



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده‌ی فیزیک

## بررسی ابتدابه‌ساکن

۱. تهی‌جا‌های باردار اکسیژن در  $rutile - TiO_2$

۲. پایداری ساختاری نانوسیم‌های باریک هگزاگونال  $MnAs$

رساله‌ی دکتری فیزیک ماده‌چگال محاسباتی

علی کاظم پور

استاد راهنما:

دکتر هادی اکبرزاده

دی ۱۳۸۹



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده‌ی فیزیک

رساله‌ی دکتری فیزیک ماده‌چگال محاسباتی  
با عنوان

## بررسی ابتدابه‌ساکن

۱. تهی جاهای باردار اکسیژن در  $rutile - TiO_2$

۲. پایداری ساختاری نانوسیمهای باریک هگزاگونال  $MnAs$

توسط

علی کاظم پور

در تاریخ ۱۴/۱۰/۱۳۸۹ توسط کمیته‌ی تخصص زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| دکتر هادی اکبرزاده     | ۱- استاد راهنمای رساله   |
| دکتر سید جواد هاشمی فر | ۲- استاد مشاور رساله     |
| دکتر سید اکبر جعفری    | ۳- استاد مشاور رساله     |
| دکتر محمدرضا اجتهادی   | ۴- استاد مدعو            |
| دکتر مهرداد دادستانی   | ۵- استاد مدعو            |
| دکتر مجتبی اعلائی      | ۶- استاد ممتحن داخلی     |
| دکتر فرهاد شهبازی      | ۷- سرپرست تحصیلات تکمیلی |

## چکیده

در رساله حاضر محاسبات ابتدا به ساکن برای تهی جاهای اکسیژن در انبوهه  $TiO_2$  با استفاده از روشهای بهبود گاف انرژی نظیر  $GGA + U$ ، تقریب بس ذره ای  $GW$  و توابع هیبریدی انجام گرفته است. نتایج حاصل از بکارگیری تقریب  $GGA + U$  گرچه تا حدی گاف انرژی و جایگزیدگی ترازهای  $d$  تیتانیوم را بهبود می بخشد ولی قادر به توصیف مناسب از ترازهای منتج از حضور تهی جاهای اکسیژن در داخل گاف نیست و این ترازها را به درون نوار هدایت منتقل می کند. در ابتدا با استفاده از تقریب بس ذره ای  $GW$  روی حالت زمینه  $GGA + U$  که نقطه مناسب تری برای شروع نسبت به  $GGA$  می باشد به بررسی گاف انرژی و الکترون خواهی انواع تهی جا پرداخته ایم. نتایج حاصل از بکارگیری رهیافتی جدید برای بدست آوردن انرژی تشکیل تهی جاها مبتنی بر ترازهای تصحیح شده توسط  $G.W.$  نشان می دهد که برخلاف  $GGA + U$ ، تقریب  $G.W.$  @  $GGA + U$  تهی جای اکسیژن یک باریونیده را بر حسب تغییر مکان انرژی فرمی در گاف انرژی ناپایدار محاسبه می کند. بعلاوه  $G.W.$  @  $GGA + U$  مانند  $GGA + U$  به رغم بهبودی شایان توجه گاف انرژی، قادر به جابجایی ترازهای منتسب به تهی جاهای باردار اکسیژن به داخل گاف انرژی نیست. در ادامه به سراغ روشهای هیبریدی  $PBE^0$  و  $HSE$  رفته ایم که درون خود بخشی از جمله دقیق و غیر موضعی تبدلی را دارا می باشند که برای اغلب مواد نیمه هادی قادر به تصحیح گاف انرژی تا مقادیر نزدیک به تجربه می باشند. نتایج بکارگیری این روش نشان می دهد که هر دو تابعی  $PBE^0$  و  $HSE$  ترازهای تهی جاهای خنثی و یکباریونیده را به داخل گاف منتقل می کنند که در توافق با بعضی از نتایج تجربی است. این در حالی است که گاف انرژی روش  $HSE$  ( $3.1 eV$ ) در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی آن  $3.0 eV$  می باشد. انرژیهای تشکیل بدست آمده نیز از پایداری ترمودینامیکی تهی جای اکسیژن دو باریونیده حکایت دارد و هدایت نوع  $n$  را به این تهی جا نسبت می دهد. در بخش دوم به مطالعه ابتدا به ساکن نانوسیمهای مغناطیسی  $MnAs$  در دو نظم کریستالی با محوریت اتم  $Mn$  و  $As$  پرداخته ایم. برای توصیف پایداری ساختاری از دو مدل پدیده شناختی یکی مبتنی بر انرژی پیوندهای آویزان و دیگری بر اساس انرژی اتمها در ساختار نانوسیم بر حسب موقعیت شان استفاده شد. برای یافتن سهم انرژی لبه از مدل دوم نیز از روش شمارش سهم اتمها استفاده شد. نتایج بدست آمده برای انرژی همدوسی حاکی از پایداری تناوبی برای این دو دسته از نانوسیمها می باشد. همچنین تحلیل نتایج برای اتمهای لبه و سطح نشان می دهد که اتمهای لبه مسئول این رفتار تناوبی ساختاری می باشند بطوری که حضور اتم مغناطیسی در لبه منجر به ناپایداری ساختاری می شود. در ادامه برای تحقق شرایط رشد در دما و فشار واقعی از روش ترمودینامیک ابتدا به ساکن بر پایه تعریف آنسامبل کانونی بزرگ استفاده شد که این نتایج نیز بر تناوبی بودن پایداری ساختاری اشاره دارد. در پایان نیز راجع به ساختارهای ممکن دیگر این نانوسیمها بحث و بررسی انجام گرفته است.

