-۳ چگالی ابر الکترونی
۸۲ ۷-۳ خواص اپتیکی
۹۱ ۱-۷-۳ تابع اتلاف انرژی
۹۴ ۸-۳ مدهای فونونی
۱۰۲ ۹-۳ ویژگی‌های گرمایی
۱۰۵ بحث و نتیجه‌گیری
۱۰۷ چشم اندازی به آینده
۱۰۸ انتشارات
۱۰۹ پیوست‌ها
۱۲۰ مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: شمای کلی حل معادلات کوهن-شم.....	۱۷
شکل ۱-۲: نمایش جایگاه اتم‌ها در سلول واحد بلندروی. در هر نقطه‌ی شبکه دو نوع اتم وجود دارد.	۳۳
شکل ۲-۲: گاف نواری حالت توده‌ی ترکیب تلوراید جیوه $E_0 = -0.18\text{eV}$ در دمای اتاق (۳۰۰ K).....	۳۵
شکل ۲-۳: نمودار چگالی حالت‌های ترکیب تلوراید جیوه در فشار متوسط.....	۳۶
شکل ۲-۴: (الف): ساختار بلوری فاز هگزاگونال سینابار در سه بعد، کره‌های کوچک و بزرگ به ترتیب نمایانگر اتم‌های جیوه و تلوریم هستند. (ب) یک زنجیر مارپیچی تنها از ساختار هگزاگونال سینابار،	۳۸
زاویه‌های α و β ، زوایای بین دو پیوند در زنجیر به ترتیب در اطراف اتم‌های Te و Hg می‌باشند.....	۴۰
شکل ۲-۵: نمایش ساختار rocksalt در سه بعد.....	۴۰
شکل ۲-۶: (الف) ساختار بلوری rocksalt (ب) ساختار بلوری فاز ارتورومبیک به عنوان یک تغییر	۴۱
شکل از ساختار rocksalt.....	۴۱
شکل ۲-۷: سلول واحد ساختار کلریدسزیم. در این شکل واضح است که سلول واحد این ساختار شامل	۴۳
$8 \times 1/8 = 1$ یون کلر و یک یون سزیم می‌باشد.....	۴۳
شکل ۳-۱: ساختار بلوری ترکیب تلوراید جیوه در (الف) فاز بلندروی (ب) فاز هگزاگونال سینابار (ج)	۴۷
فاز کلریدسزیم (د) فاز ارتورومبیک (ه) فاز کلریدسزیم.....	۴۷
شکل ۳-۲: تغییرات انرژی نسبت به انرژی قطع تابع موج در فاز بلندروی در تقریب (الف) GGA، (ب)	۴۹
LDA.....	۴۹
شکل ۳-۳: تغییرات انرژی نسبت به kpoint برای ترکیب تلوراید جیوه در فاز بلندروی در تقریب (الف)	۵۰
GGA و (ب) LDA.....	۵۰
شکل ۳-۴: مقایسه‌ی منحنی‌های انرژی حجم برای فازهای متفاوت ترکیب تلوراید جیوه در تقریب	۵۷
(الف) GGA و (ب) LDA.....	۵۷
شکل ۳-۵: نمودار ساختار نواری الکترونی عایق‌ها، نیمرساناها و فلزات.....	۶۰
شکل ۳-۶: نمودار چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب تلوراید جیوه در فاز پایدار بلندروی در تقریب	۶۰

