

مطالعه نظری بلور کلرید سدیم به کمک نظریه تابعی چگالی

هادی اکبرزاده*، اعظم پورقازی و زهرا نوربخش

* دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان
گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۷۸/۶/۲۲ دریافت نسخه نهایی: ۷۸/۹/۳۰)

چکیده

خواص ساختاری و الکترونی بلور کلرید سدیم به عنوان یک دستگاه بس الکترونی با استفاده از نظریه شناخته شده تابعی چگالی محاسبه شده است. بخش تبادل همبستگی انرژی کل در دسته معادلات کوهن-شم به روش تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) محاسبه شده است. نتایج حاصل با نتایج مربوط به محاسبات انجام شده به روش تقریب چگالی موضعی (LDA) مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که سازگاری روش GGA با نتایج تجربی بهتر از روش LDA است. ضمناً برای یونهای کلر و سدیم شبه پتانسیلهای بهینه به روشهای کرکر و تنظیم Q_C تولید و در محاسبات به کار برده شده است.

۱. مقدمه

دستگاههای ساده به طور دقیق مشخص است، لذا برای سایر دستگاههای این بخش از انرژی با به کار بردن تقریبهای مختلف به صورت یک تابعی از چگالی محاسبه می‌شود.

روشهای متداول برای محاسبه این بخش از انرژی عبارتند از، تقریب چگالی موضعی (LDA) [۲] و تقریب شیب تعمیم یافته GGA [۳ و ۴].

انرژی تبدلی - همبستگی هر الکترون در روش LDA برابر با انرژی تبدلی - همبستگی یک الکترون در گاز الکترونی است، که در آن فرض می‌شود چگالی یکنواخت و برابر با چگالی دستگاه در مکان الکترون مورد نظر باشد.

در روش GGA بخشی از اثرهای ناشی از تغییرات چگالی دستگاه بس الکترونی برای محاسبه انرژی تبدلی - همبستگی

برای مطالعه دستگاههای بس ذره‌ای رهیافت تابعی چگالی به موازات رهیافت تابع موجی پیش رفته است. نظریه تابعی چگالی پس از اثبات قضایای هوهنبرگ-کوهن [۱] در سال ۱۹۶۴ مبنای نظری دقیق و محکمی یافته است. بر پایه این نظریه، انرژی کل دستگاه بس الکترونی به صورت یک تابعی از چگالی الکترونی بیان می‌شود. این انرژی شامل بخشهای مختلفی است از جمله، انرژی جنبشی ذرات غیر برهمکنشی، انرژی کولنی متقابل الکترونها، انرژی برهمکنش الکترون-یون و انرژی تبدلی - همبستگی که کلیه آثار کوانتومی دیگر دستگاه را در بردارد. چون نوع وابستگی انرژی تبدلی - همبستگی دستگاه به چگالی الکترونی، تنها برای تعداد اندکی از

در نظر گرفته می‌شود.

برای محاسبه توابع موج الکترونیهای بلور لازم است که دسته معادلات کوهن - شم را برای آنها حل کنیم، اما تنها رفتار الکترونیهای ظرفیتی برای ما مهم است، چرا که این الکترونیها نقش غالب را در پیوند بلور دارند. بنابراین برای انجام محاسبات بلوری کافی است توابع موج الکترونیهای ظرفیتی را محاسبه کنیم. یک روش متداول برای حل این گونه مسایل بسط توابع موج الکترونیهای ظرفیتی برحسب امواج تخت و یافتن ضرایب بسط است. این بسط در صورتی سودمند است که ضرایب غیرصفر، یعنی تعداد امواج تخت لازم زیاد نباشد. اما وجود پتانسیل نسبتاً قوی در ناحیه مغزه باعث افزایش تعداد امواج تخت مورد نیاز و در نتیجه افزایش حجم محاسبات می‌شود. یکی از راه‌های مقابله با افزایش حجم محاسبات آن است که تابع پتانسیل واقعی با تابع پتانسیل مناسبتری تعویض شود. این تابع پتانسیل که هامیلتونی را به هامیلتونی جدیدی تبدیل می‌کند، به گونه‌ای انتخاب می‌شود که ویژه مقادیر انرژی را ثابت نگه دارد و منجر به تابع موج هموارتری شود که در نتیجه آن حجم محاسبات کاهش می‌یابد. این تابع پتانسیل و تابع موج جدید را که به ترتیب با پتانسیل و تابع موج واقعی بلور اختلاف دارد شبه پتانسیل و شبه تابع موج می‌نامند. شبه پتانسیلها به روشهای مختلف تولید می‌شوند که از جمله می‌توان به روشهای کرکر [۵] و تنظیم Q_c [۶] اشاره کرد. توضیحات کامل راجع به نحوه تولید این دو نوع شبه پتانسیل در مرجع [۷] آورده شده است.