کلمات کلیدی: ابتدا به ساکن، نانوسیم، پایداری ساختاری، دی اکسید تیتانیوم، تهی جای اکسیژن، انرژی تشکیل.

# فهرست مندرجات

۲	۱ نظریه تابعی چگالی و تقریبهای ورای آن
۲	۱-۱ نظریه تابعی چگالی
۳	۱-۱-۱ قضایای هوهنبرگ-کوهن
۴	۱-۱-۲ رهیافت کوهن-شم
۶	۱-۱-۳ تقریب چگالی موضعی انرژی تبادلی-همبستگی <i>LDA</i>
۷	۱-۱-۴ نقاط ضعف و قوت تقریب چگالی موضعی
۸	۱-۱-۵ تقریب آدیاباتیک و حفره تبادلی-همبستگی
۹	۱-۱-۶ تابعی های باجملات گرادینانی <i>GGA</i>
۱۰	۲-۱ نقایص تقریبهای <i>LDA</i> و <i>GGA</i>
۱۰	۱-۲-۱ سیستم های همبسته قوی
۱۰	۲-۲-۱ مساله خودبرهمکنش
۱۱	۳-۲-۱ مساله گاف انرژی
۱۲	۴-۲-۱ ناپیوستگی پتانسیل تبادلی-همبستگی
۱۵	۳-۱ نردبان ژاکوب و تابعی های تکامل یافته
۱۷	۱-۳-۱ تابعی <i>PBE0</i>
۱۹	۲-۳-۱ تابعی هیبریدی <i>HSE</i>

۲۱	..... تقریب بس ذره‌ای $GW$	۴-۱
۲۱	..... طیف سنجی فوتوالکترونی و مفهوم شبه ذره	۱-۴-۱
۲۳	..... فرمول بندی $GW$	۲-۴-۱
۲۸	..... مطالعه ابتدا به ساکن عیوب نقطه‌ای در نیمه رساناها	۲
۲۸	..... نظریه عیوب نقطه‌ای در نیمه رساناها	۱-۲
۳۰	..... روشهای آشکارسازی مستقیم عیوب نقطه‌ای	۱-۱-۲
۳۱	..... ناخالصی و عیوب باردار	۲-۲
۳۱	..... ترمودینامیک باردارشدن عیوب و ناخالصی	۱-۲-۲
۳۳	..... اثر فشار گاز اکسیژن بر غلظت عیوب	۲-۲-۲
۳۴	..... مدل تابع گرین	۳-۲
۳۶	..... حالت‌های همپوشان	۱-۳-۲
۳۷	..... حالت‌های مقید	۲-۳-۲
۳۸	..... محاسبات ابتدا به ساکن	۴-۲
۳۸	..... غلظت ناخالصی	۱-۴-۲
۳۹	..... رهیافت ابرسلول	۲-۴-۲
۴۱	..... ترازهای گذار	۳-۴-۲
۴۲	..... نمودار مختصات پیکربندی $CC$	۴-۴-۲
۴۳	..... پتانسیل شیمیایی (مرز و محدوده)	۵-۴-۲
۴۴	..... تصحیح انرژی الکتروستاتیکی عیوب باردار	۶-۴-۲
۴۶	..... مطالعه ابتدا به ساکن تهی جاهای اکسیژن در $TiO_2$	۳

۴۶	.....	انگیزه مطالعه $TiO_2$ و تهی جاهای اکسیژن در فاز <i>rutile</i>	۱-۳
۴۸	.....	مختصری از کارهای تجربی و نظری	۱-۱-۳
۵۱	.....	تعریف مساله	۲-۱-۳
۵۲	.....	روشها و نتایج	۲-۳
۵۲	.....	خواص بلوری $TiO_2$	۱-۲-۳
۵۳	.....	ابرسلول ناخالصی	۲-۲-۳
۵۹	.....	GGA+U	۳-۲-۳
۶۳	.....	GW@GGA+U	۴-۲-۳
۷۳	.....	توابع هیبریدی $PBE^o$ و $HSE$	۵-۲-۳
۷۸		مطالعه ابتدا به ساکن نانوسیم $MnAs$	۴
۷۸	.....	سیستمهای کم بعد	۱-۴
۷۹	.....	نظریه سیال فرمی و سیال لاتینگر	۱-۱-۴
۸۰	.....	آثار سطحی	۲-۱-۴
۸۰	.....	سیمهای کوانتومی	۲-۴
۸۱	.....	نانوسیمهای مغناطیسی	۱-۲-۴
۸۲	.....	مروری بر یافته‌های تجربی نانوسیم مغناطیسی $MnAs$	۳-۴
۸۵	.....	مطالعه ابتدا به ساکن ساختاری و الکترونی نانوسیم مغناطیسی $[MnAs]_{0001}$	۴-۴
۸۶	.....	ساختار	۱-۴-۴
۸۷	.....	روش محاسبات	۲-۴-۴
۸۹	.....	خواص ساختاری	۳-۴-۴
۹۲	.....	مدل میکروسکوپی پدیده شناختی	۴-۴-۴

۹۳	.....	۵-۴-۴	معادله حالت
۹۶	.....	۶-۴-۴	نمودار فاز
۹۹	.....	۷-۴-۴	ساختارهای ممکن دیگر

