



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد

# تعیین ساختار نواری بلور برلیوم در حالت پایه به روش تابع گرین (KKR)

استاد راهنما:

دکتر محمد رضا سرکرده ای

استاد مشاور:

دکتر حسین عشقی

دانشجو:

مسعود بزی جوان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به آنانکه مردانه در راه حقیقت ایستادند و  
عاشقانه جان دادند .

## تقدیر و تشکر :

شکر می‌کنم ایزد متعال را که در طی این مرحله از تحصیل مرا راهنمایی و یآوری نمود . از استاد ارجمند دکتر سرکرده ای که به ثمر رساندن این مهم با راهنمایی های ارزنده ایشان محقق شد کمال تشکر دارم و امیدوارم که این پژوهش در راه تحقق بخشیدن به اعتلای دانش کشور مفید واقع شود .

## چکیده:

در این پایان نامه مسأله حل معادله شرودینگر، در حضور یک پتانسیل تناوبی، با روش تابع گرین مورد بررسی قرار می گیرد. در این روش پتانسیل، درون سلول واحد، با تقارن کروی و در بیرون از کره، به صورت یکنواخت در نظر گرفته می شود؛ که با این ساده سازی محاسبات به صورت فشرده و با تقریب مناسب جوابگو خواهد بود. بدین ترتیب با تعیین:

الف) ثابتهای ساختار هندسی که از مشخصات هندسی شبکه است؛ و

ب) مشتقات لگاریتمی در سطح کره های محیطی... s,p,d...، ساختار نواری بلور مورد نظر مشخص می شود. محاسبه ساختار نواری بریلوین (Be) در حد پایه، در راستاهای تقارنی و در منطقه اول بریلوین، در این پایان نامه انجام گرفته، و نتایج حاصل بر حسب جهت های برگزیده شده با تقارن بالا، در فصل آخر ارائه می شود.

## فهرست

صفحه	عنوان
۱.....	مقدمه.....
۳.....	فصل اول: آشنایی با تابع گرین.....
۴.....	۱-۱ تابع گرین چیست؟.....
۵.....	۲-۱ ویژگیهای اساسی تابع گرین.....
۵.....	۳-۱ تشکیل تابع گرین و حل معادلات دیفرانسیل معمولی.....
۶.....	۴-۱ توابع گرین مربوط به عملگر هلمهولتز.....
۷.....	۵-۱ حل معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی.....
۸.....	۶-۱ شرایط مرزی.....
۱۰.....	فصل دوم: ساختار نواری.....
۱۱.....	۱-۲ شبکه وارون.....
۱۳.....	۲-۲ الکترونهای بلوخ.....
۱۷.....	۳-۲ نوارهای انرژی.....
۱۷.....	۴-۲ اعتبار مدل تک الکترونی.....
۱۸.....	۵-۲ روشهای تقریبی محاسبه ساختار نواری.....
۲۰.....	فصل سوم: روش تابع گرین در تعیین ساختار نواری (KKR).....
۲۱.....	۱-۳ آشنایی با روش تابع گرین.....
۲۲.....	۲-۳ تشکیل تابع گرین و بسط آن در شبکه بلوری.....
۲۵.....	۳-۳ بدست آوردن معادله مشخصه برای ساختارهای تک اتمی (یک اتم در هر سلول واحد).....
۳۵.....	۴-۳ روش اوالد در محاسبه ثابتهای ساختار.....
۳۶.....	۵-۳ ویژگیهای تقارنی در محاسبه ثابتهای ساختار.....
۳۷.....	۶-۳ معادله مشخصه برای ساختارهایی با بیش از یک اتم در هر سلول واحد.....

فصل چهارم: محاسبه پتانسیل مافین تین..... ۴۲

۱-۴ انتخاب پتانسیل..... ۴۳

۲-۴ تعیین پتانسیل مافین تین..... ۴۵

فصل پنجم: روند محاسبات و تعیین ساختار نواری بلور بریلیوم در حالت پایه..... ۵۲

۱-۵ ساختار بلوری بریلیوم..... ۵۳

۲-۵ نقاط با تقارن بالا در منطقه اول بریلون..... ۵۵

۳-۵ پتانسیل بلوری بریلیوم..... ۵۶

۴-۵ مشتقات لگاریتمی..... ۶۱

۵-۵ روش Runge\_Kutta..... ۶۲

۶-۵ شرایط مرزی و تعمیم معادله شرودینگر..... ۶۳

۷-۵ زیربرنامه های رایانه ای..... ۶۴

۸-۵ نوارهای انرژی بلور بریلیوم..... ۶۹

۹-۵ نتیجه گیری و پیشنهاد..... ۷۹

پیوست الف : ارتباط با **Multiple Scattering Theory**..... ۸۱

پیوست ب : روش غیر وردشی بدست آوردن معادله مشخصه..... ۸۳

پیوست ج : راستاهای تقارنی منطقه اول بریلون در ساختار hcp..... ۸۵

پیوست د : زیر برنامه های پایه..... ۸۷

منابع و مراجع..... ۱۰۵

## مقدمه :

یکی از مسائل اصلی در تنوری جامدات، یافتن حل های انتشاری معادله شرودینگر

$$\left[ -\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E \right] \psi(\mathbf{r}) = 0$$

است؛ که در آن  $V$  و  $E$  به ترتیب،  $V = \frac{2m\mathbf{v}}{\hbar^2}$ ،  $E = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$  می باشند. حل دقیق این معادله، بطور تحلیلی و در حالت کلی ممکن نیست بنابراین روش تقریبی باید بکار گرفته شود. روش تابع گرین که در این مبحث مورد بررسی قرار می گیرد روش مفید و ارزنده ای برای یافتن ساختار نواری است که بطور کلی در بخشهای عملی در فیزیک حالت جامد، کاربردهای فراوانی دارد. امروزه کمتر مساله ای در فیزیک مطرح می شود که نیاز به محاسبات رایانه ای نداشته باشد؛ ما نیز در این مورد از محاسبات رایانه ای استفاده کرده ایم. اعمال دو شرط در مواجهه با این مساله بر سهولت کار تا حد زیادی می افزاید:

« یکی اینکه پتانسیل مؤثر بلوری، درون کره محیطی که هر اتم را دربر می گیرد و شعاع آن کمتر از نصف فاصله تا نزدیکترین اتم همسایه است، دارای تقان کروی باشد؛ و دیگر آنکه در بیرون کره، بطور یکنواخت در نظر گرفته شود. »

با بکار گرفتن شرایط مذکور تا حد مؤثر و مقبولی ساده سازی انجام داده ایم و این در حالی است که نتایج برای بسیاری از جامدات خشنود کننده است؛ اما انحراف جزئی از این شرایط را می توان بوسیله تئوری اختلال<sup>(۱)</sup> مورد بررسی قرار داد.

عمده ترین تلاش ما در جهت دستیابی به ثابتهای ساختار<sup>(۲)</sup>، برای شبکه بلوری مورد نظر می باشد که باید آنها را محاسبه کنیم همچنین با داشتن مشتقات لگاریتمی<sup>(۳)</sup>  $L_r$  روی سطح کره محیطی، و برای جوا بهای  $s, p, d, \dots$  معادله مشخصه<sup>(۴)</sup> بدست می آید که رابطه  $k$  و  $E$  را برقرار می کند.

**فصل اول** پایان نامه، با توجه به لزوم آشنایی با تابع گرین و ویژگیهای آن، به این امر اختصاص داده شده است، همچنین توصیف مطلوبی از تابع گرین و چگونگی عملکرد آن در حل

(<sup>۱</sup>) Perturbation Theory

(<sup>۲</sup>) Structure Constants

(<sup>۳</sup>) Logarithmic Derivatives

(<sup>۴</sup>) Secular Equation



معادلات دیفرانسیل معمولی و معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی به همراه روند ایجاد تابع گرین مناسب، برای عملگرهای دیفرانسیلی، در این فصل گنجانده شده است.

**فصل دوم** به مفاهیم پایه و اساسی همچون ساختار نواری و مناطق بریلونن می پردازد و در ادامه روشهای تقریبی برای بدست آوردن ساختار نواری به همراه تفاوتها و فوایدشان مورد بحث قرار می گیرند.

در **فصل سوم** روش تابع گرین بطور کامل تشریح می شود، و در مورد ساختارهای ساده و پیچیده، مورد ارزیابی قرار می گیرد. نهایتاً معادله مشخصه، از بسط تابع گرین معادله شرودینگر، در حضور پتانسیل مافین تین<sup>(۱)</sup>، حاصل می شود. در این فصل روش اوالد<sup>(۲)</sup> به عنوان یک روش استاندارد با همگرایی مناسب، برای بدست آوردن ثابتهای ساختار هندسی بررسی می شود.

**فصل چهارم** این پایان نامه به چگونگی تعیین پتانسیل مافین تین می پردازد و زیربنای محاسبه عددی آن، برای شبکه های بلوری مطرح می گردد.