مطالعه خواص ساختاری و الکترونی کلرید سدیم در فشارهای مختلف به دلیل کاربردهای عملی این ماده توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۸]. از جمله کاربردهای عملی بلور کلرید سدیم مدرج ساختن دماسنجها، تعیین صفر فشارسنجها، و در فیزیک فشارهای بالا می‌باشد. مطالعات نظری و تجربی فراوانی بر روی کلرید سدیم انجام گرفته است، از جمله می‌توان به مطالعه‌ای که توسط اکبرزاده و رودگر با استفاده از نظریه تابعی چگالی و با به کار بردن روش LDA برای بخش تبدلی - همبستگی انرژی بلور انجام شده است، اشاره کرد

[۹]. در این مطالعه ما ابتدا با به کار بردن روش GGA خواص ساختاری و الکترونی بلور کلرید سدیم را محاسبه و با نتایج مبتنی بر روش LDA مقایسه می‌کنیم. سپس شبه پتانسیل سدیم و کلر را به دو روش کرکر و تنظیم Q_c تولید می‌کنیم. جهت آزمون شبه پتانسیلهای تولید شده این شبه پتانسیلها را برای محاسبه مجدد خواص ساختاری و الکترونی کلرید سدیم به کار می‌بریم.

۲. روش انجام محاسبات

برای انجام محاسبات از برنامه رایانه‌ای CASTEP استفاده کردیم. این برنامه انرژی کل دستگاه را با اعمال تقریب GGA یا LDA برای انرژی تبدلی - همبستگی و با به کار بردن شبه پتانسیلهای تولید شده به جای پتانسیل واقعی محاسبه می‌کند. ما با به کار بردن روش GGA و استفاده از شبه پتانسیلی که توسط لین و همکارانش [۱۰] تولید شده است و همچنین تولید و به کار بردن شبه پتانسیل به دو روش کرکر و تنظیم Q_c ، خواص ساختاری و الکترونی بلور کلرید سدیم را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. در این برنامه برای حل دسته معادلات کوهن - شم توابع موج برحسب امواج پایه تخت بسط داده می‌شود و بخشی از محاسبات (محاسبه انرژی جنبشی) در فضای وارون و بقیه در فضای حقیقی انجام می‌شود. برای کاهش محاسبات تنها امواج تختی که انرژی جنبشی آنها از حد معینی به نام انرژی قطع کمتر باشد در محاسبات وارد می‌شود. انرژی قطع به نوع شبه پتانسیل بستگی دارد، به طوری که هر چه شبه پتانسیل هموارتر باشد انرژی قطع کمتر است.

با توجه به قضیه بلوخ تنها کافی است توابع موج الکترونی را در منطقه اول بریلوئن محاسبه کنیم. هر چند که تعداد بردارهای موج موجود در منطقه اول بریلوئن که باید توابع موج الکترونی را در آنها حل کنیم بسیار زیاد است، ولی با توجه به پیوستگی توابع موج در کل منطقه بریلوئن، کافی است توابع موج را تنها در چند نقطه محاسبه کنیم. اگر نقاط مورد نظر توسط عملهای تقارنی بلور قابل تبدیل به یکدیگر باشند حجم محاسبات باز هم کاهش می‌یابد. ما محاسبات را با به کار بردن

