

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه برای اخذ درجه ی کارشناسی ارشد رشته ی فیزیک کرایش حالت جامد

عنوان

محاسبه نوارهای انرژی و بررسی ساختار الکترونیکی نانوسیم TiC

استاد راهنما:

دکتر محمود جعفری

دانشجو:

سارا قناد

بهمن ماه ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده:

به علت خصوصیات ویژه ای است که در نانو ساختارها وجود دارد در سالهای اخیر خواص مختلف فیزیکی مواد در این مقیاس مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. مواد در ابعاد نانو به شکل های گوناگونی ساخته می شوند مانند نانو لوله ها، نانو زنجیرها، نانو میله ها، نانو سیم ها و غیره. یکی دیگر از انواع نانو ساختارها، نانوسیم ها هستند که خواص غیر قابل پیش بینی از خود نشان می دهند. نانوسیم ها موادی هستند که در یک بعد گسترش یافته و در دو بعد دیگر محدود شده اند. نانوسیم های نیم رسانا دارای خصوصیات اپتیکی و الکترونی ویژه ای هستند و در ابزارهایی که برای اندازه گیری در ابعاد نانو مورد استفاده قرار می گیرند کاربرد دارند. در این پروژه خواص الکترونی نانوسیم TiC در راستای {001} مورد توجه می باشد. TiC یک نیمه رساناست و همانطور که ذکر شد نانو سیم های نیمه رسانا بسیار مورد توجه می باشند. بدین منظور ساختار ما با استفاده از نرم افزار wien2k و با به کار گیری تکنیک ابر سلول شبیه سازی شده است. محاسبات ما بر پایه نظریه تابعی چگالی و روش موج تخت تعمیم یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) استوار است. همچنین برای محاسبه انرژی تبادل همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) بهره گرفته ایم. پس از یافتن طول بهینه بر مبنای کمینه ی انرژی و پایداری ساختار، به بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی و همچنین تاثیر قطر بر این ساختار خواهیم پرداخت. با رسم نمودارهای چگالی حالت و به دست آوردن ساختار نواری، خواص الکتریکی را بررسی می کنیم و در هر دو حالت نانو و انبوهه گاف انرژی را بدست می آوریم و با هم مقایسه می کنیم و میزان رسانندگی را در دو ساختار بررسی میکنیم. همچنین پس از مقایسه ی خواص الکتریکی نانوسیم با حالت انبوهه، خواص اپتیکی از جمله ضریب جذب، ضریب بازتابش، رسانندگی اپتیکی و انرژی اتلاف مورد مطالعه قرار خواهد گرفت که در این بررسی از تابع دی الکتریک که دارای دو بخش حقیقی و موهومی است نیز استفاده خواهیم کرد. به کمک طیف های مربوطه می توان اطلاعاتی راجع به خواص اپتیکی بدست آورد از جمله به کمک طیف انرژی اتلاف و رسانندگی اپتیکی می توان به خصوصیات همچون ماکزیمم قله های پلاسمونی (بیشینه ی میزان اتلاف) و همچنین بیشترین و کمترین میزان رسانندگی اپتیکی در محدوده ی مشخصی از انرژی دست یافت و از ضرایب جذب و بازتابش می توان به بررسی میزان جذب و

انعکاس نانوسیم‌های کاربید تیتانیوم پرداخت. در نهایت می‌بینیم که تغییراتی در خواص اپتیکی این نانو سیم نسبت به حالت انبوه مشاهده می‌شود. همچنین در آخر با تغییر طول بهینه و کشش شبکه به تاثیر قطر بر روی تمامی خواص ساختار مانند خواص الکتریکی و اپتیکی می‌پردازیم چرا که خواص فیزیکی ساختارها به اندازه و ابعاد آنها بستگی دارد، این تغییر طول ابر سلول به معنی تغییر دادن طول ابر سلول در یک یا دو راستاست که ما در این پروژه در دو راستا این کار را انجام داده ایم. بنابراین با تغییر طول ساختار در دو بعد و ثابت نگه داشتن بعد دیگر، تاثیر افزایش قطر را نیز بر روی خواص الکترونیکی مانند گاف انرژی و خواص اپتیکی ذکر شده در بالا خواهیم دید.