- ۶۱ LDA (ب) GGA (الف)
- شکل ۷-۳: چگالی حالت کلی و چگالی حالت‌های جزئی در ساختار بلندروی در تقریب GGA ۶۲
- شکل ۸-۳: چگالی حالت کلی و چگالی حالت‌های جزئی در ساختار بلندروی در تقریب GGA با در نظر گرفتن قطبش اسپینی ۶۴
- شکل ۹-۳: چگالی حالت‌های کلی فاز هگزاگونال در تقریب (الف) GGA (ب) LDA ۶۵
- شکل ۱۰-۳: چگالی حالت‌های کلی و چگالی حالت‌های جزئی در ساختار هگزاگونال ۶۶
- شکل ۱۱-۳: چگالی حالت‌های کلی و چگالی حالت‌های جزئی در ساختار ارتورومبیک ۶۷
- شکل ۱۲-۳: چگالی حالت‌های کلی و چگالی حالت‌های جزئی در فاز ساختاری کلریدسدیم در تقریب GGA ۶۸
- شکل ۱۳-۳: چگالی حالت‌های کلی و چگالی حالت‌های جزئی در فاز کلریدسزیم در تقریب GGA ۶۸
- شکل ۱۴-۳: منطقه‌ی اول بریلوئن به همراه مسیرهای تقارنی در بلور مکعبی مرکز سطحی ۷۰
- شکل ۱۵-۳: گذار اپتیکی مستقیم. پایین‌ترین نقطه‌ی نوار رسانش و بالاترین نقطه‌ی نوار ظرفیت به ازای یک مقدار k رخ می‌دهند، یک گذار اپتیکی مستقیم بدون هیچ‌گونه تغییر مهمی در k به طور قائم ترسیم شده است ۷۱
- شکل ۱۶-۳: گذار اپتیکی غیر مستقیم. این گذار علاوه بر یک فوتون یک فونون هم دربر دارد، زیرا لبه‌ی نوارهای رسانش و ظرفیت در فضای k از یکدیگر فاصله‌ی زیادی دارند ۷۱
- شکل ۱۷-۳: منطقه‌ی اول بریلوئن فاز بلندروی و نقاط پرتقارن در محاسبه‌ی ساختار نواری ۷۲
- شکل ۱۸-۳: نمودار ساختار نواری ترکیب تلوراید جیوه در فاز بلندروی در تقریب GGA به همراه منحنی چگالی حالت‌های کلی ۷۳
- شکل ۱۹-۳: منطقه‌ی اول بریلوئن فاز هگزاگونال و نقاط پرتقارن در محاسبه‌ی ساختار نواری ۷۴
- شکل ۲۰-۳: نمودار ساختار نواری ترکیب تلوراید جیوه در فاز هگزاگونال در تقریب GGA به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی ۷۴
- شکل ۲۱-۳: نمودار ساختار نواری ترکیب تلوراید جیوه در فاز هگزاگونال در تقریب LDA به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی ۷۵
- شکل ۲۲-۳: منحنی ساختار نواری فاز هگزاگونال با تقریب (الف) GGA (ب) LDA ۷۶

- شکل ۳-۲۳: (الف) منطقه‌ی اول بریلوئن فاز rocksalt و نقاط مرسوم در محاسبه‌ی ساختار نواری و
 (ب) ساختار نواری فاز rocksalt به همراه منحنی چگالی حالت‌های کلی. ۷۸
- شکل ۳-۲۴: (الف) منطقه‌ی اول بریلوئن فاز کلرید سزیم و نقاط مرسوم در محاسبه‌ی ساختار نواری و
 (ب) ساختار نواری فاز کلرید سزیم به همراه منحنی چگالی حالت‌های کلی. ۷۹
- شکل ۳-۲۵: (الف) منطقه‌ی اول بریلوئن فاز ارتورومبیک به همراه نقاط مرسوم در محاسبه‌ی ساختار
 نواری و (ب) نمودار ساختار نواری به همراه چگالی حالت‌های کلی. ۸۰
- شکل ۳-۲۶: چگالی ابرالکترونی ترکیب تلوراید جیوه در (الف) فاز بلندروی در صفحه‌ی (۱۱۰)، (ب) فاز
 هگزاگونال در صفحه‌ی (۰۴۴)، (ج) فاز کلرید سدیم در صفحه‌ی (۱۱۰)، (د) فاز کلرید سزیم در
 صفحه‌ی (۱۱۰). ۸۳
- شکل ۳-۲۷: نمایش گذار درون نواری و بین نواری. ۸۵
- شکل ۳-۲۸: تغییرات تابع دی‌الکتریک نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی برای سهم (الف) حقیقی و
 (ب) موهومی. ۸۷
- شکل ۳-۲۹: تطابق نسبی سهم موهومی تابع دی‌الکتریک و ساختار نواری. ۸۸
- شکل ۳-۳۰: تغییرات تابع دی‌الکتریک نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی برای سهم حقیقی (الف) در
 راستای X و (ب) در راستای Z. ۸۹
- شکل ۳-۳۱: تغییرات تابع دی‌الکتریک نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی برای سهم موهومی (الف) در
 راستای X و (ب) در راستای Y. ۹۰
- شکل ۳-۳۲: تطابق نسبی سهم موهومی تابع دی‌الکتریک و ساختار نواری. ۹۱
- شکل ۳-۳۳: (الف) نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک و (ب) طیف مربوط به اتلاف انرژی
 الکترونی در فاز بلندروی. ۹۲
- شکل ۳-۳۴: (الف) نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای X و نمودار مربوط به اتلاف انرژی
 الکترونی (ب) در راستای X و (ج) در راستای Y. ۹۴
- شکل ۳-۳۵: زنجیره‌ی خطی دو اتمی که توسط فنرهای یکسانی به یکدیگر متصل شده‌اند. ۹۵
- شکل ۳-۳۶: رابطه‌ی پراکندگی برای زنجیر دو اتمی. ۹۷
- شکل ۳-۳۷: موج آکوستیکی عرضی در یک شبکه‌ی خطی دو اتمی. ۹۷