## فصل ۱

# نظریه تابعی چگالی و تقریبه‌های ورای آن

### ۱-۱ نظریه تابعی چگالی

بسیاری از خواص مهم مواد اعم از ساختاری، ارتعاشی، مکانیکی، اپتیکی و غیره با داشتن یک مدل مناسب ساختار الکترونی هم قابل محاسبه و هم قابل پیش بینی می باشد. در میان روشهای کوانتم مکانیکی موجود، نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> یکی از پر کاربردترین نظریه ها در فیزیک ماده چگال در مقایسه با روشهایی نظیر هارتری فاک، کوانتوم مونت کارلو و نظریه اختلالی  $k.p$  می باشد. به کمک این تئوری تمام خواص حالت پایه سیستم بس الکترونی با استفاده از تابعی های مختلف از چگالی الکترونی تعیین می شود. ضمناً با استفاده از رهیافت کوهن-شم<sup>۲</sup> توصیف پیچیده سیستم بس الکترونی به یک توصیف ساده تک ذره تبدیل می شود که نقش بسزایی در ساده سازی محاسبات دارد. به همین دلیل این نظریه امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها، سطوح و نانومواد به شمار می آید و در بسیاری از موارد تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد. با این حال هنوز مشکلاتی در استفاده از آن برای توصیف کامل

---

<sup>۱</sup> Density Functional Theory

<sup>۲</sup> Kohn-Sham



و دقیق بعضی از موارد نظیر برهمکنش های مولکولی و بطور خاص نیروی وان دروالس، سیستمهای همبسته قوی و محاسبه گاف انرژی وجود دارد [۱]. در این فصل با نگاهی کوتاه به مفاهیم اولیه این نظریه و معرفی رهیافت کوهن-شم، هامیلتونی تک ذره ای را بدست می آوریم. سپس با معرفی تابعی های رایج به نواقص آنها اشاره می کنیم و در ادامه به توسعه تابعی ها برای رفع مشکلات ذکر شده می پردازیم. در انتها نیز نگاهی گذرا به روشهای و رای این نظریه خواهیم انداخت.

### ۱-۱-۱ قضایای هوهنبرگ-کوهن

شالوده نظریه تابعی چگالی بر دو قضیه اساسی بنا شده است که اولین آن خاطر نشان می سازد که حالت پایه یک سیستم بس الکترونی بطور یکتا توسط چگالی الکترونی که به تنها سه مختصه فضایی وابسته است تعیین می شود. بواسطه این قضیه، پیچیدگی استفاده از تابع موج با  $3N$  مختصه فضایی به ۳ مختصه چگالی الکترون تبدیل می شود. همچنین این قضیه قابل تعمیم به موارد وابسته به زمان مثل نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان برای توصیف حالات برانگیخته نیز می باشد. قضیه دوم با تعریف یک تابعی انرژی برای کل سیستم اثبات می کند که چگالی الکترونی دقیق حالت زمینه، این تابعی انرژی را کمینه خواهد کرد. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهانشمول بر حسب چگالی الکترونی موجود است که کمینه آن انرژی حالت زمینه سیستم است. این تابعی انرژی را می توان به شکل زیر نوشت :

$$E[n] = T[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{int}[n] \quad (1-1)$$

که جملات اول، دوم و سوم به ترتیب سهم انرژی جنبشی، برهمکنش الکترون با میدان خارجی و برهمکنش الکترون-الکترون هستند. طبق قضیه دوم برای حل سیستم الکترونی دلخواه کافی است که پتانسیل خارجی را در رابطه فوق قرار داده و سپس تابعی انرژی را نسبت به چگالی کمینه کنیم تا انرژی و چگالی حالت پایه بدست آید. بنابراین برای توصیف سیستمهای بس الکترونی روش بسیار راحتی برای حل هامیلتونی ارائه می دهد. در این نظریه ابتدا چگالی حات پایه به عنوان توصیف کننده تمام خواص سیستم معرفی می شود و سپس روش استخراج آن در اصل دوم حاصل می شود. اما با این وجود مانع اصلی عملی شدن این نظریه ناشناخته بودن انرژیهای جنبشی و برهمکنش الکترون-الکترون در رابطه فوق است که در بخش بعد مهم ترین راهکار حل این مهم ارائه می گردد.

## ۱-۱-۲ رهیافت کوهن-شم

کوهن و شم در سال ۱۹۶۵ مساله را در قالبی هوشمندانه بازنویسی نمودند و راهی برای پیاده سازی عملی نظریه تابعی چگالی ارائه دادند. ایشان یک سیستم بس الکترونی بدون برهمکنشی کمکی را جایگزین سیستم برهمکنشی واقعی کردند با این شرط که هر دو سیستم چگالی بار الکترونی  $n(r)$  یکسان در حالت زمینه داشته باشند [۲، ۳]. ذرات این سیستم کمکی توسط یک پتانسیل متوسط با هم برهمکنش می کنند حال آنکه در سیستم واقعی برهمکنشها دوتایی هستند. بنابراین قادر خواهیم بود هامیلتونی کوهن-شم را به بخش های تک ذره تفکیک کنیم. عملگر هامیلتونی سیستم کمکی با فرض تک ذره بودن به شکل زیر خلاصه می شود:

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{ee} \quad (2-1)$$

که  $E_{ext}$  و  $T_{ks}$  به ترتیب سهم انرژی جنبشی و برهم کنش ذرات با پتانسیل خارجی و  $E_{ee}$  برهمکنش الکترونها با یکدیگر از طریق پتانسیل موثر است. جملات  $E_{ext}$  و  $T_{ks}$  را می توان به شکل زیر نوشت.

$$T_{ks} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i|^2 \quad (3-1)$$

و  $\phi$ ها توابع موج الکترونهاى سیستم غیر برهمکنشی هستند.