**فصل پنجم:** در این فصل، ویژگیهای ساختاری بلور برلیوم و همچنین پتانسیل مافین تین مختص برلیوم بیان می شود که در حل عددی معادله شرودینگر بکار می رود. این فصل ملاحظات برنامه نویسی و بررسی نتایج را در بر دارد، که شامل توضیحاتی در باب عملکرد زیر برنامه ها و استخراج داده ها می باشد و پس از بررسی نتایج بدست آمده از روش تابع گرین، مقایسه ای با نتایج بدست آمده از روشهای دیگر تعیین ساختار نواری، صورت گرفته است.

---

<sup>(۱)</sup> Muffin-Tin Potential

<sup>(۲)</sup> Ewald's Method

## فصل اول :

# آشنایی با تابع گرین

---

۱-۱ تابع گرین چیست؟

۲-۱ ویژگیهای اساسی تابع گرین

۳-۱ تشکیل تابع گرین و حل معادلات دیفرانسیل معمولی

۴-۱ توابع گرین مربوط به عملگر هلمهولتز

۵-۱ حل معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی

۶-۱ شرایط مرزی

## ۱-۱- تابع گرین چیست؟

یکی از نموده‌های اساسی در ریاضی فیزیک، حل معادلات دیفرانسیل معمولی و معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی است. یک معادله دیفرانسیل را در حالت کلی می‌توان به صورت  $Lu=f$  نشان داد که در آن  $L$  عملگر دیفرانسیلی می‌باشد و تابع  $f$  یک تابع مشخص و معلوم است. روشهای متنوعی با ویژگیهای متفاوت برای یافتن  $u$  وجود دارد. روش تابع گرین یکی از این روشها است، که مبتنی بر حل انتگرالی می‌باشد. تابع گرین دومتغیره  $G(x, x')$  را به صورت زیر تعریف می‌کنیم [۱ و ۲]:

$$LG(x, x') = \delta(x - x') \quad (1-1)$$

که در آن  $\delta(x - x')$  تابع دلتای دیراک است. با حل معادله بالا و بدست آوردن تابع گرین می‌توان از رابطه زیر  $u$  را بدست آورد:

$$\int G(x, x')f(x')dx' = u(x) \quad (2-1)$$

در واقع تابع گرین را می‌توان به عنوان یک عامل پیوند دهنده، بین شکل دیفرانسیلی و شکل انتگرالی معادلات دانست [۲].

یک روش کاملاً مستقیم برای حل معادلات دیفرانسیل تکنیک بسط بر حسب ویژه توابع می‌باشد. این روش کاملاً مستقیم، زمانی بکار می‌رود که بتوانیم دستگاه مختصات مناسب شرایط مرزی بیابیم که در آن دستگاه، متغیرهای معادله از هم جدا می‌شوند اما نتیجه حاصل معمولاً بر حسب یک سری بی‌پایان است و اغلب با همگرایی بسیار آهسته. از اینرو در درک رفتار کلی و عمومی در نزدیک مرزها دشواری به وجود می‌آید.

از بعضی جنبه‌ها مناسبتر است که تابعی معین و کمکی در پاسخ مسئله وجود داشته باشد، حتی اگر به صورت انتگرالی باشد که شامل آن تابع کمکی است. شیوه تابع گرین یک چنین رهیافتی است. فایده چنین تابع کمکی از این جهت است که شرایط واقع بر روی مرزها را می‌توان در ابتدا درون تابع گرین تعبیه کرد. از این رو از نقطه نظر همگرایی، شرایط مطلوبتری را برای رسیدن به جواب فراهم می‌سازیم. این روش از نظر فیزیکی نیز کاملاً روشن است. برای یافتن میدان حاصل از چشمه توزیع شده، اثرات هر قسمت جزئی از منبع را حساب می‌کنیم و آنها را با هم جمع می‌کنیم. اگر تابع گرین  $G(x, x')$ ، میدان ایجاد شده در نقطه ناظر  $x$

بوسیله نقطه ای واقع در نقطه منبع باشد، آنگاه میدان حاصل در  $x$  توسط یک توزیع  $f$ ، عبارت است از انتگرال  $G(x, x')$  در تمام ناحیه اشغال شده، توسط منبع  $x_0$ .

### ۱-۲- ویژگیهای اساسی تابع گرین

یکی از خواص مهم تابع گرین تقارن آن است یعنی:

$$G(x, x') = G'(x', x) \quad (3-1)$$

چنانچه  $\lambda_i, \varphi_i(x)$  ویژه تابع و ویژه مقدار عملگر مربوط به معادله دیفرانسیل باشند، می توان تابع گرین را برحسب این ویژه توابع و ویژه مقادیر بسط داد:

$$G(x, x') = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_i(x)\varphi_i(x')}{\lambda_i^2 - \lambda^2} \quad (4-1)$$

چنین بسطی را بسط دو خطی می نامند [۱-۳]. اگر تابع گرین در شکل بسته، قابل حصول باشد، این بسط وسیله ای برای ایجاد تابعهای مولد به شمار می آید. کلیه ویژگیهای ذکر شده برای تابع گرین قابلیت تعمیم به سه بعد را دارا است و روابط مشابهی بدست می آید [۱ و ۲].

### ۱-۳- تشکیل تابع گرین و حل معادلات دیفرانسیل معمولی

روشهای گوناگون و متفاوتی، متناسب با نوع مسائل، برای یافتن تابع گرین وجود دارد. در معادلات دیفرانسیل معمولی با استفاده از جواب معادله دیفرانسیل همگن تحت اعمال شرایط مرزی، می توان تابع گرین مناسب را تشکیل داد. معادله اشتورم-لیوویل<sup>(۱)</sup> زیر را در نظر می گیریم:

$$Ly(x) + f = 0 \quad (5-1)$$

که در آن  $L$  عملگر دیفرانسیلی خود الحاقی است:

$$L = \frac{d}{dx} \left( p(x) \frac{d}{dx} \right) + q(x) \quad (6-1)$$

<sup>(۱)</sup> Sturm-Liouville

$y(x)$  می بایست در نقاط انتهایی  $a, b$  بازه  $[a, b]$  در شرایط مرزی به خصوص صدق کند. در واقع بازه را می توان چنان برگزید که در شرایط مرزی مناسب برقرار باشد. تابع نسبتاً عجیب و اختیاری  $G$  را به صورت زیر روی بازه  $[a, b]$  تعریف می کنیم [۴-۱]:

۱- بازه  $a \leq x \leq b$  را توسط پارامتر  $t$  به دو قسمت تقسیم می کنیم. به ازای  $a \leq x < t$  نشانه  $G(x) = G_1(x)$  و به ازای  $t < x \leq b$  نشانه  $G(x) = G_2(x)$  را بکار می بریم.

۲- تابعهای  $G_1, G_2$  به عنوان جواب همگن برای معادله (۱-۵)، در دو ناحیه متفاوت به شمار می روند. با اعمال شرایط مرزی همگن در نقاط انتها  $a, b$  و شرط نا پیوستگی در نقطه  $t$  خواهیم داشت:

$$G(x, t) = \begin{cases} -\frac{1}{A} G_1(x) G_2(t) & a \leq x \leq t \\ -\frac{1}{A} G_1(t) G_2(x) & t \leq x \leq b \end{cases} \quad (7-1)$$

که همان تابع گرین مطلوب است و  $A$  ضریب ثابت می باشد. در مسا ثلی که در دو و سه بعد مطرح می گردد معمولاً روشهای گوناگونی با توجه به سهولت کار وجود دارد؛ که عمده ترین آن بسط تابع گرین بر اساس ویژه توابع می باشد. از جمله این روشها، تکنیک انتگرالگیری در فضای مختلط و روش تصاویر در الکترومغناطیس است [۵].

### ۴-۱- توابع گرین مربوط به عملگر هلمهولتز

شکل بسیار مهمی از معادلات که به ویژه در فیزیک فراوان ظاهر می شود، معادله دیفرانسیل با مشتقات جزئی هلمهولتز است. در مکانیک کوانتومی، قسمت همگن معادله شرودینگر نیز به همین شکل ظاهر می شود؛ از اینرو در این بخش بطور مجزا بدان می پردازیم. شکل عملگر هلمهولتز و نیز صورت تعمیم یافته آن به صورت زیر است:

$$\nabla^2 \pm k^2 \quad (8-1)$$

که توابع گرین مربوط به این عملگر در جدول (۱-۱) نشان داده شده است [۴].

جدول ۱-۱ توابع گرین عملگرهای لاپلاس و هلمهولتز و هلمهولتز تعدیل یافته در یک بعد دوبعد و سه بعد

Dimensionality	Laplace $\nabla^2$	Helmholtz $\nabla^2 + k^2$	Modified Helmholtz $\nabla^2 - k^2$
1D	no solution	$\frac{1}{2k} \exp(ik x - x' )$	$\frac{1}{2k} \exp(-k x - x' )$
2D	$-\frac{1}{2\pi} \log r - r' $	$\frac{i}{4} H_0^{(1)}(ik r - r' )$	$\frac{1}{2\pi} K_0(-k r - r' )$
3D	$\frac{1}{4\pi} \frac{1}{ r - r' }$	$\frac{\exp(ik r - r' )}{4\pi r - r' }$	$\frac{\exp(-k r - r' )}{4\pi r - r' }$

در جدول بالا  $\mathbf{H}_0 = \mathbf{J}_0 + i\mathbf{N}_0$ ، تابع هنکل، و  $\mathbf{K}_0$  تابع بسل تعدیل یافته می باشد. معادله هلمهولتز به ازای  $K=0$  به معادله لاپلاس تبدیل می شود.