جدول ۱. مقایسه نتایج حاصل از تقریب LDA و GGA با مقادیر تجربی در ساختار سنگ نمک،

مشتق مدول حجمی			مدول حجمی (GPa)			ثابت شبکه (Å)			
پارسافر	وینت	مورناگان	پارسافر	وینت	مورناگان	پارسافر	وینت	مورناگان	معادله حالت
۵/۰۶	۵/۰۶	۵/۲۵	۲۹/۴	۲۹/۴	۲۸/۳	۵/۳۲	۵/۳۲	۵/۳۲	LDA
۵/۱۲	۶/۰	۵/۴۲	۲۹/۷	۲۹/۹	۲۸/۲	۵/۵۱	۵/۳۸	۵/۴۲	GGA
۴/۸۸			۲۷/۶			۵/۵۷			مقادیر تجربی*

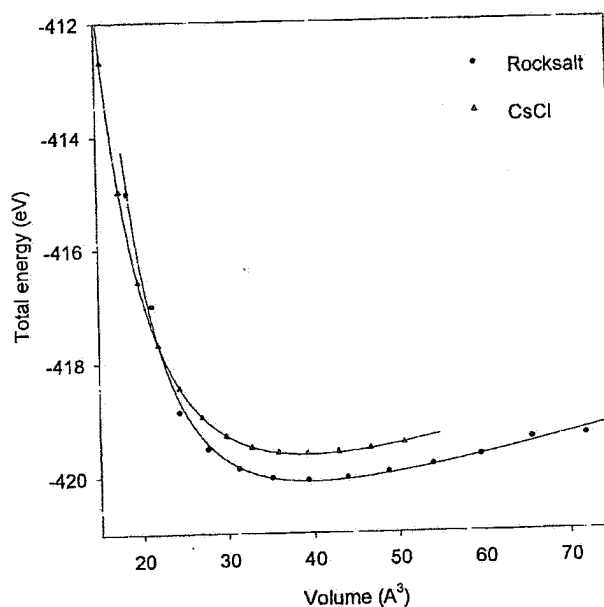
* مرجع [۱۵].

جدول ۲. نتایج حاصل از تقریب LDA و GGA در ساختار سزیوم کلرید

مشتق مدول حجمی			مدول حجمی (GPa)			ثابت شبکه (Å)			
پارسافر	وینت	مورناگان	پارسافر	وینت	مورناگان	پارسافر	وینت	مورناگان	معادله حالت
۴/۸۶	۶/۴۹	۴/۶۲	۲۹/۴	۱۸/۳	۳۳/۰	۳/۳۱	۳/۳۱	۳/۳۱	LDA
۵/۱	۴/۸۱	۴/۳۷	۲۶/۲	۲۹/۹	۲۷/۰	۳/۴	۳/۳۹	۳/۳۹	GGA