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \quad (4-1)$$

جمله آخر یعنی  $E_{ee}$  را می توان از جمع انرژی هارتری و تصحیح کوچک تبادلی همبستگی  $E_{ee} = E_H + E_{xc}$  بدست آورد.  $E_{xc}$  توصیف کننده برهمکنشهای کوانتومی است که در جمله کلاسیک هارتری لحاظ نشده است. در این صورت انرژی سیستم کمکی کوهن-شم با عبارت زیر نوشته می شود:

$$E_{ks} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i|^2 + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + \frac{1}{4}e^2 \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n(r)] \quad (5-1)$$

با مقایسه انرژی سیستم اصلی و کمکی جمله تبادلی همبستگی بصورت زیر بیان می شود:

$$E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{ee} - E_H) \quad (6-1)$$

بنابراین تفاضل انرژی جنبشی سیستم واقعی و کمکی و همچنین تفاضل برهمکنش الکترون-الکترون با انرژی هارتری، جمله تبادلی همبستگی را شکل می دهند. لازم به ذکر است که این جمله بخش کوچکی

از انرژی کل را تشکیل می‌دهد که شکل دقیق آن نیز معلوم نیست. با توجه به قید ثابت بودن تعداد ذرات و تعامد توابع موج، برای بدست آوردن هامیلتونی کوهن-شم از تابعی انرژی آن وردش می‌گیریم:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*} \left( E_{ks} - \epsilon \int n(r) d^3r \right) = 0 \quad (7-1)$$

نتایج وردش گیری از جملات معادله فوق برای انرژی سیستم کمکی به شکل زیر خواهد بود:

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta\phi_i^*} = \frac{\delta}{\delta\phi_i^*} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \langle \phi_k | \nabla^2 | \phi_k \rangle \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i \quad (8-1)$$

چون بقیه جملات انرژی تابعی از چگالی می‌باشند از مشتق گیری زنجیره‌ای استفاده می‌کنیم:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*} = \frac{\delta n}{\delta\phi_i^*} \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta\phi_i^*} \left( \sum_k \phi_k^* \phi_k \right) \frac{\delta}{\delta n} = \phi_i \frac{\delta}{\delta n} \quad (9-1)$$

بنابراین برای انرژی هارتری و پتانسیل خارجی داریم:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*} (E_{ext} + E_H) = \phi_i \frac{\delta}{\delta n} (E_{ext} + E_H) = \phi_i(r) \left( V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r') dr'}{|r - r'|} \right) = \phi_i(r) (V_{ext}(r) + V_H(r)) \quad (10-1)$$

و برای انرژی تبادلی-همبستگی:

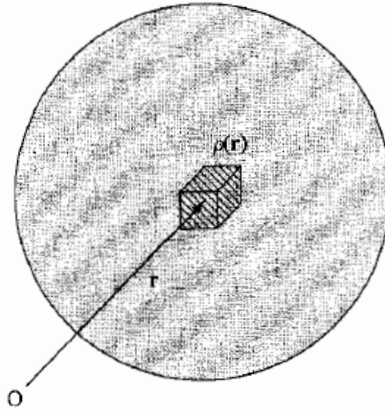
$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*} (E_{xc}[n(r)]) = \phi_i(r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \phi_i(r) V_{xc}(r) \quad (11-1)$$

می‌بینیم که پتانسیل تبادلی-همبستگی از وردش تابعی انرژی مربوطه  $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta n$  نسبت به چگالی الکترونی بدست می‌آید. با جایگزینی نتایج ۸-۱، ۱۰-۱ و ۱۱-۱ در رابطه‌ی ۷-۱ دسته معادلات تک‌ذره‌ی کوهن-شم به صورت زیر بدست می‌آیند:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon \phi_i(r) \quad (12-1)$$

و لذا هامیلتونی تک ذره کوهن-شم بدین صورت استخراج می‌شود:

$$H_{ks} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (13-1)$$



شکل (۱-۱): جملات انرژی موضعی LDA با انتگرال گیری از چگالی انرژی در  $\rho(r)$  بدست می آید.

### ۳-۱-۱ تقریب چگالی موضعی انرژی تبادلی-همبستگی LDA

در این تقریب، ایده اصلی این است که سیستم غیریکنواخت الکترونی بصورت موضعی یکنواخت فرض شود و سپس حفره تبادلی-همبستگی متناظر با گاز الکترونی همگن مبنای محاسبات قرار گیرد. این ایده براساس بازنویسی رابطه چگالی برای حفره تبادلی-همبستگی به شکل زیر نوشته می شود:

$$\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}(r, r') = \rho(r) \{ \tilde{g}^h[|r - r'|, \rho(r)] - 1 \} \quad (14-1)$$

که  $\tilde{g}^h$  تابع همبستگی زوجی برای گاز الکترون همگن است. این جمله فقط به فاصله بین  $r$  و  $r'$  بستگی دارد و باید برای چگالی  $\rho$  که بصورت موضعی مقدار  $\rho(r)$  گرفته ارزیابی و محاسبه شود. در واقع حفره تبادلی-همبستگی نمایشگر فضای تهی از باری است که به دلیل اثرات همبستگی و تبادلی حول الکترون در مکان  $r$  بوجود می آید. به عبارت دیگر حضور الکترون در نقطه  $r$  احتمال حضور الکترون دیگری در  $r'$  در نزدیکی  $r$  را کاهش می دهد بطوری که انتگرال حفره تبادلی-همبستگی در کل فضا مقدار ۱- می دهد. با تعریف حفره تبادلی-همبستگی، انرژی تبادلی-همبستگی نیز از میانگین گیری چگالی انرژی تعیین می شود شکل (۱-۱).