### ۱-۵- حل معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی (PDE)

در این بخش روش تابع گرین را برای حل معادلات دیفرانسیل جزئی مورد استفاده قرار می دهیم. معادله دیفرانسیل زیر را در نظر بگیرید:

$$\mathbf{L}u(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (9-1)$$

که در آن  $\mathbf{L}$  عملگر دیفرانسیل جزئی می باشد. بر طبق قضیه دوم گرین،

$$\int_V (\phi \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \phi) dV = \oint_S (\phi \nabla \psi - \psi \nabla \phi) \cdot d\mathbf{S} \quad (10-1)$$

و باتوجه به شکل کلی عملگر  $\mathbf{L}$ ، به صورت عملگر اشتورم لیوویل،

$$\mathbf{L} = \nabla [ \mathbf{p}(\mathbf{r}) \nabla ] + \mathbf{q}(\mathbf{r}) \quad (11-1)$$

خواهیم داشت:

$$\int_V (\phi \mathbf{L}_2 \psi - \psi \mathbf{L}_2 \phi) dV_2 = \oint_S \mathbf{p}(\mathbf{r}_2) (\phi \nabla_2 \psi - \psi \nabla_2 \phi) \cdot d\mathbf{S}_2 \quad (12-1)$$

اکنون با در نظر گرفتن  $\phi(\mathbf{r}) = \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  و  $\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r})$  و با توجه به رابطه  $\mathbf{L} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ، معادله فوق به صورت زیر در می آید [۳ و ۲]:

(۱۳-۱)

$$\int_V \mathbf{u}(\mathbf{r}_2) L_2 \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_2 = \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) L_2 \mathbf{u}(\mathbf{r}_2) dV_2 + \int_S \mathbf{p}(\mathbf{r}_2) [\mathbf{u}(\mathbf{r}_2) \nabla_2 \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \nabla_2 \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)] \cdot d\mathbf{S}_2$$

بنابر این می توان جواب معادله ناهمگن را به صورت زیر بدست آورد [۱-۵].

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_1) = \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2) dV_2 + \int_S \mathbf{p}(\mathbf{r}_2) \left[ \mathbf{u}(\mathbf{r}_2) \frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{n}_2} - \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{n}_2} \right] dS_2 \quad (۱۴-۱)$$

### ۱-۶- شرایط مرزی

شرایط مرزی که برای حل این معادلات بکار می روند، به طور کلی به سه دسته تقسیم می شوند:

#### ۱- شرط مرزی دیریکله<sup>(۱)</sup>:

در شرط مرزی دیریکله، تابع مجهول  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  روی مرز معین می باشد یعنی  $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(\mathbf{r})$  و شرط مرزی برای تابع گرین به صورت  $\mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathbf{0}$  می باشد. با اعمال این شرایط خواهیم داشت [۳و۴]:

(۱۵-۱)

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_1) = \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2) dV_2 + \int_S \mathbf{p}(\mathbf{r}_2) \mathbf{f}(\mathbf{r}_2) \frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{n}_2} dS_2$$

#### ۲- شرط مرزی نویمان<sup>(۲)</sup>:

در شرط مرزی نویمان مولفه نرمال گرادیان تابع مجهول،  $\nabla_n \mathbf{u}$ ، در روی مرز مشخص می باشد و شرط مرزی روی تابع گرین به صورت  $\frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{n}} = \frac{1}{A}$  است که در آن  $A$  مساحت سطح مرزی را نشان می دهد، بنابر این رابطه (۱۴-۱) به صورت زیر ساده می شود [۴و۵]:

<sup>(۱)</sup> Dirichlet Boundary Condition

<sup>(۲)</sup> Neumann Boundary Condition

(۱۶-۱)

$$u(\mathbf{r}_1) = \int_V G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2) dV_2 + \langle \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle_S - \oint_S p(\mathbf{r}_2) \mathbf{f}(\mathbf{r}_2) \frac{\partial G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{n}_2} dS_2$$

که در رابطه بالا  $\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle_S$  مقدار متوسط روی سطح مرزی می باشد.

۳- شرایط مرزی کوشی<sup>(۱)</sup>:

در شرایط مرزی کوشی مقدار تابع مجهول و مولفه نرمال آن، در روی مرز مشخص می باشد [۵۳].

---

<sup>(۱)</sup> Cauchy Boundary Conditions



# فصل دوم :

## ساختار نواری

---

- ۱-۲ شبکه وارون
- ۲-۲ الکترونهای بلوخ
- ۳-۲ نوارهای انرژی
- ۴-۲ اعتبار مدل تک الکترونی
- ۵-۲ روشهای تقریبی محاسبه ساختار نواری

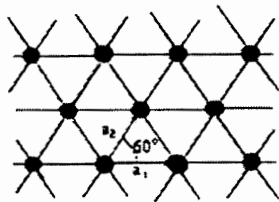
## ۲-۱- شبکه وارون<sup>(۱)</sup>

### ۲-۱-۱- شبکه براوه<sup>(۲)</sup> :

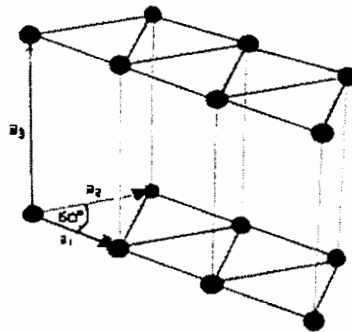
یک مفهوم اساسی در توصیف هر جامد بلوری، شبکه براوه است. آرایه ای دوره ای از نقاط که واحد های تکرار شده بلوری در آن منظم شده اند را، شبکه براوه می نامند. این واحد ها ممکن است به صورت تک اتمی یا گروهی از اتمها یا مولکولها باشند. شبکه براوه، هندسه زیربنایی ساختار تناوبی را مشخص می کند. یک شبکه براوه، شامل همه نقاطی است که با بردار های مکان  $\vec{R}$ ، به شکل زیر نمایش داده می شوند [۶]:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1-2)$$

که در آن  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  بردارهای پایه، و  $n_1, n_2, n_3$  مقادیر صحیح هستند. شکل زیر یک شبکه براوه دوبعدی و سه بعدی را نشان می دهد.



(ب)



(الف)

شکل ۲-۱- الف) شبکه براوه شش گوش ساده ب) یک شبکه براوه دوبعدی سه گوش

ابعاد هر سلول واحد را می توان بوسیله بردار های پایه، نشان داد.

<sup>(۱)</sup> Reciprocal Lattice

<sup>(۲)</sup> Bravais Lattice

## ۲-۱-۲- تعریف شبکه وارون :

مجموعه ای از نقاط، که به وسیله بردار شبکه  $\vec{R}$  ایجاد می شوند، شبکه براوه را می سازند. موج تخت  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  را که در آن  $\vec{k}$  بردار موج می باشد، در نظر می گیریم. مجموعه ای از همه بردارهای موج  $\vec{K}$  که امواج تخت با تناوب شبکه مستقیم را ایجاد می کنند، به عنوان شبکه وارون تعریف می شود [۶]. بنا بر این داریم :

$$\exp[i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})] = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (2-2)$$

و در نتیجه ،

$$\exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) = 1 \quad (3-2)$$

شبکه وارون یک شبکه براوه، خود یک شبکه براوه است؛ و بردارهای پایه در شبکه وارون را می توان با روابط زیر بدست آورد :

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned} \quad (4-2)$$

که بین بردارهای پایه در فضای مستقیم و وارون رابطه ای به صورت زیر وجود دارد :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5-2)$$

که در آن  $\delta_{ij}$  نماد دلتای کرونکر با خواص زیر می باشد .

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 0 & i \neq j \\ \delta_{ij} = 1 & i = j \end{cases} \quad (6-2)$$

بنابراین هر بردار  $\vec{k}$  را می توان به وسیله ترکیب خطی  $\vec{b}_i$  ها نوشت ،

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \quad (7-2)$$

سلول واحد در شبکه وارون را می توان به صورت سلول ویگنر - سائیز<sup>(۱)</sup> انتخاب کرد . سلول واحد ویگنر سائیز در شبکه وارون به عنوان منطقه اول بریلوئن شناخته می شود .