کلمات کلیدی: نانو سیم‌ها - نظریه‌ی تابعی چگالی - تقریب شیب تعمیم یافته - انرژی اتلاف -

رسانندگی اپتیکی - ابر سلول.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: تئوری تابعی چگالی

مقدمه ۱

۱-۱) تعریف سیستم های بس ذره ای ۴

۲-۱) تقریب Born-Oppenheimer ۴

۳-۱) تئوری تابعی چگالی ۶

۱-۳-۱) از تابع موج به تابعی چگالی ۷

۲-۳-۱) قضیه Hohenberg-Kohn ۱۱

۳-۳-۱) معادلات Kohn-Sham ۱۹

۴-۱) معادلات هارتری، هارتری-فاک و دیسون ۲۵

۵-۱) تقریب های DFT ۲۷

۱-۵-۱) توابع جایگزیده (LDA) ۲۷

۲-۵-۱) توابع شبه جایگزیده ۲۸

۳-۵-۱) توابع اوربیتالی غیرجایگزیده ۳۰

۶-۱) حل معادلات و توابع پایه ۳۱

۷-۱) تعمیم های DFT ۳۴

۸-۱) روش های حل معادلات سیستم های بس ذره ای ۳۷

- ۳۷.....(۱-۸-۱) روش شبه پتانسیل.....
- ۴۰.....(۲-۸-۱) روش APW.....
- ۴۴.....(۳-۸-۱) روش LAPW.....
- ۴۶.....(۴-۸-۱) LAPW با اوربیتال‌های جایگزیده (LAPW+lo).....
- ۴۸.....(۵-۸-۱) روش APW+lo.....
- ۴۹.....(۶-۸-۱) ترکیب ست‌های پایه LAPW/APW+lo.....

فصل دوم: بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی ساختار کاربید تیتانیوم در حالت انبوهه

- ۵۰.....مقدمه.....
- ۵۰.....(۱-۲) ساختار کاربید تیتانیوم در حالت انبوهه.....
- ۵۲.....(۲-۲) خواص الکتریکی.....
- ۵۲.....(۱-۲-۲) کانتورهای چگالی بار.....
- ۵۳.....(۲-۲-۲) چگالی حالت‌ها.....
- ۵۵.....(۳-۲) خواص اپتیکی.....
- ۵۵.....(۱-۳-۲) تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی.....
- ۵۶.....(۲-۳-۲) ضرایب جذب و بازتابش اپتیکی.....
- ۵۷.....(۴-۲) انواع نانو ساختارهای کاربید تیتانیوم.....
- ۵۷.....(۱-۴-۲) نانو لوله‌ها.....
- ۵۸.....(۲-۴-۲) نانو میله‌ها.....
- ۵۹.....(۳-۴-۲) نانو سیم‌ها.....

فصل سوم: خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی نانو سیم‌های کاربید تیتانیوم

- مقدمه ۶۲
- ۱-۳) شبیه سازی نانو سیم‌های کاربید تیتانیوم ۶۲
- ۱-۱-۳) بهینه سازی K -point و $R_{MT}.K_{max}$ ۶۴
- ۲-۳) خواص الکتریکی ۶۷
- ۱-۲-۳) کانتورهای چگالی بار ۶۷
- ۲-۲-۳) چگالی حالت‌ها ۶۸
- ۳-۳) خواص اپتیکی ۷۰
- ۱-۳-۳) تابع دی الکتریک ۷۰
- ۲-۳-۳) تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی ۷۱
- ۳-۳-۳) ضرایب جذب و بازتابش اپتیکی ۷۲
- ۴-۳-۳) ساختار نواری کل نانوسیم کاربید تیتانیوم ۷۳

فصل چهارم: بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی نانو سیم کاربید تیتانیوم با در نظر گرفتن اثر

قطر

- مقدمه ۷۴
- ۱-۴) شبیه سازی نانو سیم‌های جدید کاربید تیتانیوم ۷۴
- ۱-۱-۴) بهینه سازی K -point و $R_{MT}.K_{max}$ ساختار جدید نانوسیم TiC ۷۵
- ۲-۴) خواص الکتریکی ۷۷
- ۱-۲-۴) کانتورهای چگالی بار ۷۷