$$\tilde{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \tilde{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (15-1)$$

که  $\tilde{\epsilon}_{xc}$  با حفره تبادلی-همبستگی  $\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}(r, r')$  به شکل زیر مربوط می شود:

$$\tilde{\epsilon}_{xc}^{LDA} = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}(r, r') dr'}{|r - r'|} \quad (16-1)$$

در عمل، جمله تبادلی-همبستگی از جمع دو جمله مجزای تبادلی و همبستگی بدست می آید:

$$\tilde{\epsilon}_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \quad (17-1)$$

که به ترتیب عبارتند از:

$$\epsilon_x = \frac{-0.458}{r_s} a.u. \quad (18-1)$$

و برای مثال جمله همبستگی که توسط پردو و زونگر به شکل زیر پارامتر بندی شده عبارت است از:

$$\epsilon_c = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & r_s < 1 \\ \frac{\gamma}{(1 + \beta \sqrt{r_s} + \beta \gamma r_s)} & r_s > 1 \end{cases} \quad (19-1)$$

که  $r_s = (\frac{3}{4\pi\rho})^{\frac{1}{3}}$  است. نتایج دقیق موجود محاسبات کوانتوم مونت کارلو با روابط بالا برای انرژی تبادل و همبستگی برآزش شده و ضرایب را می دهد.

#### ۴-۱-۱ نقاط ضعف و قوت تقریب چگالی موضعی

نظریه تابعی چگالی با تقریب چگالی موضعی، در عمل نتایج بسیار خوبی ارائه داده است. این تقریب مخصوصاً برای محاسبه خواص ساختاری<sup>۳</sup> و ارتعاشی جامدات با تطابق خوبی با تجربه همراه است. در زیر بعضی از موفقیت ها و عیوب این تقریب را آورده ایم [۴، ۵]:

- این تقریب، توصیف مناسبی از سیستم هایی که چگالی الکترونی آنها همگن است ارائه می دهد.
- انرژی پیوند برای مولکول ها و همدوسی برای جامدات بالا تخمین زده می شود.
- خواص ساختاری سیستم هایی که پیوند قوی (کووالانسی، یونی و فلزی) دارند را خوب توصیف می کند.
- چگالی الکترونیایی که در مغزه قرار می گیرند (جایی که الکترونها کاملاً موضعی هستند) ناقص برآورد می شود.
- به دلیل نقص در توصیف خود-برهمکنش<sup>۴</sup> برهمکنش کولنی الکترونهابدلایل پتانسیل استتار نشده بلندبرد توصیف می شود.
- گاف انرژی در نیمه رساناها تا ۵۰ درصد پایین تر بدست می آید.

<sup>۳</sup>مثلاً طول پیوند و مدول حجمی انبوهه بسیار نزدیک به تجربه گزارش می شود.

<sup>۴</sup>self-interaction

دلایلی را که برای توصیف مناسب این تقریب در بعضی موارد می توان برشمرد، در دو دلیل خلاصه می شود: اول این که جملات تبادلی و همبستگی تا اندازه بالایی خطاهای یکدیگر را جبران می کنند و دوم این که این تقریب تصویر خوبی از میانگین کروی جمله تبادلی-همبستگی بدست می دهد.

### ۵-۱-۱ تقریب آدیاباتیکی و حفره تبادلی-همبستگی

انرژی تبادلی-همبستگی با بازنویسی در قالبی جدید می تواند دلایل موفقیت تقریب چگالی موضعی را روشن کند و مسیرهای ممکن برای تولید تابعی های جدید را روشن کند. اگر سیستمی را فرض کنیم که برهمکنش کولنی بین الکترون ها بطور آدیاباتیکی تغییر کند یعنی :

$$U_{\lambda} = \lambda \frac{e^2}{4} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \lambda U \quad (20-1)$$

به طوری که  $\lambda$  از صفر تا یک تغییر می کند و به ترتیب متناظر با سیستم بدون برهمکنشی و سیستم کاملا برهمکنشی است، چگالی بار این سیستم های مجازی با چگالی بار سیستم برهمکنشی واقعی یکسان انتخاب می شود، یعنی  $n_{\lambda}(r) = n(r)$  در  $\lambda = 0$  تابعی انرژی برابر است با

$$E_0 = T_s[n(r)] + \int n(r) V_{ks} dr \quad (21-1)$$

برای نوشتن تابعی انرژی برای سیستم برهمکنشی، انتگرال مشتق های انرژی نسبت به  $\lambda$  را به  $E_0$  اضافه می کنیم

$$E_{\lambda} = E_0 + \int_0^{\lambda} \frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} d\lambda \quad (22-1)$$

که با استفاده از قضیه هلمن-فاینمن و با انتگرال گیری رابطه زیر برای انرژی تبادلی-همبستگی حاصل می شود:

$$E_{xc} = \int d\lambda \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_{\lambda} \rangle - E_H = \frac{1}{4} \int \frac{\rho_{xc}(r, r') n(r) dr dr'}{|r - r'|} \quad (23-1)$$