## ۲-۲- الکترونهاى بلوخ<sup>(۲)</sup>

یک الکترون بوسیله تابع موج  $\psi(\mathbf{r})$  نمایش داده می شود که در معادله شرودینگر مستقل از زمان

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (8-2)$$

صدق می کند .  $\epsilon$  انرژی کل الکترون و  $\mathbf{H}$  عملگر ها میلتنوی می باشد، که شامل دو بخش انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل است . به علت ساختار دوره ای، الکترونها تحت تاثیر یک پتانسیل تناوبی می باشند . بنا بر این تحت انتقال شبکه خواهیم داشت :

$$\mathbf{U}(\vec{r} + \vec{R}) = \mathbf{U}(\vec{r}) \quad (9-2)$$

عبارت الکترونهاى بلوخ را برای معادله الکترونی شرودینگر در حضور پتانسیل تناوبی بکار می بریم . بلوخ دریافت که نمایش این الکترونها به صورت امواج تختی است که دامنه آنها دارای تناوب شبکه مستقیم می باشد .

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad (10-2)$$

که  $\vec{k}$  بردار موج است و برای همه بردارهای شبکه  $\vec{R}$  خواهیم داشت :

$$u_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = u_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (11-2)$$

این نتیجه به عنوان قضیه بلوخ شناخته می شود و با توجه به رابطه (۱۰-۲) خواهیم داشت :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})] u_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (12-2)$$

<sup>(۱)</sup> Wigner-Seitz  
<sup>(۲)</sup> Bloch Electrons

یا

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (13-2)$$

معادله (۱۲-۲) شکل دیگری از قضیه بلوخ است که نشان می دهد تابع موج الکترون درون سلول واحد بسیط در شبکه مستقیم بخاطر یک ضرب  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  تحت تاثیر انتقال شبکه تغییر فاز پیدا می کند. با توجه به رابطه (۳-۲) خواهیم داشت [۶]:

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (14-2)$$

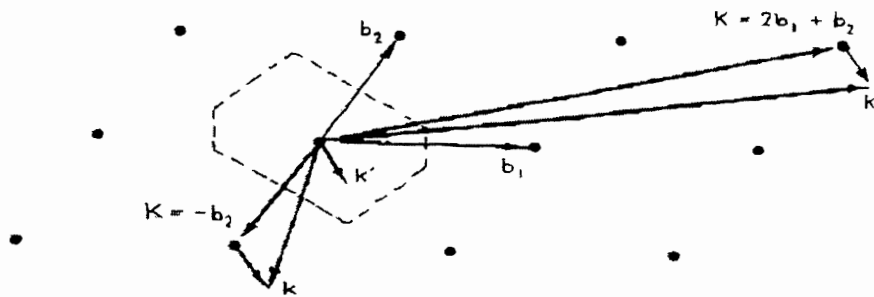
که  $\mathbf{K}$  بردار شبکه وارون است. اگر  $\mathbf{k}$  بردار موج الکترون باشد، می توان آن را به صورت:

$$\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{k}' \quad (15-2)$$

نوشت، که  $\mathbf{k}'$  بردار موج دیگری در فضای وارون است. با توجه به روابط (۱۳-۲)، (۱۴-۲) و (۱۵-۲) خواهیم داشت:

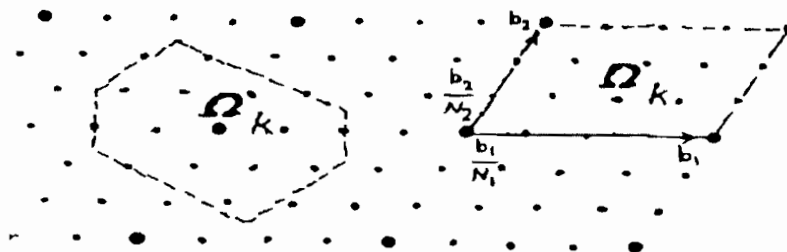
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp\{i(\mathbf{K} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}\}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (16-2)$$

بنابر این همانطور که شکل ۲-۲ نشان می دهد می توان بردار موج  $\mathbf{k}$  را با اختصاص دادن یک بردار شبکه وارون، به منطقه اول بریلوئن منتقل کرد.



شکل ۲-۲ یک شبکه وارون دو بعدی که نشان می دهد، هر  $\mathbf{k}$  در مناطق بالاتر بریلوئن می تواند بوسیله بردار موج  $\mathbf{k}'$  و با انتخاب بردار شبکه وارون مختص آن، به ناحیه اول بریلوئن تقلیل یابد.

بدین ترتیب نشان دادیم که هر بردار موج در مناطق بالاتر بریلونن ، هم ارز با یک بردار موج در ناحیه اول بریلونن است .



شکل ۲-۳- نقاط کوچک مقادیر مجاز  $\mathbf{k}$  را در یک شبکه وارون دو بعدی نشان می دهد.

تعداد  $\mathbf{k}$  های مجاز در منطقه اول بریلونن، با در نظر گرفتن شرایط مرزی بدست می آید . اگر تعداد کل سلول های بسیط در بلور  $N$  و حجم هر یک برابر  $\Omega$  و  $V$  حجم کل بلور باشد، خواهیم داشت :

$$N\Omega = V \quad (17-2)$$

چنانچه  $N_i$  تعداد سلولهای واحد در راستای مربوط به بردار پایه  $\mathbf{a}_i$  باشد ، در این صورت،

$$N = N_1 N_2 N_3 \quad (18-2)$$

بر طبق قضیه بلوخ داریم :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \exp(iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (19-2)$$

یا

$$\exp(iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = 1 \quad (20-2)$$

از آنجا که  $\mathbf{a}_i$  ها حقیقی هستند بنابراین این  $\mathbf{k}$  باید حقیقی باشد و می توان آن را به صورت ،

$$\vec{\mathbf{k}} = k_1 \vec{\mathbf{b}}_1 + k_2 \vec{\mathbf{b}}_2 + k_3 \vec{\mathbf{b}}_3 \quad (21-2)$$

نوشت . از ترکیب معادله های (۲-۴) و (۲-۱۸) و (۲-۱۹) نتیجه می گیریم که،

$$\exp(i2\pi N_i k_i) = 1 \quad (20-2)$$

یا

$$N_i k_i = m_i, i = 1, 2, 3 \quad (21-2)$$

که  $m_i$  مقادیر صحیح را اختیار می کند. بنابر این مقادیر مجاز  $\vec{k}$  در فضای وارون بدست می آید:

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (22-2)$$

چنانچه  $\Omega_k$  حجم سلول واحد در فضای وارون و  $\Omega_k$  حجم فضای مربوط به مقادیر مجاز  $\vec{k}$  مطابق با رابطه زیر باشد،

$$\Omega_k = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) \quad (23-2)$$

خواهیم داشت:

$$\frac{\sum_{\vec{k}} 1}{\Omega_k} = N \quad (24-2)$$

از آنجا که تعداد سلولهای واحد در حجم یک بلور، حدود  $10^{23}$  بر سانتی متر مکعب می باشد، تعداد بردارهای موج مجاز درون منطقه بریلوئن بسیار زیاد است. به همین دلیل مناسب است که فضای وارون و منطقه اول بریلوئن را برای مقادیر مجاز بردار موج پیوسته در نظر بگیریم.

## ۲-۳- نوارهای انرژی

الکترونها ی داخل بلور، در نوارهای انرژی مرتب می شوند. نوارهای انرژی نقش اساسی در بررسی خواص الکترونیکی جامدات دارند. همچنین خواص فیزیکی جامدات، و درک رفتار دینامیکی الکترونها تا حدود بسیار زیادی مستلزم دانستن شکل نوارهای انرژی آنها می باشد.

در این بخش به معرفی ساختار نواری و اهمیت محاسبه آن می پردازیم، و نیز به بعضی از روشهای تقریبی که برای تعیین ساختار نواری جامدات بکار برده می شود، اشاره می کنیم. در یک بلور الکترونها ی داخلی هر اتم به هسته خاص خود وابسته هستند و از تاثیر اتمهای مجاور توسط الکترونها ی لایه های خارجی حفاظت می شوند و در نتیجه خواص آنها در مقایسه با الکترونها ی همانندشان در اتمهای آزاد، تغییر می کند. اما الکترونها ی لایه های خارجی کمتر تحت تاثیر هسته ها قرار می گیرند. این الکترونها جایگزیده نیستند، به این معنی که در سر تا سر بلور گسترده اند و طیف انرژی آنها شامل مجموعه ای از ترازهای انرژی بسیار نزدیک به هم می باشد. مجموعه این ترازها نوارهای انرژی را تشکیل می دهد [۸-۶].

ناحیه ای از انرژی که برای آنها هیچ حالت الکترونی وجود ندارد، نوارهای انرژی را از هم جدا می کند. چنین نواحی ممنوعه ای را گاف انرژی می نامند. این نواحی از برهم کنش امواج الکترون های رسانش با مولفه های یونی بلور نتیجه می شوند [۸]. خواص الکتریکی و اپتیکی و نیز بسیاری از ویژگی های بلور به وضعیت نوارهای انرژی بستگی دارد. تعیین ویژه مقادیر انرژی درجهتهای با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن صورت می گیرد؛ یعنی نقاطی در منطقه بریلوئن که تحت تاثیر عملگرهای تقارنی، ناوردا می باشند.