۷۷..... (۲-۲-۴) چگالی حالت‌ها

۷۹..... (۳-۴) خواص اپتیکی

۷۹..... (۱-۳-۴) ضرایب تابع دی‌الکتریک

۸۰..... (۲-۳-۴) تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی

۸۲..... (۳-۳-۴) ضرایب جذب و بازتابش اپتیکی

۸۴..... (۴-۳-۴) ساختار نواری کل برای نانوسیم جدید کاربرد تیتانیوم

فهرست شکل‌ها

- عنوان شکل صفحه
- شکل ۱-۱: نمایی از یک تقریب محاسبه آغازین ۲
- شکل ۱-۲: قسمت شعاعی معادله موج و توزیع احتمالی شعاعی ۳۹
- شکل ۱-۳: تقسیم یک یاخته واحد به دو ناحیه میانی و ناحیه muffin tin ۴۱
- شکل ۲-۱: ساختار کاربید تیتانیوم در حالت انبوه ۵۱
- شکل ۲-۲: ساختار نواری کاربید تیتانیوم در حالت انبوه ۵۲
- شکل ۲-۳: کانتور چگالی بار حالت انبوه کاربید تیتانیوم ۵۳
- شکل ۲-۴: چگالی حالت های کلی و جزئی ساختار انبوه کاربید تیتانیوم ۵۴
- شکل ۲-۵: چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال های d و p ساختار انبوه کاربید تیتانیوم ۵۴
- شکل ۲-۶: قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک ساختار انبوه کاربید تیتانیوم ۵۵
- شکل ۲-۷: تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی ساختار انبوه کاربید تیتانیوم ۵۶
- شکل ۲-۸: ضرایب انعکاس و جذب اپتیکی ساختار انبوه کاربید تیتانیوم ۵۶
- شکل ۲-۹: نانولوله های تک جداره و دو جداره TiC ۵۸
- شکل ۲-۱۰: تصویر قطعه ای از یک پارچه ۵۹

- شکل ۱۱-۲: تصاویر SEM، TEM، طیف اسپکتروسکوپی EDX و تصویر XRD نانو سیم های
 کاربید تیتانیوم (TiC) ۶۰
- شکل ۱-۳: ساختار نانو سیم های کاربید تیتانیوم؛ d طول ابرسلول است ۶۳
- شکل ۲-۳: منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو سیم کاربید تیتانیوم ۶۶
- شکل ۳-۳: منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب $R_{MT} \cdot K_{max}$ برای نانو سیم کاربید تیتانیوم ۶۶
- شکل ۴-۳: کانتور چگالی بار نانو سیم کاربید تیتانیوم در راستای سیم ۶۷
- شکل ۵-۳: چگالی حالت های کلی ساختار ۶۸
- شکل ۶-۳: چگالی حالت های اوربیتال های مختلف مربوط به نانوسیم TiC ۶۹
- شکل ۷-۳: قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک نانوساختارهای کاربید تیتانیوم در راستای X
 و Z ۷۰
- شکل ۸-۳: تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی نانو ساختار
- کاربید تیتانیوم در راستای X و Z ۷۱
- شکل ۹-۳: ضرایب انعکاس و جذب اپتیکی نانو سیم کاربید تیتانیوم در راستای X و Z ۷۲
- شکل ۱۰-۳: ساختار نواری کل نانوسیم کاربید تیتانیوم ۷۳
- شکل ۱-۴: ساختار جدید نانو سیم کاربید تیتانیوم ۷۵
- شکل ۲-۴: بهینه سازی K-point بر حسب انرژی کل ساختار ۷۶
- شکل ۳-۴: بهینه سازی $R_{MT} \cdot K_{max}$ بر حسب انرژی کل ساختار ۷۶
- شکل ۴-۴: کانتورهای چگالی الکترونی ساختار با طول جدید ابر سلول ۷۷
- شکل ۵-۴: چگالی حالت های کل ساختار با افزایش طول ابر سلول ۷۸