- شکل ۳-۳۸: موج اپتیکی عرضی در یک شبکه‌ی خطی دو اتمی..... ۹۸
- شکل ۳-۳۹: نمودار پاشندگی فونونی و چگالی مدهای فونونی ترکیب تلورایدجیوه در فاز بلندروی... ۹۹
- شکل ۳-۴۰: مقایسه‌ی بین فونون‌های اپتیکی و جابه‌جایی‌های صفحات خازن..... ۱۰۰
- شکل ۳-۴۱: نمودار پاشندگی فونونی و چگالی مدهای فونونی ترکیب تلورایدجیوه در فاز rocksalt..... ۱۰۱
- شکل ۳-۴۲: نمودار (الف) آنتروپی و (ب) ظرفیت گرمایی ترکیب تلورایدجیوه در فاز بلندروی..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۳: نمودار (الف) آنتروپی و (ب) ظرفیت گرمایی ترکیب تلورایدجیوه در فاز rocksalt..... ۱۰۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: پارامترهای شبکه، مختصات اتمی u و v برای فاز هگزاگونال سینابار ترکیب تلورایدجیوه.	۳۹
جدول ۲-۲: جایگاه‌های اتمی و فواصل نزدیکترین همسایه‌ها در پیکربندی ساختار Cmc _m ترکیب تلوراید جیوه در فشار ۱۸٫۵ گیگاپاسکال.	۴۲
جدول ۱-۳: تفکیک الکترون‌های مغزه و ظرفیت برای اتم‌های جیوه و تلوریم.	۴۶
جدول ۲-۳: مقادیر مربوط به چرخه‌های خودسازگار برای فازهای متفاوت ترکیب تلورایدجیوه.	۴۷
جدول ۳-۳: مقدار انرژی قطع بهینه برای فازهای متفاوت ترکیب تلورایدجیوه.	۴۹
جدول ۴-۳: مقادیر بهینه برای نقاط k برای فازهای متفاوت ترکیب تلورایدجیوه در تقریب GGA.	۵۰
جدول ۵-۳: مقادیر بهینه برای نقاط k برای فازهای متفاوت ترکیب تلورایدجیوه در تقریب LDA.	۵۱
جدول ۶-۳: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز بلندروی و مقایسه با نتایج دیگران.	۵۲
جدول ۷-۳: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز هگزاگونال و مقایسه با نتایج دیگران.	۵۲
جدول ۸-۳: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز کلریدسدیم و مقایسه با نتایج دیگران.	۵۲
جدول ۹-۳: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز ارتورومبیک و مقایسه با نتایج دیگران.	۵۳
جدول ۱۰-۳: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز کلریدسزیم و مقایسه با نتایج دیگران.	۵۳
جدول ۱۱-۳: نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم‌پذیری ترکیب تلورایدجیوه در فاز بلندروی و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران.	۵۵

جدول ۱۲-۳: نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم‌پذیری ترکیب تلورایدجیوه در فازهگزاگونال و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران.....	۵۵
جدول ۱۳-۳: نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم‌پذیری ترکیب تلورایدجیوه در فاز کلریدسدیم و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران.....	۵۵
جدول ۱۴-۳: نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم‌پذیری ترکیب تلورایدجیوه در فاز ارتورومبیک مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران.....	۵۶
جدول ۱۵-۳: نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم‌پذیری در فاز کلریدسزیم و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران.....	۵۶
جدول ۱۶-۳: نتایج محاسبه شده برای فشارهای گذار در کار حاضر و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران.....	۵۸
جدول ۱۷-۳: نتایج محاسبه شده برای گاف نواری فاز هگزاگونال ترکیب تلورایدجیوه.....	۷۶
جدول ۱۸-۳: نتایج حاصل از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز بلندروی و مقایسه با نتایج دیگران.....	۸۷
جدول ۱۹-۳: نتایج حاصل از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک برای ترکیب تلورایدجیوه در فاز هگزاگونال و مقایسه با نتایج دیگران.....	۹۰