## ۲-۴- اعتبار مدل تک الکترونی<sup>(۱)</sup>

در مطالعه ساختارهای بلوری با سیستمهای بس ذره ای سرو کار داریم، که مطالعه دقیق چنین سیستمهای مستلزم تعیین کلیه برهم کنشها و تعیین پتانسیل دقیق حاکم بر رفتار الکترونهاست که بسیار پیچیده و مشکل است. اما می توان با اعمال بعضی از تقریبها محاسبات را تا حد زیادی تقلیل بخشید و به نتایج مطلوبی دست پیدا کرد.

اعمال تقریب مناسب بسته به نوع ماده مورد بررسی می تواند متفاوت باشد. در این بخش به بررسی مدل تک الکترونی می پردازیم. همانطور که در معادله (۲-۸) مشخص است هامیلتونی در نظر گرفته شده برای الکترون تحت تاثیر پتانسیل تناوبی، به صورت تک الکترونی می باشد؛ این مدل برای مطالعه بسیاری از ساختارهای بلوری از جمله بعضی فلزات و نیمه رساناها

<sup>(۱)</sup> One-Electron Approximation



معتبر است. در کل، برهم کنش الکترون می تواند با هسته، الکترونهاى مغزی و الکترونهاى ظرفیت روی دهد، چندین دلیل، برای مطلوب بودن مدل تک الکترونی وجود دارد [۸ و ۷]:

۱- الکترونها تحت تاثیر دافعه کولنی واصل طرد پائولی سعی در طرد یکدیگر دارند. این عامل باعث کاهش برهمکنش مابین تک الکترون و الکترونهاى لایه ظرفیت می شود.

۲- الکترون های ظرفیت بر اساس جاذبه کولنی تلاش می کنند به دور یونهاى مغزی اجتماع کنند که این عامل ایجاد همپوشانی می کند و تاثیر برهمکنش کولنی روی تک الکترون را کاهش می دهد.

۳- الکترونهاىی که از کنار یونهاى مغزی می گذرند شتاب می گیرند و به همین علت زمان کمی را در کنار یون مغزی سپری می کنند که به طور موثری از برهمکنش کولنی کاسته می شود.

تقریب الکترون مستقل و حذف برهمکنش الکترون-فونون، تقریبهای هستند که می تواند در این مدل موثر باشد. البته اعمال تقریب مناسب بسته به نوع حامد بلوری می تواند متفاوت باشد.

## ۲-۵- روشهای تقریبی محاسبه ساختار نواری

### ۲-۵-۱- Orthogonalized Plane Wave Method

Orthogonalized Plane Wave یا روش OPW به کمک تقریب الکترون تقریباً آزاد به حل مسأله ساختار نواری می پردازد. نزدیک مغزی اتم انتظار داریم توابع موج بلوخ بطور اساسی با امواج تخت متفاوت باشند، و در خود ناحیه مغزی توابع موج دارای ساختار گره ای هستند. در مدل الکترون تقریباً آزاد داریم، 
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}]$$
؛ در روش OPW نیاز داریم تعداد زیادی جمله، از سری فوق با بردارهای موج بزرگ را برای توصیف

رفتار موج در نزدیکی یون مغزی بکار ببندیم. در واقع در این روش سعی بر آن است که از تابع موج مناسبی استفاده شود، که در فواصل بین اتمها رفتار موج تخت گونه و در نزدیکی یونها ی مغزی رفتاری شدیداً نوسانی داشته باشد. این رفتار متفاوت، از شرط عمود بودن توابع موج در ناحیه مغزی ناشی می شود [۷].

### ۲-۵-۲- روش شبه پتانسیل<sup>(۱)</sup>

تکنیک دیگری که در جهت بهبود بخشیدن به مدل الکترون آزاد بکار می رود، روش شبه پتانسیل است. همانطور که اشاره شد شکل تابع موج الکترونها در ناحیه مغزی های اتمی به علت دارا بودن یک ساختار گره ای، پیچیده است. انرژی پتانسیل کولنی یک الکترون رسانش در ناحیه بیرون نسبتاً ضعیف است؛ این انرژی همان انرژی پتانسیل کولنی ناشی از بار مثبت یونها است، با این تفاوت که به علت پوشش الکترواستاتیکی الکترونها دیگر کاهش یافته است. در ناحیه بیرونی، توابع موج نامحدودی به شکل امواج تخت اند که شکل آنها نه در اثر پتانسیل قوی با تغییرات سریع نزدیک هسته پیچیده می شود و نه به علت شرط متعامد بودن توابع موج الکترونها ی مغزی. در واقع گره های موجود در تابع موج در ناحیه مغزی از متعامد بودن ناشی می شوند.

بجای پتانسیل واقعی در ناحیه مغزی می توان از پتانسیل موثری استفاده کرد که در ناحیه خارج از مغزی همان توابع موج را بدهد که پتانسیل واقعی ارائه می کند. به این پتانسیل، شبه پتانسیل گفته می شود [۸].

### ۲-۵-۳- روشهای سلولار<sup>(۲)</sup>

بعضی از روشهای تقریبی، تحت عنوان روشهای سلولار، برای محاسبه نوارهای انرژی به کار برده می شوند که ایده اساسی آنها بر اساس توابع موج بلوخ و حل معادله شرودینگر برای تابع موج درون سلول واحد بسیط در شبکه مستقیم است. پتانسیل اعمال شده در این روشها پتانسیل مافین تین می باشد، یک پتانسیل جاذبه، درون کره هایی به شعاع دلخواه که معمولاً کمتر از نصف فاصله نزدیکترین همسایه می باشد و در بیرون از کره، مقدار ثابتی دارد و معمولاً به عنوان صفر پتانسیل انتخاب می شود. از جمله این روشها، دو روش APW, KKR می باشند که به علت دقت زیاد و همگرایی سریع مورد توجه قرار گرفته اند [۸].

<sup>(۱)</sup> Pseudopotential Method

<sup>(۲)</sup> Cellular Methods

## فصل سوم:

### روش تابع گرین

### در تعیین ساختار نواری (KKR)

---

۱-۳ آشنایی با روش تابع گرین

۲-۳ تشکیل تابع گرین و بسط آن در شبکه بلوری

۳-۳ بدست آوردن معادله مشخصه برای ساختارهای تک اتمی (یک اتم در هر سلول واحد)

۴-۳ روش اوالد در محاسبه ثابتهای ساختار

۵-۳ ویژگیهای تقارنی در محاسبه ثابتهای ساختار

۶-۳ معادله مشخصه برای ساختارهایی با بیش از یک اتم در هر سلول واحد

### ۳-۱- آشنایی با روش تابع گرین

تعیین ساختار نواری در زمینه های تنوری و تجربی فیزیک حالت جامد از جمله تعیین سطوح فرمی در فلزات، درک خواص الکتریکی و اپتیکی در نیمه رساناها و فهم خواص عمومی شبه فلزها از اهمیت حیاتی برخوردار است [۸-۱۶].

مبحثی که در این فصل به آن می پردازیم پایه های ریاضی روش تابع گرین است که به KKR نیز مرسوم است. این روش توسط کوهن<sup>(۱)</sup> و روستاکر<sup>(۲)</sup> در ۱۹۵۳ مطرح شد هر چند پیش از آن کورینگا<sup>(۳)</sup> در سال ۱۹۴۷ پایه های اساسی این روش را بر اساس تنوری پراکندگی پی در پی بنا<sup>(۴)</sup> کرد. محاسبه ساختار نواری در شبکه تناوبی به روش تابع گرین، روش بسیار سودمندی است که با دقت بسیار بالا و با در نظر گرفتن ملاحظات تقارنی به محاسبه ساختار نواری می پردازد. عمده ترین کار در این روش محاسبه ثابتهای ساختاری است که می توان در محاسبه آنها از روش کامل اوالد بهره برد. همگرایی در این روش، بسیار سریع است، از اینرو تخمین درستی را در محاسبه ویژه مقادیر انرژی بدست می دهد حتی برای راستاهایی با تقارن پایین [۹]. همین عامل سبب تمایز این روش از سایر روشها شده است. در این روش معادله شرودینگر، با کرنل انتگرالی تابع گرین به یک معادله انتگرالی تبدیل می شود و با بسط تابع گرین در حضور پتانسیل مافین تین درون سلول واحد معادله مشخصه بدست می آید. حل معادله مشخصه ویژه مقادیر انرژی را برای بردارهای مجاز در منطقه اول بریلوئن مشخص می کند. رسم این ویژه مقادیر بر حسب بردارهای موج مجاز الکترون در راستاهای تقارنی، ساختار نواری را مشخص می کند.

در تعیین معادله مشخصه، معادله شعاعی شرودینگر به روش عددی و با تقریب پتانسیل کره های مافین تین حل می شود و سپس مشتقات لگاریتمی برای مدارهای  $d, p, s$  بدست می آیند. در ادامه، ثابتهای ساختاری محاسبه می شوند که شامل اطلاعاتی مبتنی بر هندسه بلور می باشند و نیز مستقل از شکل پتانسیل هستند و بر حسب  $k$  و  $E$  بدست می آیند.