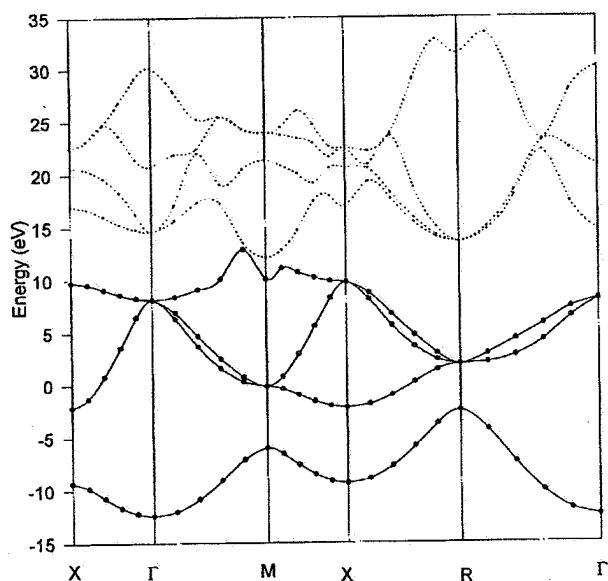
۳. نتایج

خواص ساختاری و الکترونی بلور کلرید سدیم را با استفاده از روش GGA و شبه پتانسیلی که توسط لین تولید شده بود مورد مطالعه قرار داده‌ایم. نمودار انرژی برحسب حجم یاخته سبب کلرید سدیم با به کار بردن معادله حالت مورناگان برای دو ساختار سنگ نمک و سزیوم کلرید در شکل ۱ رسم شده است. ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی با به کار بردن معادلات حالت مختلف [۱۱ و ۱۲ و ۱۳] و دو روش LDA و GGA برای دو ساختار سنگ نمک و سزیوم کلرید با مقادیر حاصل از تجربه در جدولهای ۱ و ۲ مقایسه شده‌اند. همچنین فشارگذار فاز کلرید سدیم را ۲۵ GPa به دست آوردیم (مقدار تجربی برابر ۲۹ GPa است [۱۴]). نحوه تغییرات نوارها و گاف انرژی کلرید سدیم با فشار را بررسی کردیم. این بررسی نشان می‌دهد که در فشار صفر، گاف انرژی ۸eV است. در روش LDA گاف انرژی در فشار صفر برابر با ۵eV به دست آمده است [۹]، و مقادیر تجربی آن ۹eV است [۱۵]. در فشار ۱۵ GPa گاف انرژی به ۹eV می‌رسد. با افزایش فشار گاف انرژی همچنان افزایش می‌یابد. این افزایش تا

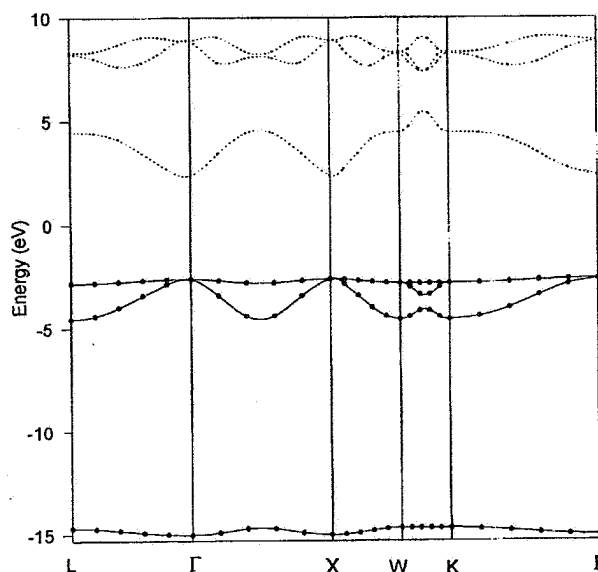


شکل ۱. انرژی کل برحسب حجم برای دو ساختار بلور کلرید سدیم

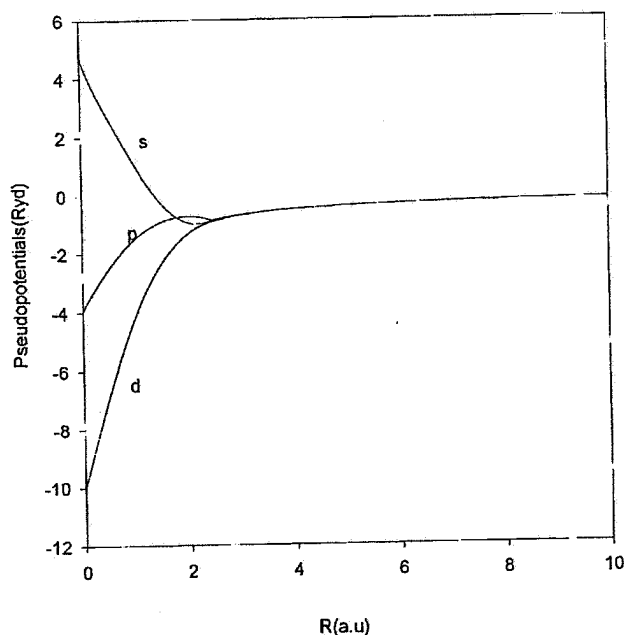
۴ نقطه (که معادل ۲۷ نقطه در منطقه اول بریلوئن است) انجام دادیم. نتایج حاصل از این دو محاسبه نشان داد که استفاده از ۴ نقطه برای حصول دقت مورد نیاز کافی است.