- شکل ۴-۶: چگالی حالت های جزئی ساختار با افزایش طول ابر سلول..... ۷۹
- شکل ۴-۷: قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک برای طول جدید ابر سلول ساختار در دو راستای X و Z ۸۰
- شکل ۴-۸: تابع اتلاف انرژی نانو ساختار جدید کاربرد تیتانیوم در راستای X و Z ۸۱
- شکل ۴-۹: رسانندگی اپتیکی نانو ساختار جدید کاربرد تیتانیوم در راستای X و Z ۸۲
- شکل ۴-۱۰: بازتابندگی اپتیکی نانو سیم های جدید کاربرد تیتانیوم در دو راستای X و Z ۸۳
- شکل ۴-۱۱: ضریب جذب اپتیکی نانو سیم های جدید کاربرد تیتانیوم در دو راستای X و Z ۸۴
- شکل ۴-۱۲: ساختار نواری حالت جدید نانوسیم کاربرد تیتانیوم..... ۸۴

فهرست جدول‌ها

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۳: خصوصیات ساختاری و پارامترهای شبکه نانو سیم کاربید تیتانیوم و تفاوت آن‌ها با حالت انبوهه	۶۳
جدول ۲-۳: بهینه سازی تعداد نقاط K بر حسب انرژی کل ساختار	۶۵
جدول ۳-۳: بهینه سازی $R_{MT} \cdot K_{max}$ بر حسب انرژی کل ساختار	۶۵
جدول ۱-۴: مقادیر مختلف مربوط به بازتابندگی اپتیکی برای طول‌های اولیه و جدید ابر سلول نانو سیم کاربید تیتانیوم	۸۲
جدول ۲-۴: مقادیر مختلف مربوط به جذب اپتیکی برای طول‌های اولیه و جدید ابر سلول نانو سیم کاربید تیتانیوم	۸۳

فصل اول

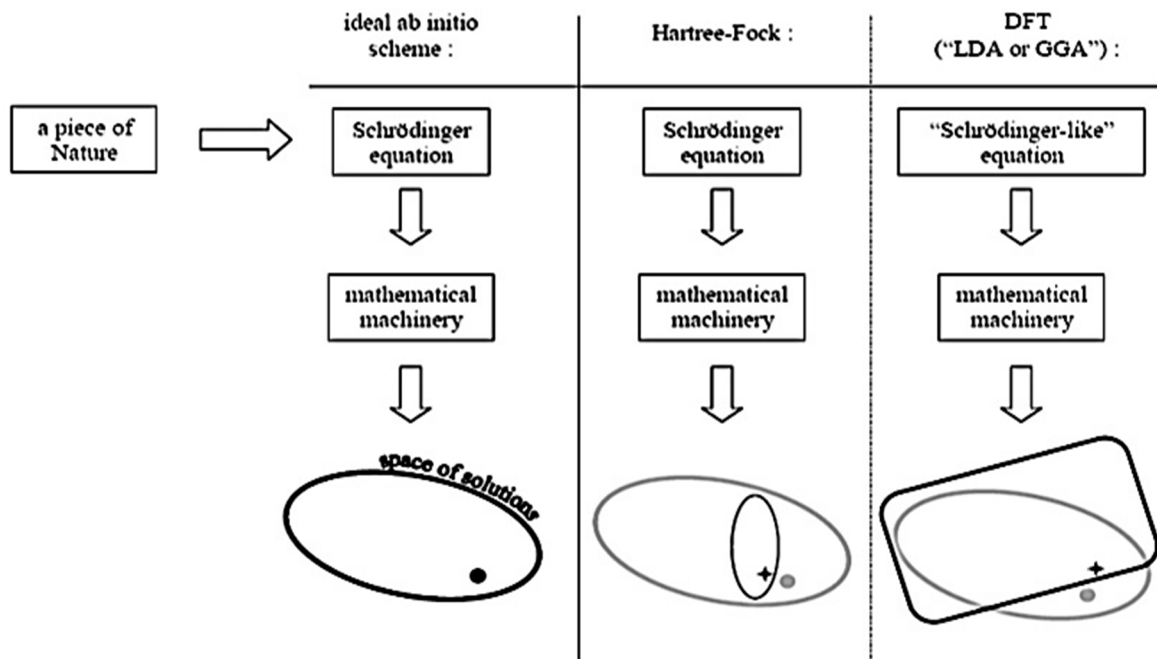
نظریہ تابعی چکالی

مقدمه:

محاسبات دقیق رفتار ملکولها و مواد واقعی براساس قوانین مکانیک کوانتومی نقش مهمی را در شیمی، فیزیک ماده چگال، علم مواد و زیست شناسی ملکولی ایفا می کند. اما از طرف دیگر، اغلب اوقات سئوالهای زیادی در مورد این گونه نحوه بررسی طبیعت (مکانیک کوانتومی) بیان می شود. اگر یک شبیه سازی کوانتومی که براساس قوانین مکانیک کوانتومی است بطور دقیقی بتواند رفتار یک ماده پیچیده (ملکول، یک ماده جامد) را پیش بینی کند، آیا می توانیم ادعا کنیم که آن ماده را شناخته ایم؟ اتمها، ملکولها و جامدات مجموعه ای از هسته های مثبت و الکترونهای منفی هستند که با هم برهمکنش الکترومغناطیسی دارند. از آنجا که الکترونها بسیار سبک هستند، از این رو توصیف حرکت آنها به عهده مکانیک کوانتومی است. این نقطه شروع، تقریب محاسبات آغازین یا اولین اصول^۱ در شیمی، زیست شناسی ملکولی، فیزیک ماده چگال و علم مواد است. یکی از ویژگیهای اصلی یک ملکول و یا یک جامد، انرژی کل آن است (انرژی لازم برای گرد هم آوردن هسته ها و الکترونها از فاصله بی نهایت). انرژی کل نقش اساسی را در بسیاری از پدیده ها ایفا می کند و از این رو محاسبه آن یکی از هدفهای اصلی روش محاسبات آغازین می باشد.

تقریب محاسبات آغازین برای شیمی، زیست شناسی ملکولی، فیزیک حالت جامد و علوم مواد ارائه می شود. می توان گفت که سیستم صوری مورد نیاز برای این تقریب مکانیک کوانتومی است. یک سری از اصول موضوع این سیستم صوری عبارتند از: طبیعت موجی ذرات، معادله شرودینگر (یا دیراک)، جرم الکترون و ثابت \hbar . ابتدا گوشه ای از طبیعت را که نیاز است توصیف شود در نظر می گیریم! این سیستم می تواند یک اتم ئیدروژن ایزوله شده در خلأ باشد یا مجموعه ای از ملکولهای زنده پیچیده که با هم برهم کنش شیمیایی دارند. هنگامیکه مسئله تعریف شود نوشتن معادله شرودینگر سر راست است. حال تنها کاری که باید انجام شود حل معادله شرودینگر موجود برای مسئله است. جوابها (بشرط آنکه مکانیک کوانتومی صحیح باشد) شامل تمام اطلاعات و ویژگیهای مشاهده پذیرهای مربوط به سیستم خواهد بود. این روند ایده آل ترین شکل تقریب

محاسبات آغازین است. متأسفانه، عملاً حل معادله شرودینگر برای تعداد بسیار زیادی از سیستمهای واقعی غیر ممکن است مگر برای حالت‌های بسیار ساده. برای حل این مشکل معمولاً دو تقریب مورد استفاده قرار می‌گیرد. اولین تقریب که به روش هارتری-فاک^۱ معروف است بدین صورت عمل می‌کند: تا حداکثر امکان شکل اصلی شرودینگر را حفظ می‌شود اما بجای اینکه بدنبال جوابهای صحیح این معادله باشیم در یک زیر فضا از توابع خاصی که دارای شکل ساده ای هستند بدنبال راه حل‌های ساده تر می‌گردیم بطوریکه جوابهای بدست آمده تقریب بسیار خوبی از جوابهای اصلی مسئله باشد. تقریب دوم تئوری تابعی دانسیته است (DFT) [۱-۳]. در این تقریب معادله شرودینگر با معادله دیگری که حل دقیق آن ساده تر است عوض می‌شود، اعتقاد بر این است که جوابهای بدست آمده از معادله دوم بسیار نزدیک به جوابهای معادله شرودینگر اصلی است. به هر حال هرکدام از این دو تقریب که انتخاب شود، حل معادلات بدست آمده همچنان مشکل است و وجود الگوریتمهای مناسب و کامپیوترهای سریع برای حل مسائل واقعی ضروری است.



شکل ۱-۱: نمایی از یک تقریب محاسبه آغازین ایده آل (سمت چپ)، و دو نوع عملی آن روش هارتری - فاک و تئوری تابعی چگالی. نقاط دایره ای بیانگر جواب دقیق هستند و نقاط ضربدری جوابهای روش های تقریبی هستند. فاصله کوچک این دو نقطه بیانگر شباهت جوابها به یکدیگر است.