(<sup>۱</sup>) Kohn

(<sup>۲</sup>) Rostoker

(<sup>۳</sup>) Korringa

(<sup>۴</sup>) Multiple Scattering Theory

### ۳-۲- تشکیل تابع گرین وبسط آن در شبکه بلوری

با مفهوم تابع گرین در فصل اول آشنا شدیم. معادله شرودینگر را به صورت زیر در نظر می گیریم .

$$\left[ -\nabla^2 + V(\vec{r}) - E \right] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (1-3)$$

تابع گرین معادله بالا را به صورت زیر معرفی می کنیم [۹]:

$$\left[ -\nabla^2 - E \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2-3)$$

که در آن پتانسیل، دارای تناوب شبکه می باشد؛ یعنی ،

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (3-3)$$

شکل تابع موج الکترون، بنا بر قضیه بلوخ به صورت تابع بلوخ می باشد:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (4-3)$$

با تعیین تابع گرین  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  می توان  $\psi(\vec{r})$  را به صورت زیر بدست آورد [۱]:

$$\psi(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (5-3)$$

برای تشکیل تابع گرین باید شرایط مرزی را در محاسبه  $\psi(\vec{r})$  وارد تابع گرین کنیم . بدین منظور از شرایط مرزی زیر بهره می بریم [۹]:

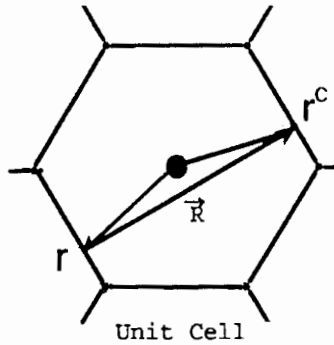
$$\psi(\vec{r}') = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (6-3)$$

$$\frac{\partial \psi(\vec{r}')}{\partial n'} = -\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial n}$$

بنابراین شرایط بالا ایجاب می کند که،

$$G(\vec{r}^c, \vec{r}') = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) G(\vec{r}, \vec{r}') \quad (7-3)$$

$$\frac{\partial G(\vec{r}^c, \vec{r}')}{\partial \vec{n}'} = -\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial \vec{n}}$$



شکل ۱-۳ سلول واحد و مرزهای منطقه بریلوئن (دوبعد)

در رابطه بالا،

$$\vec{r}^c = \vec{r} + \vec{R} \quad (8-3)$$

می باشد بنابراین می توان نوشت [۹]:

$$G(\vec{r} + \vec{R}, \vec{r}') = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) G(\vec{r}, \vec{r}') \quad (9-3)$$

رابطه بالا تبعیت تابع گرین از شکل تابع بلوخ را نشان می دهد.

بر طبق رابطه (۴-۱) توابع گرین را می توان از بسط ویژه توابع عملگر دیفرانسیلی مربوطه بدست آورد. با توجه به رابطه (۲-۳) می توان ویژه توابع  $\varphi_{nk}$  را برای عملگر،

$$\nabla^2 + E \quad (10-3)$$

و با توجه به رابطه،

$$(\nabla^2 + E)\varphi_{nk} = 0 \quad (11-3)$$

بدست آورد. با توجه به خاصیت تناوبی شبکه بلوری می توان نوشت:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n} &= E_{\mathbf{k}} \\ \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n} &= \varphi_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (12-3)$$

که در آن  $\vec{\mathbf{K}}_n$  ها بردارهای انتقال، در شبکه وارون می باشند. ویژه حالت ها و ویژه مقادیر مربوط به عملگر (۱۰-۳) را می توان به صورت زیر نوشت [۹ و ۴]:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \exp\left[i(\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{K}}_n) \cdot \vec{\mathbf{r}}\right] \\ E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} &= (\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{K}}_n)^2 \end{aligned} \quad (13-3)$$

که در آن  $\Omega_0$  حجم سلول واحد است. با توجه به رابطه (۴-۱) تابع گرین به صورت زیر بسط داده می شود [۱۰]:

$$\mathbf{G}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp\left[i(\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{K}}_n) \cdot \vec{\mathbf{r}}\right] \exp\left[-i(\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{K}}_n) \cdot \vec{\mathbf{r}}'\right]}{E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} - E} \quad (14-3)$$

این رابطه را می توانیم با استفاده از تبدیل فوریه، در فضای حقیقی به شکل زیر بنویسیم:

$$\mathbf{G}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') = -\frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp\left[i\chi |\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}' - \vec{\mathbf{R}}_n|\right]}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}' - \vec{\mathbf{R}}_n|} \exp(i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_n) \quad (15-3)$$

$$\chi = \begin{cases} \sqrt{E} & , E > 0 \\ i\sqrt{-E} & , E < 0 \end{cases}$$

در اینجا بردار انتقال، در شبکه مستقیم، مربوط به سلول  $\mathbf{n}$ ام است. رابطه بالا همان تابع مطلوب گرین در فضای حقیقی است و با توجه به رابطه (۱۳-۳) برای شکل این تابع در فضای وارون داریم [۹]:

$$\mathbf{G}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp\left[i(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}) \cdot (\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}')\right]}{(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}})^2 - E} \quad (16-3)$$

### ۳-۳-۳- بدست آوردن معادله مشخصه، برای ساختارهای تک

اتمی (یک اتم در هر سلول واحد)

#### ۳-۳-۱- اصل وردشی<sup>(۱)</sup> و معادله مشخصه

مسئله مقدار مرزی (۱-۳) و (۶-۳) بوسیله یک معادله انتگرالی از ضرب (۱-۳) در  $G^*(\vec{r}, \vec{r}')$  و ضرب همیوگ مختلط (۲-۳) در  $\psi(\vec{r})$  و نیز تفریق آنها از یکدیگر با انتگرالگیری روی حجم سلول واحد بدست می آید [۹]:

$$\psi(\vec{r}') = \int_{\mathcal{V}} G^*(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\mathcal{V} \quad (۱۷-۳)$$

با توجه به خاصیت هرمیتی بودن تابع گرین یعنی،

$$G(\vec{r}', \vec{r}) = G^*(\vec{r}, \vec{r}') \quad (۱۸-۳)$$

داریم:

$$\psi(\vec{r}) = \int_{\mathcal{V}} G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\mathcal{V} \quad (۱۹-۳)$$

بقیه ملاحظات، مبتنی بر این معادله است که هم ارز با اصل وردشی زیر می باشد [۹].

$$\delta\Lambda = 0 \quad (۲۰-۳)$$

بطوری که [۹-۱۱].

$$\Lambda \equiv \int_{\mathcal{V}} \psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\mathcal{V} - \int_{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}'} \psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\mathcal{V} d\mathcal{V}' \quad (۲۱-۳)$$

باید توجه کرد که  $\delta\Lambda$  به ازای وردشهای دلخواه  $\psi$  صفر می شود، حتی اگر در حالت کلی شرط مرزی (۶-۳) نیز برقرار نباشد که به ما آزادی بیشتری را در انتخاب تابع آزمون می دهد. چنانکه  $\psi$  مبتنی بر  $\mathbf{k}$  و  $\mathbf{E}$  جواب معادله انتگرالی (۱۹-۳) باشد به طور واضح خواهیم داشت:

$$\Lambda(\psi, \mathbf{k}, \mathbf{E}) = 0 \quad (۲۲-۳)$$

اگر  $\psi$ ، به عنوان تابع آزمون انتخاب شود داریم:

<sup>(۱)</sup> Variational Principle



$$\psi_t = \psi + \varepsilon\eta \quad (23-3)$$

که  $\varepsilon$  پارامتر بسیار کوچکی است و  $\eta$  تابعی از متغیرهای  $\psi$  است؛ از (۲۰-۳) بدست می آید،

$$\Lambda(\psi_t, \mathbf{k}, \mathbf{E}) = O(\varepsilon^2) \quad (24-3)$$

چنانکه برای  $\mathbf{k}$  داده شده،  $\mathbf{E}_t$  از معادله،

$$\Lambda(\psi_t, \mathbf{k}, \mathbf{E}_t) = 0 \quad (25-3)$$

تعیین شود از آنجا نتیجه می شود که :

$$\mathbf{E}_t - \mathbf{E} = O(\varepsilon^2) \quad (26-3)$$

یعنی خطای انرژی از مرتبه دوم است؛ که قابل قیاس با خطای تابع موج می باشد [۹] و بطور مشابه با داشتن انرژی، بردار موج آزمون، از رابطه زیر محاسبه می شود :

$$\Lambda(\psi_t, \mathbf{k}_t, \mathbf{E}) = 0 \quad (27-3)$$

و در نتیجه:

$$\mathbf{k}_t - \mathbf{k} = O(\varepsilon^2) \quad (28-3)$$

با توجه به اصل وردشی که منجر به اصل وردشی رایلی- ریتز می شود تابع موج را می توان به صورت زیر انتخاب کرد [۱] :

$$\psi = \sum_{i=0}^n C_i \varphi_i \quad (29-3)$$

$$C_i = a_i + ib_i$$

و در معادله (۲۱-۳) جایگذاری می کنیم؛ در ادامه با تعریف رابطه زیر،

$$\Lambda_{i;j} \equiv \int_{\mathbf{v}} \varphi_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{V}(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) d\mathbf{v} - \int_{\mathbf{v}} \int_{\mathbf{v}'} \varphi_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{V}(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{G}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') \mathbf{V}(\vec{\mathbf{r}}') \varphi_j(\vec{\mathbf{r}}') d\mathbf{v} d\mathbf{v}' \quad (30-3)$$

که در آن  $\Lambda_{i;j}$  هرمیتی است خواهیم داشت :

$$\Lambda = \sum_{i,j=0}^n C_i^* \Lambda_{i,j} C_j \quad (31-3)$$

با اعمال شرطِ رایلی ریتز.