پیشگفتار

ترکیب تلورايدجيوه يک ترکیب دوتایی از جيوه و تلوريم و متعلق به گروه نیم‌رساناهای VI – II می‌باشد. این ترکیب در فشار معمولی در فاز مکعبی مرکزسطحی متبلور می‌شود. در سال‌های اخیر این مواد به علت دارا بودن گاف نواری مستقیم، مشخصه‌ی گسیل نور در دمای اتاق و تبدیل ساختاری در اثر افزایش فشار دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌هایی از قبیل لیزرهای حالت جامد، سلول‌های خورشیدی، سیستم‌های کنترل از راه دور، ترانزیستورها و ... می‌باشند.

به دلیل اهمیت کاربردی این ترکیب، در این پایان نامه قصد داریم به بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، فونونی و ترمودینامیکی این ترکیب در فاز پایدار و فازهای فشار بالا بپردازیم. مطالب ارائه شده در این پایان نامه به شرح زیر می‌باشند:

فصل اول به مطالعه‌ی سیستم‌های بس ذره‌ای و نظریه‌ی تک الکترونی، تقریب‌های لازم برای تبدیل معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس ذره‌ای به معادلات تک ذره‌ای و همچنین نظریه‌ی تابعی چگالی می‌پردازد.

در فصل دوم به معرفی ساختارهای ترکیب مورد نظر و برخی از کارهای تجربی و نظری انجام شده بر روی این ترکیب می‌پردازیم. همچنین در این فصل به برخی از کاربردهای آن نیز اشاره خواهد شد.

فصل سوم به بررسی محاسبات انجام شده در این پایان نامه بر روی ترکیب تلورايدجيوه در فازهای متفاوت بلندروی، هگزاگونال، rocksalt، ارتورومبیک و کلرید سزیم می‌پردازد و ویژگی‌های ساختاری شامل بهینه‌سازی حجم، تأثیر فشار بر روی ترکیب، تراکم‌پذیری و خواص الکترونی نظیر ساختار نوارهای انرژی، چگالی حالت‌های کل، چگالی بار الکترونی و نیز خواص اپتیکی مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. همچنین در ادامه ویژگی‌های فونونی و ترمودینامیکی ترکیب تلورايدجيوه در دو فاز بلندروی و کلریدسديم بررسی شده است.

در انتها نتیجه‌گیری، پیشنهاداتی جهت ادامه‌ی کار و مراجع آورده شده است.

فصل اول

نظریه‌ی تابعی چگالی و توصیف کد محاسباتی

۱-۱ مقدمه

در طی سال‌های اخیر شبیه‌سازی رایانه‌ای به عنوان ابزاری مهم در کنار رهیافت‌های نظری و تجربی برای بررسی و پیش‌بینی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی توسعه یافته است [۱]. زمینه‌ی فیزیک ماده چگال در تقابل جالب توجهی با فناوری‌های محاسباتی می‌باشد. رشد و تکامل در حوزه‌ی فیزیک ماده چگال به ما دانش بهتر کردن و قدرتمندتر کردن رایانه‌ها را می‌دهد، به طوری که در طول چندین دهه‌ی گذشته بسیاری از مسائل پیش روی فیزیکدانان ماده چگال یافتن راه حلی برای قدرتمندتر کردن رایانه‌ها به منظور شبیه‌سازی روابط مناسب بوده است. فیزیک محاسباتی یک اصطلاح کلی است که به کاربرد رایانه به شیوه‌ای مناسب برای درک رفتار سیستم‌های فیزیکی نسبت داده می‌شود و شامل شبیه‌سازی سیستم‌های فیزیکی است. به طور کلی برای به دست آوردن پیش‌بینی‌های یک نظریه‌ی فیزیکی دو روش تحلیلی و شبیه‌سازی رایانه‌ای وجود دارد. در بسیاری از زمینه‌های فیزیکی، شبیه‌سازی رایانه‌ای از بهترین روش‌های موجود برای به دست آوردن نتایج کمی می‌باشد. با افزایش قدرت محاسبه و توسعه‌ی الگوریتم‌های جدید، حوزه‌های جدید تحقیقاتی برای شبیه‌سازی‌ها گسترش یافته و آن‌ها اغلب برای به دست آوردن نتایج واقع‌گرایانه مفید می‌باشند [۲].