با انتخاب هر یک از دو تقریب فوق همیشه احتمال وجود یک اشتباه بزرگ وجود دارد، در مورد محاسبات H-F نمی توان تمام زیر فضاهای ممکن را بررسی کرد تا به بهترین جواب ممکن دست یافت و در مورد محاسبات DFT ممکن است معادله جایگزین برای معادله شرودینگر درست نباشد و جوابهای صحیحی را بدست ندهد. در هر دوی این حالات هیچ مرجعی به سیستم اصلی وجود ندارد تا مقایسه با آن بتوان به درستی و یا غلطی انتخاب پی برد در واقع هیچ پارامتر هماهنگ کننده ای با سیستم اصلی در این دو روش وجود ندارد تا بتوان با استفاده از آن جوابهایی را که هماهنگی بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارند بدست آورد و به همین دلیل است که به آنها محاسبات آغازین گفته می شود. با تمام این مشکلات جوابهای بدست آمده با استفاده از این تقریبات در بسیاری از حالات با نتایج آزمایشگاهی توافق بسیار خوبی داشته است و به همین خاطر این تقریبات را به عنوان محاسبات آغازین کاربردی قبول کرده اند.

۱-۱ تعریف سیستمهای بس ذره ای

می دانیم که یک جسم جامد متشکل از ذرات سنگین با بار مثبت (هسته ها) و ذرات سبک با بار منفی (الکترونها) است. حال اگر فرض کنیم در یک جسم جامد k هسته وجود داشته باشد، آنگاه با مقدار $k+Zk$ مسئله برهم کنش الکترومغناطیسی ذرات روبرو هستیم. که این یک مسئله بس ذره ای است. در واقع چون ذرات در حد اتمی هستند این یک مسئله بس ذره ای^۱ کوانتومی است. هامیلتونی کلی برای این سیستم عبارت است از:

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

جرم هسته واقع در R_i برابر M_i و الکترونها واقع در r_i دارای جرم m_e می باشند. جمله اول بیانگر انرژی جنبشی هسته می باشد و جمله دوم بیانگر انرژی جنبشی الکترونهاست. سه جمله بعدی بیانگر برهم کنش کولنی بین الکترون-هسته، الکترون-الکترون، هسته-هسته می باشد. حل دقیق مسئله ای با این هامیلتونی عملاً غیر ممکن است. برای حل این مسئله نیاز به سه مرحله تقریب داریم.

۲-۱ تقریب Born-Oppenheimer

هسته ها بسیار سنگین تر از الکترونها هستند بنابراین سرعت حرکت آنها بسیار کمتر از الکترونهاست پس میتوانیم آنها را در جای خود ثابت فرض کنیم. به عبارت دیگر تنها الکترونها هستند که در مسئله بس ذره ای ما دارای نقشی هستند.

بنابراین هسته ها از مسئله کنار می روند و بصورت یک منبع بار مثبت که یک پتانسیل خارجی روی ابر الکترونی تولید می کنند، در نظر گرفته می شوند. با بکار بردن این تقریب حال با

^۱ many body problem

برهم کنش kZ ذره با بار منفی سروکار داریم (که Z بیانگر عدد اتمی است). که در پتانسیل خارجی در حرکت هستند. در اینصورت هامیلتونی سیستم بصورت زیر در می آید:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$$

پس برای بررسی کلیه خواص سیستم بایستی معادله شرودینگر زیر را حل کنیم:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(r_i) \right) + \sum_{i<j} U(r_i, r_j) \right] \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (1-2)$$

N بیانگر تعداد الکترونهاست. لازم به توضیح است که ما تنها برهم کنش کولنی را در نظر گرفته ایم. بطور کلی عملگرهای پتانسیل کولنی و انرژی جنبشی بصورت زیر تعریف می شوند:

عملگر متناسب به پتانسیل کولنی:

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(r_i, r_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1-3)$$

و عملگر انرژی جنبشی الکترونها:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (1-4)$$

و عملگر متناسب به برهم کنش الکترونها با هسته:

$$\hat{V} = \sum_i V(r_i) = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (1-5)$$

۳-۱ تئوری تابعی چگالی^۱

میدانیم با استفاده از تابع موج بدست آمده از معادله (۱-۲) می توانیم کلیه اطلاعات مورد نیاز در سیستم را بدست آوریم که برای حل این معادله نیاز به پتانسیل $V(\mathbf{r})$ داریم. روش معادله شرودینگر برای بررسی مسئله بصورت نموداری بصورت زیر است:

$$V(\vec{r}) \xrightarrow{S.E} \psi(r_{11} \dots r_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} \text{مشاهده پذیر} \quad (1-6)$$

پس با استفاده از Ψ ، هر مشاهده پذیر را می توانیم بدست آوریم، که یکی از این مشاهده پذیرها چگالی ذرات است.