که  $\rho_{xc}(r, r')$  توزیع چگالی حفره تبادلی-همبستگی است که جمله ای غیر موضعی است یعنی چگالی بار همبستگی تبادلی در نقطه  $r'$  به چگالی در  $r$  بستگی دارد و این حفره باری است که اطراف نقطه  $r$  بخاطر اثرات تبادلی ناشی از اصل طرد پائولی و بخاطر دافعه کولنی وجود ندارد. احتمال کل پیدایش این حفره در کل فضا برابر ۱- است. ارتباط این حفره به تابع همبستگی جفتی  $g(r, r')$  که احتمال

حضور الکترون در  $r'$  اگر الکترون دیگری در  $r$  حضور داشته باشد توسط

$$\rho_{xc}(r, r') = n(r') \int_0^1 (g_\lambda(r, r') - 1) d\lambda \quad (24-1)$$

داده می‌شود. در یک سیستم همگن با تابعی  $LDA$ ،  $g$  و  $\rho_{xc}$  هر دو خوش تعریف بوده در حالی که برای سیستمهای غیرهمگن، این تابعی از  $\rho_{xc}(r, r')$  تخمین درستی در مقایسه با نتایج دقیق نمی‌دهد، ولی میانگین گیری کروی آن یعنی  $\rho_{xc}(r, s)$  نتایج خوبی بدست می‌دهد:

$$\bar{\rho}_{xc}(r, s) = \int \rho_{xc}(r, r + s\hat{r}) \frac{d\hat{r}}{4\pi} \quad (25-1)$$

که بسادگی می‌توان نشان داد معادله ۱-۲۳ فقط به میانگین گیری کروی حفره تبادلی-همبستگی بستگی دارد که در تابعی  $LDA$  مناسب توصیف می‌شود:

$$E_{xc} = \frac{1}{4} \int \frac{\bar{\rho}(r, s)n(r)}{s} dr ds \quad (26-1)$$

که جمله بالا حداقل بخشی از کارآمدی خوب چگالی موضعی را نشان می‌دهد. بعلاوه فرآیند بالا نقطه شروع خوبی برای پیدا کردن تابعی های بهتر از طریق جستجوی مدل‌های بهتر برای توصیف حفره تبادلی-همبستگی نیز می‌باشد.

### ۱-۱-۶ تابعی های با جملات گرادینانی $GGA$

دقت تقریب چگالی موضعی اغلب در فیزیک ماده چگال نتایج خوبی در پی دارد. ولی با ورود به حوزه اتمی و مولکولی که نتایج کاملاً دقیقی در دست است شکست می‌خورد. مثلاً این تقریب انرژی هم‌دوسی و انرژی پیوند را برای مولکولها و حتی جامدات تا ۲۰ درصد بالاتر تخمین می‌زند [۲]. اصلاح این نتایج با تعریف تصحیحات گرادینانی صورت می‌پذیرد. تابعی تبادلی-همبستگی از جمع تابع چگالی موضعی و گرادینان‌های آن که معمولاً به فاکتور افزایشی  $F_{xc}$  <sup>۵</sup> شاخه می‌شود بیان می‌گردد

$$E_{xc}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}(n(r), F_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|)) n(r) dr \quad (27-1)$$

فاکتور افزایشی رامی توان بر حسب  $r_s$  و متغیر بدون بعد گرادینان چگالی کاهش یافته نوشت:

$$F_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|) n \rightarrow F_{xc}(r_s, s), s(r) = \frac{|\nabla n(r)|}{2K_F n(r)} \quad (28-1)$$

این تقریب را بنام تقریب گرادیان تعمیم یافته<sup>۶</sup> می‌شناسند. این تقریب نتایج بسیار بهتری از تقریب چگالی موضعی برای انرژیهای اتمی و تشکیل می‌دهد و بعضی از شرایطی که تابعی دقیق باید ارضا کند را برآورده می‌کند.

## ۲-۱ نقایص تقریبهای $LDA$ و $GGA$

### ۱-۲-۱ سیستم‌های همبسته قوی

یکی از مواردی که نظریه تابعی چگالی با تقریب های  $LDA$  و  $GGA$  به مشکل برمی خورد، توصیف سیستمهایی است که الکترون‌های جایگزیده  $f$  و  $d$  در کنار الکترون‌های غیر جایگزیده  $s$  و  $p$  قرار می‌گیرند. این تقریب‌ها اشغال نادرست ترازهای جایگزیده را نتیجه می‌دهد که به نتایج غلطی برای خواص کل ماده می‌انجامد که ناشی از توصیف ناقص جایگزیدگی اربیتالهای  $d$  و  $f$  است که در  $LDA$  و  $GGA$  نوعاً بسیار کمتر از آن چیزی است که در واقعیت وجود دارد. بعلاوه عدد اشغال این اربیتالها به جای عدد صحیح، کسری بدست می‌آید. نمونه مشهور آن ماده  $NiO$  است که رفتار فلزی بجای نیمه هادی برای آن پیش بینی می‌شود [۶، ۷]. برای رفع این مشکل، رهیافت  $DFT + U$  نتایج قابل قبولی را ارائه می‌دهد که  $U$  پتانسیل دافعه کولنی است که فقط مسئول رفتار الکترونهای جایگزیده  $d$  و  $f$  می‌باشد.