از جمله مزایای شبیه‌سازی رایانه‌ای، عدم نیاز به انجام آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر در آزمایشگاه‌ها می‌باشد. شبیه‌سازی رایانه‌ای مطالعه‌ی پدیده‌هایی را که به وسیله‌ی آزمایش‌های فیزیکی میسر نبوده و یا مقیاس‌هایی که در آزمایشگاه خیلی به آن‌ها دسترسی نداریم را ممکن می‌سازد. این روش معایبی نیز دارد از جمله محدودیت مکانی و زمانی تعداد محاسبات، به طوری که می‌توان به راحتی سیستمی با تعداد محدودی ذره را شبیه‌سازی کرد، اما افزایش تعداد ذرات سیستم، حجم و زمان محاسبات را افزایش می‌دهد [۱].

به منظور مطالعه‌ی خواص فیزیکی بلورها از جمله رسانایی الکتریکی، خواص اپتیکی، سختی و... نیاز به بررسی میکروسکوپی آن‌ها می‌باشد. از آنجا که این بررسی با استفاده از قوانین فیزیک کلاسیک امکان پذیر نبود دانشمندان نیازمند ارائه و استفاده از نظریه‌ی مکانیک کوانتومی شدند. مکانیک کوانتومی توانایی خود را در به دست آوردن نتایج دقیق نسبت به مکانیک کلاسیک توسط نظریه‌ی تابعی چگالی به نمایش گذاشت.

نظریه‌ی تابعی چگالی^۱ یکی از کارآمدترین و موفق‌ترین روش‌های فیزیک و شیمی کوانتومی است [۳]. این نظریه که در نسخه‌ی تقریبی و خام اولیه‌اش توسط توماس^۲ و فرمی^۳، بلافاصله پس از مکانیک کوانتومی در سال ۱۹۲۷ بنا نهاده شد، یک نظریه‌ی ساختار الکترونی است که به جای تابع موج الکترون برحسب تابعی چگالی آن، که حاوی اطلاعات لازم برای تعیین هر ویژگی سیستم الکترونی می‌باشد، فرمول‌بندی شده است [۴]. کاربردهای اولیه‌ی آن بیشتر مربوط به زمینه‌های دور از مکانیک کوانتومی، همچون بیولوژی و کانی‌شناسی، بوده است [۵].

در اواسط دهه‌ی ۶۰، هوهنبرگ^۴، کوهن^۵ و شام^۶ نظریه‌ی تابعی چگالی را بر مبنای مکانیک کوانتومی بنا نهادند، از سویی دیگر، آن‌ها یک نظریه‌ی تقریبی به نام تقریب چگالی موضعی را معرفی کردند و نشان دادند که این نظریه برای محاسبات کوانتومی حالت پایه‌ی سیستم‌های بس ذره‌ای، برتر از نظریه‌های توماس-فرمی و هارتری^۷-فوک^۸ می‌باشد. از آن زمان تا به حال نظریه‌ی تابعی چگالی به‌طور وسیعی توسعه یافته و حجم بسیاری از کارهای محاسباتی در زمینه‌ی فیزیک ملکولی و فیزیک حالت جامد انجام شده است [۴].

ابرسانایی، آثار نسبیتی در عناصر سنگین و هسته‌های اتمی، خواص مغناطیسی آلیاژها همگی به‌وسیله‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی بررسی می‌شوند، همچنین این نظریه ابزاری مفید برای محاسبات حالت کوانتومی اتم‌ها، ملکول‌ها، جامدات و دینامیک ملکولی ابتدا به ساکن می‌باشد. امروزه این نظریه به‌طور رایج برای محاسبه‌ی ساختار نواری جامدات در فیزیک به کار می‌رود.

در این فصل پس از معرفی سیستم‌های بس ذره‌ای و بیان تقریب‌های مختلف برای ساده‌سازی آن، نظریه‌ی تابعی چگالی و تقریب‌های مختلف برای پتانسیل همبستگی-تبادلی، به بیان روش شبه پتانسیل و در نهایت توضیح کد محاسباتی می‌پردازیم.