شکل ۳. ساختار نواری کلرید سدیم در فشار فلزشدگی



شکل ۲. ساختار نواری بلور کلرید سدیم در فشار صفر



شکل ۴. شبه پتانسیلهای اربیتالهای اتم سدیم به روش کرکر

انطباق مشتقهای لگاریتمی تابع موج، در محدوده ویژه مقادیر انرژی الکترونها، نشان دهنده مناسب بودن شبه پتانسیل تولید شده است. نمودارهای مشتق لگاریتمی تابع موج

زمانی که گاف مستقیم شود ادامه دارد. پس از آن با افزایش فشار گاف انرژی کاهش می یابد و در فشار حدود ۶۰۰ Gpa (فشار فلزشدگی) به صفر می رسد. نوارهای انرژی در فشار صفر و در فشار فلزشدگی در شکل های ۲ و ۳ رسم شده اند. نحوه تغییرات نوارها و گاف انرژی با فشار در روش LDA نیز در کلیت مشابه روش GGA است و در آن حالت گاف انرژی در فشار ۶۶۰ Gpa به صفر می رسد. به نظر می رسد که با اعمال فشار به بلور یونی کلرید سدیم در ابتدا انتقال الکترون بین سدیم و کلر کامل می شود. این امر باعث افزایش گاف انرژی می شود. بعد از انتقال کامل الکترون بین سدیم و کلر افزایش بیشتر فشار باعث پهن شدن نوارهای انرژی و کاهش گاف انرژی می شود. با مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه دریافتیم که روش GGA برای بلور کلرید سدیم در مقایسه با روش LDA سازگاری بهتری با تجربه دارد.

در ادامه شبه پتانسیل سدیم و کلر به دو روش کرکر و تنظیم Qc تولید شد. توضیح تفصیلی این روشها در مرجع [۷] آورده شده است. شبه پتانسیل و شبه تابع موج اتم سدیم که به روش کرکر محاسبه کرده ایم در شکل های ۴ و ۵ رسم شده اند. میزان

جدول ۳. مقایسه نتایج حاصل از شبه پتانسیلهای مختلف با مقادیر تجربی در ساختار سنگ نمک

مشتق مدول حجمی	مدول حجمی (GPa)	ثابت شبکه (Å)	
۵/۴۲	۲۵/۷	۵/۴۳	کرکر
۴/۳۶	۲۷/۲	۵/۳۹	تنظیم Q _c
۵/۴۲	۲۸/۲۹	۵/۴۲	لین
۴/۸۸	۲۷/۶	۵/۵۷	مقادیر تجربی*

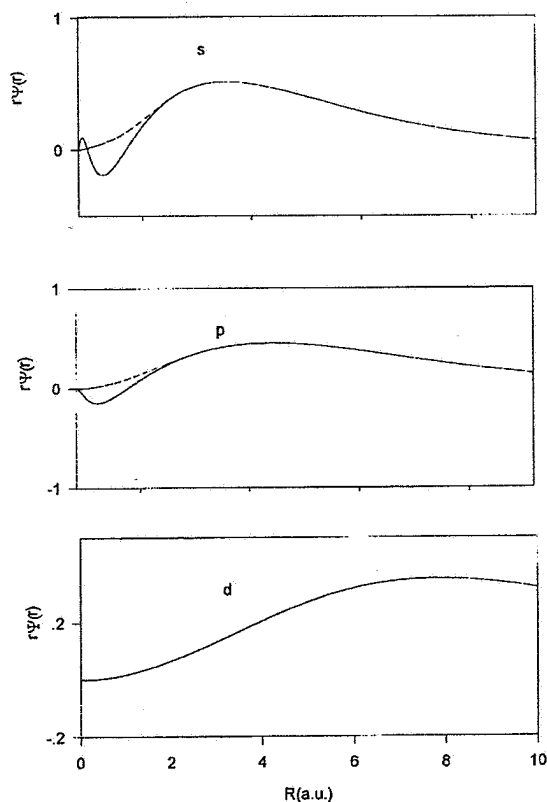
* مرجع [۱۵].

جدول ۴. نتایج حاصل از شبه پتانسیلهای مختلف در ساختار سزیوم کلرید

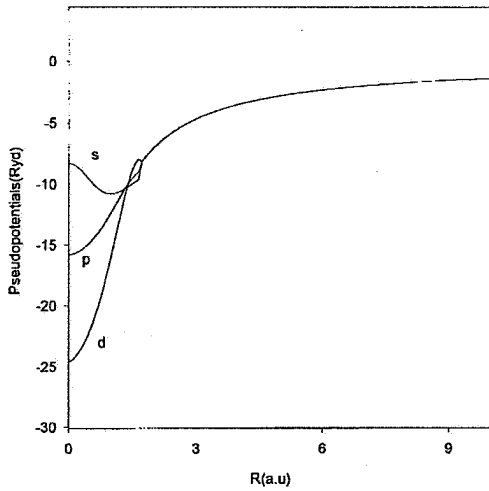
مشتق مدول حجمی	مدول حجمی (GPa)	ثابت شبکه (Å)	
۳/۸۲	۲۶/۳	۳/۳۸	کرکر
۳/۶۶	۲۶/۶۸	۳/۲۱	تنظیم Q _c
۴/۳۷	۲۷/۰	۳/۳۹	لین