### ۲-۲-۱ مساله خودبرهمکنش

بخش وسیعی از مسائل در نظریه تابعی چگالی به خودبرهمکنش یعنی برهمکنش یک الکترون با میدانی که خودش ایجاد کرده است مربوط می‌شود. در رهیافت هارتری-فاک با نوع تعریف تابع موج و هامیلتونی، خودبرهمکنش حذف می‌شود. یک آزمون ساده برای درک حضور خودبرهمکنش، یک سیستم تک الکترونی است که جمع جمله هارتری و تبادل-همبستگی همدیگر را حذف می‌کنند. این تست برای اتم هیدروژن در تقریب چگالی موضعی تا حذف ۹۵ درصد وجود دارد. در سیستم‌های محدود با تقریب  $LDA$  و  $GGA$  حضور ناقص خودبرهمکنش منجر به رفتار بلندبرد نادرست پتانسیل که



توسط یک الکترون حس می‌شود، می‌گردد. از الکتروستاتیک برای یک اتم

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{xc}(r) \rightarrow \frac{-1}{r} \quad (29-1)$$

رفتار کاهش با عکس فاصله بدست می‌آید، این درحالی است که تقریبهای معمول رفتار کاهش نمای را برای پتانسیل توصیف می‌کنند که روند کاهش آن کندتر از  $1/r$  است. برای رفع این مشکل می‌توان از روش‌های ورای نظریه تابعی چگالی نظیر نظریه بس ذره‌ای اختلالی<sup>۷</sup> و یا تابعی‌های هیبریدی بهره جست که در بخش‌های بعد به آنها خواهیم پرداخت.

### ۱-۲-۳ مساله گاف انرژی

بسیاری از اوقات علاقمندی ویژه‌ای نسبت به اضافه کردن یا کندن الکترون از یک سیستم وجود دارد که این فرآیند نیز در بسیاری از روشهای تجربی نظیر طیف سنجی گسیل الکترونی<sup>۸</sup> و گسیل الکترونی معکوس<sup>۹</sup> دیده می‌شود. اگر یک الکترون از تراز  $\nu$  کنده شود داریم:

$$E_N - E_{N-1} = \epsilon_\nu \quad (30-1)$$

و اگر الکترونی به تراز  $c$  سیستم اضافه شود

$$E_{N+1} - E_N = \epsilon_c \quad (31-1)$$

در این صورت تفاضل بین بیشترین انرژی افزایش و کمترین انرژی کندن الکترون را بعنوان گاف انرژی تعریف می‌کنیم

$$E_g = \epsilon_c - \epsilon_\nu = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N \quad (32-1)$$

بالاترین تراز پر و پایین‌ترین تراز خالی در فیزیک مولکولی *HOMO* و *LUMO* نامیده می‌شود، درحالی که انرژی افزایش و کندن الکترون، انرژی یونش  $I$  و الکترون خواهی  $A$  نامیده می‌شود. در رهیافت هارتری-فاک انرژیهای تک الکترونی معنی صحیح انرژی افزایش و یا کندن الکترون را دارند و از قضیه کوپمن تبعیت می‌کنند. این درحالی است که گاف انرژی بخاطر نبود جمله همبستگی خیلی زیاد بدست

MBPT<sup>۷</sup>

photoemmission spectroscopy<sup>۸</sup>

Inverse photoemmission spectroscopy<sup>۹</sup>

می آید. در نظریه تابعی چگالی ترازهای انرژی تک الکترونی صرفاً جوابهای هامیلتونی سیستم مجازی هستند و معنی فیزیکی کردن یا افزودن را ندارند و بنابراین از قضیه کوپمن تبعیت نمی کنند و بدلیل توصیف ناقص از جمله تبدیلی-همبستگی گاف انرژی تا ۵۰ درصد پایین تر گزارش می شود. با این وجود اگر تابعی دقیق را داشته باشیم روابط  $I = -\epsilon_{HOMO}$  و  $A = \epsilon_{LUMO}$  برقرار خواهد بود. دلیلی که برای مشکل گاف انرژی می توان بر شمرد از رفتار پیوسته انرژی تبدیلی همبستگی با تغییر تعداد الکترونها در تقریبهای معمول ناشی شده که با رفتار ناپیوسته انرژی دقیق در تعداد الکترونهای صحیح مطابق نیست که در بخش بعد به آن می پردازیم.

### ۴-۲-۱ ناپیوستگی پتانسیل تبدیلی-همبستگی

دیدیم که برای سیستمی با تعداد صحیحی از الکترونها  $N$ ، انرژی حالت زمینه از وردش گیری از تابعی انرژی نسبت به چگالی با رعایت قید ثابت بودن تعداد ذرات بدست می آید:

$$\frac{\partial}{\partial n(r)} (E - \mu (\int n(r) dr - N)) = 0 \quad (33-1)$$

که  $\mu$  ضریب نامعین لاگرانژ و  $N$  تعداد الکترونها و عدد صحیح است. روابط نظریه تابعی چگالی قابل تعمیم به اعداد کسری برای تعداد الکترونها نیز می باشد. برای بررسی یک دستگاه با تعداد الکترون کسری آنسامبلی از دو دستگاه با تعداد ذرات  $N$  و  $N+1$  (مثلا مجموعه ای از دو اتم متوالی در جدول تناوبی) را در نظر می گیریم به گونه ای که احتمال وجود دستگاه  $N$  الکترونی  $\alpha_N$  و احتمال وجود دستگاه  $N+1$  الکترونی  $\alpha_{N+1}$  باشد [۳] که برای چنین آنسامبلی ماتریس چگالی را بصورت زیر می توان نوشت:

$$\hat{D} = \alpha_N |\psi_N\rangle \langle \psi_N| + \alpha_{N+1} |\psi_{N+1}\rangle \langle \psi_{N+1}| \quad (34-1)$$