¹ Density Functional Theory

² Thomas

³ Fermi

⁴ Hohenberg

⁵ Kohen

⁶ Sham

⁷ Hartree

⁸ Fock

۲-۱ سیستم‌های بس ذره

یک سیستم بس ذره‌ای از تعدادی ذرات مشابه یا غیر مشابه تشکیل شده است که با همدیگر برهم‌کنش دارند. این مجموعه از ذرات ممکن است در فاز گازی (ملکول‌ها و خوشه‌ها) یا در فاز جامد (جامدهای توده، سطوح و سیم‌ها) باشند. می‌توان کل این سیستم‌ها را به‌عنوان مجموعه‌ای از هسته‌های اتمی و الکترون‌های برهم‌کنشی با نیروهای الکتروستاتیک کولنی در نظر گرفت [۶]. به‌منظور بررسی یک سیستم بس ذره‌ای و محاسبه‌ی انرژی و دیگر ویژگی‌های آن، از دو روش کلاسیکی و کوانتومی (ابتدا به ساکن) استفاده می‌شود که در زیر به توضیح این دو روش می‌پردازیم.

۱-۲-۱ روش کلاسیکی

در بررسی سیستم‌های بس ذره‌ای به روش کلاسیکی، با در نظر گرفتن یک پتانسیل فرضی در بین اتم‌ها می‌توانیم نیروی وارد بر هر اتم و به دنبال آن انرژی بلور را محاسبه کنیم. این روش امکان انجام محاسبات برای سیستم‌های بزرگ، با سرعت بالا و استفاده از رایانه‌ای با سرعت و حافظه‌ی معمولی را، میسر می‌سازد. اما به‌دلیل عدم وجود پتانسیلی واحد برای تمامی مواد، نیازمند ساختن پتانسیلی خاص برای هر ماده هستیم، و از آنجا که پتانسیل ساخته شده تابع شرایط محیط می‌باشد لازم است برای رفع این مشکل پارامترهای بیشتری در عبارت پتانسیل وارد کنیم، که این امر به نوبه‌ی خود حجم محاسبات را بالا می‌برد [۷].

۲-۲-۱ روش کوانتومی

در روش کوانتومی ابتدا به ساکن برای کل الکترون‌ها و هسته‌های موجود درون بلور یک معادله‌ی شرودینگرگونه نوشته می‌شود. اعمال تقریب‌های مناسب منجر به ساده‌سازی‌هایی در این معادله شده که با حل آن به خواص بلور دست می‌یابیم. در روش کوانتومی محاسبات بر پایه‌ی اصول اولیه‌ی کوانتومی استوار هستند، بنابراین محاسبه‌ی خواصی که منشأ کوانتومی دارند با این روش قابل بررسی می‌باشند. در این روش حجم محاسبات بالا بوده و اعمال تقریب‌های متعدد خطای محاسبات را بالا می‌برد. بدین ترتیب مشکل بودن محاسبه‌ی خطا ما را به بررسی سیستم‌های کوچک و حالت‌های ایده‌آل محدود می‌سازد [۸].

به‌منظور بررسی کوانتومی سیستم‌های بس ذره‌ای، بلور را به‌عنوان ظرفی در نظر می‌گیریم که حاوی

تعدادی الکترون با بار $-e$ در مکان‌های \vec{r}_i و تعدادی هسته با بار $+Z_I e$ در مکان‌های \vec{R}_I هستند. معادله‌ی شرودینگرگونه برای این سیستم بس‌ذره‌ای به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1-1)$$

به طوری که در آن $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ و $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$. بنابراین هامیلتونی کل سیستم عبارت است از [۹]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2-1)$$

که در آن Z_I و M_I به ترتیب بار و جرم هسته‌ها، m_i جرم الکترون‌ها می‌باشد [۶]. می‌توان رابطه‌ی

(۲-۱) را برای سادگی به صورت زیر نوشت:

$$H = H_{ki}^e + H_{ki}^N + H^{e-e} + H^{N-N} + H^{e-N} \quad (3-1)$$

که در این رابطه شاخص e مشخص کننده‌ی الکترون و شاخص N مشخص کننده‌ی هسته است. در

رابطه‌ی (۳-۱) جمله‌ی اول انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم انرژی جنبشی هسته‌ها، جمله‌ی سوم

پتانسیل برهم‌کنش الکترون‌ها، جمله‌ی چهارم پتانسیل برهم‌کنش هسته‌ها و جمله‌ی آخر هم پتانسیل

برهم‌کنش الکترون‌ها با هسته‌ها می‌باشد.