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(r_1 \dots r_N) \psi(r_1 \dots r_N) \quad (1-7)$$

روشهای زیادی در ده ساله اخیر برای حل معادله شرودینگر (۱-۲) ارائه شده است. بعنوان مثال در فیزیک تئوری اختلال نموداری (که بر اساس نمودارهای فاینمن و توابع گرین می باشد) در شیمی روشهای برهم کنش پیکر بندی^۲ (CI) که بر اساس بسطهای سیستماتیک بر حسب دترمینانهای اسلیتر می باشد. همچنین روشهای دیگری نیز وجود دارد. بزرگترین ایراد این روشها فضای بیش از حدی است که آنها روی وسایل محاسباتی اشغال می کنند در واقع کاربرد آنها بطور مناسبی برای سیستمهای بزرگ و پیچیده غیر ممکن است. بعنوان مثال تا کنون هیچ کس نتوانسته است خواص شیمیایی یک مولکول ۱۰۰ اتمی را با استفاده از روش CI محاسبه کند. اینجاست که DFT روش جدید و قابل کاربردی را ارائه میدهد. DFT اینطور بیان می کند که تمام سیستمهای کولنی غیر نسبیتی تنها در $V(\mathbf{r})$ با هم فرق دارند و عملگرهای \hat{T} ، \hat{U} را برای تمام سیستمها یکسان در نظر می گیرد.

بعبارت دیگر، DFT روشی را ارائه میدهد برای نگاشت یک مسئله باپتانسیل \hat{u} روی یک مسئله تک ذره ای بدون \hat{u} . تمام اینها با استفاده از چگالی ذرات یعنی $n(\vec{r})$ بعنوان یک متغیر کلیدی صورت می گیرد که سایر کمیتها را میتوان با استفاده از آن بدست آورد. در واقع اخیراً تمام اطلاعات ما درباره ویژگیهای الکتریکی، مغناطیسی و ساختار مواد از این روش بدست آمده است، بطوریکه با استفاده از همین روش محاسباتی بود که در سال 1990 جایزه نوبل شیمی به John Pople, Walter, Kohn تعلق گرفت. روش DFT بطور خلاصه بصورت زیر است:

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \psi(r_1 \dots r_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (1 - 8)$$

یعنی با دانستن $n(\vec{r})$ میتوانیم تابع موج را بدست آوریم و از آنجا تمام مشاهده پذیرهای دیگر مانند $V(\vec{r})$.

۱-۳-۱ از تابع موج به تابعی چگالی

گفتیم که تمام اطلاعات در مورد یک سیستم را میتوانیم از تابع موج سیستم بدست آوریم اما اکثراً یک تابع موج شامل اطلاعات بیشتر از حد نیاز است: برای یک سیستم $N=100$ ذره ای تابع موج سیستم بصورت یک تابع پیچیده از ۳۰۰ متغیر فضایی و ۱۰۰ متغیر اسپینی است، که عملاً محاسبات جبری برای این تابع موج غیر ممکن است بنابراین منطقی است که بدنبال تابعی باشیم که دارای پیچیدگی کمتری است مسلماً این تابع بایستی شامل اطلاعات درباره مشاهده پذیرهای تجربی مانند انرژی، چگالی و غیره باشد اما نیازی نیست که شامل مکان تک تک ذرات باشد. این چنین تابعی تابع گرین نامیده می شود. میدانیم که تابع گرین یک عملگر خطی ℓ به صورت زیر تعریف می شود:

$$[\zeta - l(\zeta, r)]G(r', r, \zeta) = \delta(r - r') \quad (1 - 9)$$

به عنوان مثال برای یک نوسانگر کوانتومی داریم:

$$\left[E + \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] G^0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1 - 10)$$