میانگین گیری از این آنسامبل به مثابه این است که دستگاهی با تعداد  $N + \omega$  ( $0 < \omega < 1$ ) الکترون داریم که

$$\int n(r) dr = N + \omega \quad (35-1)$$

با داشتن ماتریس چگالی ارزش انتظاری چگالی با عبارت زیر داده می شود:

$$n(r) = \text{tr}[\hat{D}n(r)] = \alpha_N \langle \psi_N | n | \psi_N \rangle + \alpha_{N+1} \langle \psi_{N+1} | n | \psi_{N+1} \rangle \quad (36-1)$$

که با انتگرال گیری در کل فضا از عبارت قبل تعداد الکترونها بدست می آید:

$$N + \omega = \alpha_N N + \alpha_{N+1} (N + 1) \quad (37-1)$$

که ضرایب  $\alpha_{N+1} = \omega$  و  $\alpha_N = 1 - \omega$  تعیین می شوند که بترتیب نشانگر احتمال حضور دستگاه  $N + 1$  و  $N$  می باشند. از مشابهت با قبل می توان تابعی انرژی را برای تعداد الکترون کسری به شکل زیر نوشت:

$$E[n] = F_{frac}[n] + \int n(r) V_{ext} \quad (38-1)$$

که تابعی کسری  $F$  از رابطه وردشی زیر بدست می آید:

$$F_{frac}[n] = \min_{\hat{D} \rightarrow n} Tr[D(T + U)] \quad (39-1)$$

که در رابطه قبل به ازای تمام ماتریس های چگالی که  $n(r)$  می دهند کمینه گیری صورت می گیرد. با وردش گیری از تابعی انرژی  $\mu$  نسبت به چگالی ضریب لاگرانژ عبارتست از

$$\mu = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} \quad (40-1)$$

که با کمینه سازی رابطه قبل  $n_{N+\omega}$  جواب معادله خواهد بود و از روی آن انرژی حالت پایه دستگاه  $N + \omega$  الکترونی طبق رابطه زیر بدست خواهد آمد:

$$E_{N+\omega} = E[n_{N+\omega}(r)] \quad (41-1)$$

از این عبارت می توان دریافت که به ازای هر تعداد الکترون کسری  $M = N + \omega$  یک  $\mu$  وجود دارد که همانطور که دیدیم از وردش انرژی حالت پایه به چگالی بدست می آید و بصورت ضریب نامعین لاگرانژ در محاسبات وارد شده است. از آنجایی که به ازای هر  $M$  یک  $\mu$  وجود دارد به این معنی خواهد بود که  $\mu$  را می توان تابعی پیوسته از  $M$ ، یعنی  $\mu = \mu(M)$  در نظر گرفت و در واقع  $\mu$  همان پتانسیل شیمیایی دستگاه  $M$  الکترونی می باشد یعنی

$$\mu(M) = \frac{\partial E_M}{\partial M} \quad (42-1)$$

برای اثبات این رابطه می توان نوشت:

$$E_{M+\delta} - E_M = E[n_{M+\delta}] - E[n_M] = \int \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} (n_{M+\delta}(r) - n_M(r)) dr = \mu(M) \delta \quad (43-1)$$

با میل دادن  $\delta$  به سمت صفر رابطه پتانسیل شیمیایی محقق می شود. با داشتن ماتریس چگالی می توان انرژی حالت زمینه را از میانگین گیری مطابق رابطه ۱-۳۶ بدست آورد در صورتی که  $\psi_{N+1}$  و  $\psi_N$  ویژه توابع حالت پایه سیستمهای  $N$  و  $N+1$  الکترونی باشند. بنابراین می توان نوشت:

$$E_{N+\omega} = (1 - \omega)E_N + \omega E_{N+1} \quad (44-1)$$

و

$$n_{N+\omega}(r) = (1 - \omega)n_N(r) + \omega n_{N+1}(r) \quad (45-1)$$

این انرژیهای بدست آمده برای دستگاه  $M$  الکترونی است که  $N < M < N+1$  است. برای دستگاه با  $N-1 < M < N$  می توان روابط بالا را بصورت زیر نوشت:

$$E_{N-\omega} = \omega E_{N-1} + (1 - \omega)E_N \quad (46-1)$$

با رسم انرژیهای بدست آمده از روابط ۱-۴۶ و ۱-۴۴ می توان دریافت که اگرچه تابع  $E_{N+\omega}$  بر حسب  $\omega$  تابعی پیوسته است ولی مشتق آن در  $\omega$  های صحیح ناپیوسته است. همچنین این ناپیوستگی در پتانسیل شیمیایی نیز ظاهر می شود:

$$\begin{cases} \mu(M) = -I(N) & N-1 < M < N \\ \mu(M) = -A(N) & N < M < N+1 \end{cases} \quad (47-1)$$

بنابراین با توجه به تعریف گاف انرژی یعنی  $E_g = I(N) - A(N)$  می توان گفت که مقدار ناپیوستگی در پتانسیل شیمیایی برابر با گاف انرژی است. بنابراین می توان با به سمت صفر میل دادن  $\omega$  در عبارت قبل گاف سیستم  $N$  الکترونی را بدست آورد:

$$E_g = I - A = -\mu(N - \omega) + \mu(N + \omega) = \frac{\partial E}{\partial n(r)}|_{N+\omega} - \frac{\partial E}{\partial n(r)}|_{N-\omega} \quad (48-1)$$

اگر بجای  $E$  عبارت کوهن شم آن را قرار دهیم:

$$E = T_s + E_H + E_{xc} + \int n(r)V(r)dr \quad (49-1)$$