و شبه تابع موج در شکل ۶ رسم شده‌اند. همان گونه که این شکل نشان می‌دهد نمودارهای مشتق لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج در محدوده ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای هر یک از اربیتالهای اتم سدیم به خوبی برهم منطبق‌اند. این انطباق نشان دهنده حفظ خواص پراکندگی از پتانسیل به شبه پتانسیل می‌باشد. شبه پتانسیل اتم کلر را مانند سدیم به روش کرکر تولید کردیم. در مورد شبه پتانسیل کلر نیز میزان انطباق مشتقهای لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج خوب است.

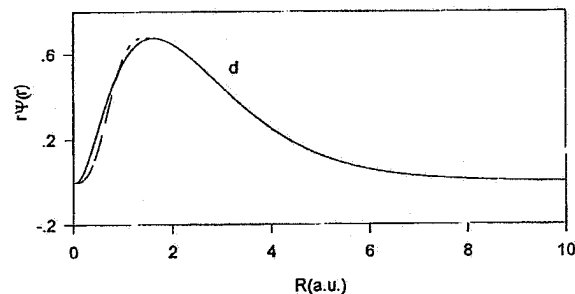
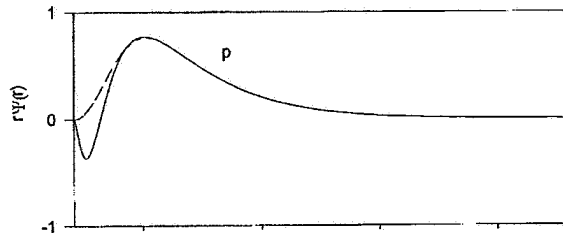
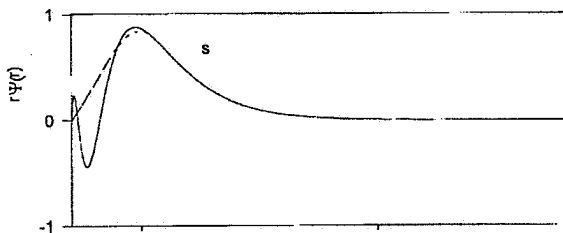
شبه پتانسیل دو اتم سدیم و کلر را به روش تنظیم Q_c نیز تولید کردیم. شبه تابع موج، شبه پتانسیل و مشتقهای لگاریتمی آنها برای اتم کلر در شکلهای ۷ و ۸ و ۹ رسم شده‌اند. به کار بردن شبه پتانسیلهای تولید شده به روش کرکر و تنظیم Q_c پارامترهای ساختاری و الکترونی بلور کلرید سدیم مجدداً محاسبه و در جدولهای ۳ و ۴ با نتایج قبلی مقایسه شده‌اند. این مقایسه نشان می‌دهد که تغییرات نوارها و گاف انرژی در اثر اعمال فشار با شبه پتانسیلهای کرکر و تنظیم Q_c رفتاری مشابه با نتایج حاصل از شبه پتانسیل لین دارند. البته لازم به ذکر است که در شبه پتانسیلهای غیرموضعی سدیم به روش کرکر و تنظیم Q_c گرچه نمودارهای