هر الکترون در یک ناحیه از فضا بر رفتار الکترون‌های دیگر در سایر نواحی تأثیر می‌گذارد.

برهم‌کنش الکترون‌ها بر اساس نیروهای کولنی صورت می‌گیرد و نمی‌توان تأثیر الکترون‌ها روی هم را

نادیده گرفت. بنابراین در اینجا با یک مسأله‌ی بس‌ذره‌ای کوانتومی روبرو هستیم. حل دقیق معادله‌ی

شرودینگر بس‌ذره‌ای شامل حل یک معادله با $3N$ درجه‌ی آزادی می‌باشد، که به جز برای گاز الکترونی

همگن، اتم‌هایی با تعداد اندکی الکترون و برای تعدادی از ملکول‌های کوچک غیر قابل حل می‌باشد، و

برای حل آن برای سیستم‌هایی با تعداد ذرات زیاد، باید به روش‌های تقریبی متوسل شد که در ادامه

مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۲-۲-۱ تقریب بورن - اپن هایمر^۱

اولین تقریبی که برای ساده‌سازی معادله‌ی شرودینگرگونه‌ی بس‌ذره‌ای به‌کار می‌بریم، تقریب

¹ Born - Oppenheimer

آدیابادیک یا بورن - اپن هایمر می باشد. این تقریب در سال ۱۹۲۷ توسط بورن - اپن هایمر برای جدا کردن حرکت هسته و الکترون پیشنهاد شد [۱۰]. طبق این تقریب به دلیل جرم بسیار بیشتر هسته ها نسبت به الکترون ها و در نتیجه حرکت کندتر آن ها نسبت به الکترون ها، در بررسی حرکت الکترون ها، هسته ها ساکن در نظر گرفته می شوند، و در بررسی حرکت هسته ها الکترون ها را در حالت پایه فرض می کنیم. نتیجه ی اعمال این تقریب، تجزیه ی معادله ی شرودینگر گونه ی بس ذره ای به دو معادله ی شرودینگر گونه ی بس الکترونی و بس هسته ای می باشد. این دو معادله عبارت است از:

$$H_{el}\Psi\{\vec{r}_i\} = E_{el}\Psi\{\vec{r}_i\} \quad (۴-۱)$$

$$H_N\Psi\{\vec{R}_I\} = E_{tot}\Psi\{\vec{R}_I\} \quad (۵-۱)$$

در معادله ی شرودینگر گونه ی بس الکترونی هامیلتونی به صورت زیر نوشته می شود:

$$H_{el} = H_{ki}^e + H^{e-e} + H^{e-I} \quad (۶-۱)$$

جرم زیاد هسته ها، آن ها را به ذراتی تمیز پذیر تبدیل می کند و این امر منجر به بررسی کلاسیکی رفتار

هسته ها می شود. هامیلتونی معادله ی شرودینگر گونه ی بس هسته ای را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H_I = H_{ki}^I + H^{I-I} + H_{el} \quad (۷-۱)$$

با فرض رفتار کلاسیکی هسته ها انرژی هسته ها برابر است با:

$$E_I = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (۸-۱)$$

بدین ترتیب انرژی کل بلور عبارت است از [۱۰]:

$$E_{tot} = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + E_{el}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad (۹-۱)$$

۳-۱ معادله ی شرودینگر گونه ی بس الکترونی

برای حل معادله ی شرودینگر گونه ی بس الکترونی باید آن را به یک دسته معادلات تک الکترونی

تبدیل کرد. آنچه بر پیچیدگی رابطه ی (۶-۱) می افزاید، حضور جمله ی ناشی از برهم کنش الکترون -

الکترون است، که منشأ همبستگی بین الکترون هاست و مانع جداسازی سیستم به بخش های تک

الکترونی می شود. برای رسیدن از معادله ی شرودینگر گونه ی بس الکترونی به مجموعه معادلات تک -

الکترونی از دو نظریه ی تابع موج و تابعی چگالی استفاده می شود.