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial a_i} = \frac{\partial \Lambda}{\partial b_i} = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (32-3)$$

دستگاه معادلات خطی زیر نتیجه می شود:

$$\sum_{j=0}^n \Lambda_{i,j} C_j = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (33-3)$$

و تنها در صورتی دارای پاسخ است که،

$$\text{Det}(\Lambda_{i,j}) = 0 \quad (34-3)$$

از اینرو برای توابع داده شده  $\Lambda_{i,j}, \varphi_i$  ها، تابعی از انرژی و بردار موج هستند. تا کنون به شکل کلی به حل مساله پرداختیم. با اعمال یک محدودیت در شکل پتانسیل  $V(r)$  تا حد زیادی می توان ساده سازی کرد:

$$\begin{cases} V(r) = (\text{تقارن کروی}) & r < r_i \\ V_0 = 0 & , r \geq r_i \end{cases} \quad (35-3)$$

که در آن  $r_i$  شعاع کره محیطی می باشد.

با این انتخاب جوابهای تابع موج الکترون را بر حسب هماهنگهای کروی به صورت زیر بسط می دهیم:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (36-3)$$

در این بسط  $R_l(r)$  جوابهای معادله شعاعی شرودینگر زیرمی باشند.

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r) = 0 \quad (37-3)$$

و شرایط مرزی روی جوابهای معادله شعاعی بالا بصورت زیر است:

$$R_l(0) = \text{finite}$$

$$R_l(r_i) = 0$$

مقدار محدود به قسمت شعاعی تابع موج در مرکز، (شعاع صفر)، به کمک رابطه زیر بدست می آید [۱۳ و ۱۲ و ۹].

$$|\psi(0)|^2 = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left\langle \frac{dV(r)}{dr} \right\rangle \quad (38-3)$$

همانگهای کروی به صورت زیر تعریف می شوند [۱]:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \times \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (39-3)$$

که بر روی کره ای به شعاع واحد نرمالیزه هستند.

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta = 1 \quad (40-3)$$

بنابراین به طور طبیعی، تابع آزمونی به شکل سری زیر انتخاب می کنیم:

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (41-3)$$

به گونه ای که در معادله شرودینگر صدق کند. برای برطرف کردن تکینگی تابع گرین باید فرایند حدگیری در محاسبه  $\Lambda$  بکارگرفته شود [۱۴ و ۹]:

$$\Lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Lambda_\epsilon \quad (42-3)$$

بگونه ای که در آن،

$$\Lambda_\epsilon = \int_{r < r_1 - 2\epsilon} d\mathbf{v} \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{V}(\mathbf{r}) \times [\psi(\mathbf{r}) - \int_{r' < r_1 - \epsilon} d\mathbf{v}' \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{V}(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')] \quad (43-3)$$

با تابع آزمون (۴۱-۳) انتگرال در (۴۳-۳) به انتگرال سطحی تبدیل می شود و در نتیجه خواهیم داشت [۱۰ و ۹]:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) - \int_{r' < r_1 - \epsilon} d\mathbf{v}' \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{V}(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') &= \\ \psi(\mathbf{r}) - \int_{r' < r_1 - \epsilon} d\mathbf{v}' \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\nabla'^2 + E) \psi(\mathbf{r}') &= \quad (44-3) \\ - \int_{r' = r_1 - \epsilon} ds' \left[ \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial \psi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} - \psi(\mathbf{r}') \frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right] \end{aligned}$$

با جانشین کردن در (۴۳-۳) و توجه به اینکه برای  $\mathbf{r}' < \mathbf{r}$  داریم:

$$\begin{aligned} \int_{r < r_1 - 2\epsilon} d\mathbf{v} \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{V}(\mathbf{r}) \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \\ = \int_{r < r_1 - 2\epsilon} d\mathbf{v} (\nabla^2 + E) \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \quad (45-3) \\ = \int_{r' = r_1 - \epsilon} ds \left[ \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \right] \end{aligned}$$

بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} \Lambda_\epsilon &= \int_{r < r_1 - 2\epsilon} ds \int_{r' < r_1 - 2\epsilon} ds' \left[ \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \\ &\times \left[ \psi(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \psi(\mathbf{r}') \right] \end{aligned} \quad (46-3)$$

برای  $\mathbf{r} < \mathbf{r}' < r_1$ ،  $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  به صورت زیر بسط داده می شود [۱۱ و ۱۲]:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{l,m} \sum_{l',m'} [A_{lm;l'm'} \mathbf{j}_l(\mathbf{kr}) \mathbf{j}_{l'}(\mathbf{kr}') \\ &+ \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \mathbf{j}_l(\mathbf{kr}) \mathbf{n}_l(\mathbf{kr}')] \\ &\times \mathbf{Y}_{lm}(\theta, \phi) \mathbf{Y}_{l'm'}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (47-3)$$

بطوری که،

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_l(\mathbf{x}) &= \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{J}_{l+\frac{1}{2}}(\mathbf{x}), \\ \mathbf{n}_l(\mathbf{x}) &= (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{J}_{-l-\frac{1}{2}}(\mathbf{x}); \end{aligned} \quad (48-3)$$

که  $\mathbf{n}_1, \mathbf{j}_1$  به ترتیب توابع بسل ونویمن کروی<sup>(۱)</sup> می باشند و با توابع بسل معمولی  $J_l$ ، به صورت بالا رابطه دارند  $|\mathbf{r}'| = (\theta, \phi), (\theta', \phi')$  زوایای قطبی مربوط به دستگاههای مختصات ثابت شده  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  است.  $\mathbf{A}_{lm;l'm'}$  توابعی از انرژی و بردار موج هستند و مشخصه ای برای شبکه مورد نظر می باشند و آنها را **تابتهای ساختار** می نامیم. وقتی که (۳-۴۷) و (۳-۴۱) را در معادله (۳-۴۶) جایگذاری و حد  $\epsilon \rightarrow 0$  را در نظر بگیریم عناصر ماتریس  $\Lambda$  بدست می آیند  $|\mathbf{A}| = 9, 11, 14$ :

$$\Lambda_{lm;l'm'} = (\mathbf{L}_1 \mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_1) [(\mathbf{A}_{lm;l'm'} \mathbf{j}_1' + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \mathbf{n}_1') - (\mathbf{A}_{lm;l'm'} \mathbf{j}_1' + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \mathbf{n}_1') \mathbf{L}_1] \quad (۳-۴۹)$$

که در آن،

$$\mathbf{j}_1' \equiv \frac{d\mathbf{j}_1(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \Big|_{r_1} \quad \mathbf{L}_1 \equiv \frac{d\mathbf{R}_1(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \Big|_{r_1} \quad (۳-۵۰)$$

در مشتق گیری (۳-۴۹) ما  $\mathbf{R}_1(\mathbf{r})$  نرمالیزه، یعنی  $\mathbf{R}_1(\mathbf{r}_1) = 1$  را در نظر می گیریم [۹]. قبل از آنکه دترمینان (۳-۴۹) را برابر صفر قرار دهیم هر ردیف آن را بر  $(\mathbf{L}_1 \mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_1')$  و هر ستون آن را بر  $(\mathbf{L}_1 \mathbf{j}_1' - \mathbf{j}_1')$  تقسیم می کنیم. آنگاه معادله مشخصه زیر حاصل می شود:

$$\text{Det} \left| \mathbf{A}_{lm;l'm'} + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{\mathbf{n}_1' - \mathbf{n}_1 \mathbf{L}_1}{\mathbf{j}_1' - \mathbf{j}_1 \mathbf{L}_1} \right| = 0 \quad (۳-۵۱)$$

این معادله شرط لازم برای ارتباط بین انرژی و بردار موج است و به عنوان یک کاربرد عملی می تواند به صورت زیر بکار گرفته شود [۹]:

### ۱- تعیین تابتهای ساختار:

تابتهای ساختار  $\mathbf{A}_{lm;l'm'}$  که اثر هندسه شبکه در آن ظاهر می شود و به همین دلیل به آنها تابتهای ساختار گفته می شود، به صورت تابعی از  $\mathbf{k}, \mathbf{E}$  می باشند. این قسمت بخشی از عناصر دترمینان را مشخص می کند. بخش دیگر آن مشتقات لگاریتمی و توابع بسل و مشتقات آنها است.