شکل ۵. تابع موج و شبه تابع موج اربیتالهای مختلف اتم سدیم به روش کرکر

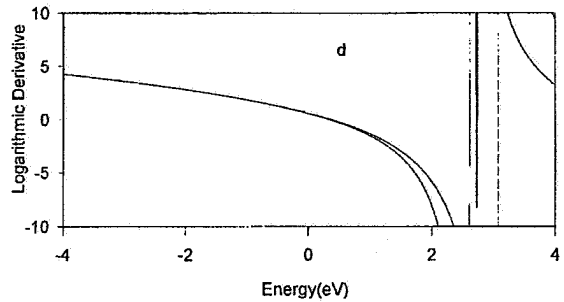
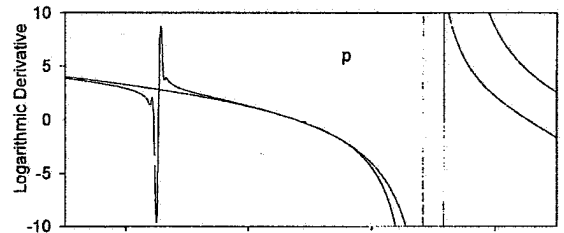
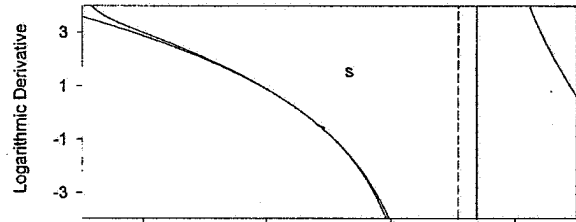


شکل ۷. شبه پتانسیلهای اربیتالهای اتم کربن به روش تنظیم Q_C



شکل ۸. تابع موج و شبه تابع موج اربیتالهای مختلف اتم کربن به روش تنظیم Q_C

می شود. ضمناً شبه پتانسیلهایی نیز که ما تولید کرده‌ایم در مقایسه با شبه پتانسیل لین در بیشتر موارد به نتایج بهتری می‌انجامد.



شکل ۹. مشتق لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج اتم سدیم به روش کرکر

مشتق لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج از انطباق خوبی برخوردار بودند، لیکن به نتایج حالت جامدی مناسبی منجر نمی‌شدند، در حالی که بخش موضعی این شبه پتانسیل نتایج حالت جامدی بهتری را نشان می‌دهد. از آنجا که لین نیز شبه پتانسیل سدیم را به روش کرکر و به صورت موضعی تولید کرده‌است، به نظر می‌رسد که او نیز برای تولید شبه پتانسیل سدیم به صورت غیرموضعی به مشکلی مشابه مشکل ما برخورد کرده باشد. در نهایت با انتخاب مناسب شعاع مغزه و بخش موضعی شبه پتانسیل توانستیم شبه پتانسیل سدیم را در هر دو روش به صورت غیرموضعی تولید کنیم که به نتایج قابل قبولی منجر گردید.

در نهایت محاسبات ما نشان می‌دهد که شبه پتانسیل تولید شده به روش تنظیم Q_C منجر به نتایج بهتری نسبت به روش کرکر

مراجع

8. J L Feldman, M J Mehl, H Karkauer, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 6395.
9. H Akbarazdeh, A Roudgar, *J. Science Technology*. Vol. **20** No. 4 (1996).
10. J S Lin, A Qteish, M C Payne, V Heine, *Phys. B*, **47**, (1993) 4174.
11. F Birch, *J. Geophys. Res* **57**, (1952) 227.
12. P Vinet, J R Smith, J Ferrante, J H Rose, *Phys. Rev. B*, **35**, (1987) 1945.
13. G Parsafar, E A Mason, *Phys. Rev. B*, **49**, (1994) 3049.
14. Y S Sorensen, *J. Geophys. Res.* **88**, (1983) 3543.
15. Y Pautamo, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, **129**(1963).
1. P Hohenberg, W Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, (1964) 864.
2. J Perdew, K Burke, Y Wang, *Phys. Rev. B*, **54**, (1996) 16533.
3. J P Perdew, K Burke, M Ernzerhof, *phys. Rev. Lett*, (1996) 3865.
4. J P Perdew, J A Chevary, S H Vosko, K A Jackson, M R Pederson, D J Singh, C Fiolhias *Phys. Rev. B*, **46**, (1992) 6671.
5. G P Kerker, *J. Phys. C*, **13** (1980) 1189.
6. M H Lee, "A thesis of the University of Cambridge" (1994).
- ۷- هادی اکبرزاده، عطا... رودگر، "شبه پتانسیلهای بهینه"، مجله پژوهشی فیزیک ایران، جلد ۲، شماره ۱، شهریور ۱۳۷۸.