<sup>(۱)</sup> Spherical Bessel and Neumann Functions

## ۲- مشتقات لگاریتمی :

در معادله مشخصه، جداسازی واضحی بین اثر ساختار شبکه و اثر پتانسیل صورت گرفته است. پتانسیل تنها در محاسبه مشتقات لگاریتمی و مقدار توابع تعمیم یافته بسل روی مرزهای کره مافین تین وارد می شود. با حل معادله مشخصه، تابعیت انرژی بر حسب بردار موج بدست می آید. این دترمینان دارای بعد بی نهایت می باشد و در محاسبات به یک مقدار محدود تقریب زده می شود.

## ۳- نقاط با تقارن بالا<sup>(۱)</sup> :

بوسیله این معادله، یافتن انرژی برای  $\vec{k}$  کلی که تحت عملگرهای تقارنی شبکه ناوردا هستند مناسبتر است، بگونه ای که از طریق حل معادله (۳-۵۱) و برای انرژی ثابت  $E$ ، بردارهای موج  $\vec{k}$  بدست آید یا اینکه عکس این عمل، به ازای  $\vec{k}$  های ثابت در هر راستای ویژه، مقادیر انرژی را جستجو کنیم که معادله (۳-۵۱) را اقلان کند.

## ۴- نقاط غیر تقارنی :

برای نقاط معین در فضای وارون که تحت عملگرهای تقارنی پادوردا هستند نیز می توان از روش بالا استفاده کرد، اما در حالت کلی اینگونه نیست [۹].

## ۵- ابعاد دترمینان:

بعد دترمینان مشخصه با رابطه

$$N = (I_{\max} + 1)^2 \quad (۳-۵۲)$$

مشخص می شود. معمولا  $I_{\max}$  را با توجه به دقت مناسب در همگرایی انتخاب می کنند ولی محاسبات انجام شده در این زمینه نشان می دهد که مقدار،  $I_{\max} = 1, 2, 3$  مطلوب و همگرایی مناسبی دارند [۱۳].

<sup>(۱)</sup> High Symmetry Points

### ۲-۳-۲- ثابتهای ساختار برای ساختارهای با یک اتم در هر سلول واحد ( $D_{l,m}$ )

کاربرد عملی روش تابع گرین نیاز به محاسبه دقیق و جدول بندی ثابتهای ساختار  $D_{l,m}$  دارد که از بسط تابع گرین نتیجه می شود .

در این بخش به بررسی ثابتهای ساختار می پردازیم و بستگی آنها را به خواص هندسی شبکه نشان می دهیم . برای هر ساختار بلوری خاص، محاسبه ثابتهای ساختاری و وابستگی آنها به انرژی یکبار محاسبه می شود و در محاسبه روی بلورهای متفاوت با همان ساختار بلوری مورد استفاده قرار می گیرد .

تابع گرین را می توان بر حسب هماهنگهای کروی به صورت زیر بسط داد [۹ و ۱۱] :

$$\mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \mathbf{G}_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, \mathbf{E}) Y_{l'm'}(\vec{r}') Y_{lm}(\vec{r}) \quad (53-3)$$

$$\mathbf{G}_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, \mathbf{E}) \equiv \mathbf{G}_{lm,l'm'}(|\vec{r}|, |\vec{r}'|, \mathbf{E}, \mathbf{k})$$

و با توجه به اینکه تابع گرین شامل دو بخش منظم و تکین است، تابع گرین را می توان به صورت دو بخش مجزا بسط داد ، برای تابع گرین ذره آزاد داریم :

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i\chi |\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \chi \sum_{lm} j_l(\chi r <) h_l^{(1)} Y_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\vec{r}') \quad (54-3)$$

که  $h_l^{(1)}$  توابع هانکل نوع اول می باشند :

$$h_l^{(1)}(x) = j_l(x) + in_l(x) \quad (55-3)$$

که در ضمن  $r <$  و  $r >$  به ترتیب مقادیر کوچکتر و بزرگترین  $r'$  و  $r$  هستند . تابع گرین را می توان به صورت زیر و به صورت دو بخش تکین و منظم نوشت،

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i\chi |\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \mathbf{G}_0^{\text{reg}}(\vec{r}, \vec{r}') + \mathbf{G}_0^{\text{sing}}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (56-3)$$

که در آن با توجه به رابطه (۵۵-۳) داریم :

$$\mathbf{G}_0^{\text{reg}}(\vec{r}, \vec{r}') = -i\chi \sum_{l,m} j_l(\chi r <) j_l(\chi r >) Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta', \phi') \quad (57-3)$$

$$G_0^{\text{sin}k}(\vec{r}, \vec{r}') = \chi \sum_{l,m} j_l(\chi r <) n_l(\chi r >) Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta', \phi') \quad (58-3)$$

تابع گرین بدست آمده برای بلور را نیز می توان به همان طریق به دو صورت تکین و منظم بسط داد [۱۱]:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= -\frac{1}{4\pi} \sum_n \frac{\exp[i\chi |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|]}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) = G^{\text{sin}k} + G^{\text{rec}} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i\chi |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{R}_n \neq 0} \frac{\exp[i\chi |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|]}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (59-3)$$

که در نقطه  $\vec{r} = \vec{r}'$  دارای تکینگی می باشد. با این ملاحظات، تابع گرین شبکه بلوری چنین می شود:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= \chi \sum_{l,m} j_l(kr <) n_l(kr >) Y_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}^*(\vec{r}') + \\ &\sum_{l,m} \sum_{l',m'} i^{(l-l')} A_{l,m,l',m'}(E, k) j_l(\chi r <) j_{l'}(\chi r >) Y_{l,m}(\vec{r}) Y_{l',m'}^*(\vec{r}') \end{aligned} \quad (60-3)$$

و با توجه به رابطه (53-3) خواهیم داشت:

$$G_{l,m,l',m'}(E, k) = A_{l,m,l',m'} j_l(\chi r <) j_{l'}(\chi r >) + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} j_l(\chi r <) n_l(\chi r >) \quad (61-3)$$

بدین ترتیب ضرایب  $A_{l,m,l',m'}$  را به صورت زیر بدست می آوریم:

$$A_{l,m,l',m'} = \frac{1}{j_l(\chi r <)} G_{l,m,l',m'}(k, E) \frac{1}{j_{l'}(\chi r >)} - \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l(\chi r >)}{j_l(\chi r >)} \quad (62-3)$$

و با توجه به بسط تابع موج تخت بر حسب هماهنگهای کروی، یعنی،

$$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{l,m}^*(\vec{k}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (63-3)$$

می توان نتیجه گرفت که [۱۱]:



$$G_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, E) = -\frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} i^{(l-l')} \times \sum_{\mathbf{K}_n} \frac{j_l(|\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}|) j_{l'}(|\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}|) Y_{lm}(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}})}{(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}})^2 - E} \quad (64-3)$$

بنا براین بطور واضح می توان ضرایب  $A_{lm,l'm'}$  را به صورت زیر نوشت :

$$A_{lm,l'm'} = -\frac{1}{j_l j_{l'}} \sum_n \frac{H_l(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}) H_{l'}(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}})}{E_n - E} - \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l}{j_l} \quad (65-3)$$

که در آن،

$$H_l(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} i^l j_l(|\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}| r) Y_{lm}(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}) \quad (66-3)$$

با در نظر گرفتن  $\vec{\mathbf{r}}'' = \vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'$  می توان ضرایب  $A_{lm,l'm'}$  را با تعداد کمتری از ثابتهای مستقل بیان کرد، بطوریکه خواهیم داشت :

$$G(\vec{\mathbf{r}}'') = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}_n} \frac{\exp[i(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}}) \cdot \vec{\mathbf{r}}'']}{(\vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}})^2 - E} \quad (67-3)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos \chi r''}{r''} + \sum_{L,M} i^L D_{LM} j_L(\chi r'') Y_{lm}(\vec{\mathbf{r}}'')$$

مقایسه رابطه بالا با تابع گرین رابطه (60-3) چنین نتیجه می دهد :

$$\sum_{LM} i^L D_{LM} j_L(\chi r'') Y_{lm}(\vec{\mathbf{r}}'') = \sum_{l,m,l',m'} i^{(l-l')} A_{lm,l'm'} j_l(\chi r) j_{l'}(\chi r') Y_{lm}(\vec{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (68-3)$$

و با استفاده از رابطه (63-3) اثبات می شود که [14] :

$$j_L(\chi r'') Y_{L,m'}(\vec{\mathbf{r}}'') = \frac{4\pi}{i^L} \sum_{l,m,l',m'} i^{(l-l')} j_l(\chi r) j_{l'}(\chi r') Y_{lm}(\vec{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\vec{\mathbf{r}}) C_{lm,l'm'}^{LM} \quad (69-3)$$

که در رابطه بالا ضرایب  $C_{lm,l'm'}^{LM}$  به صورت زیر تعریف می شوند [9 و 11] :

$$C_{lm,l'm'}^{LM} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{LM}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \quad (70-3)$$

با جایگذاری رابطه (۶۹-۳) در (۶۸-۳) خواهیم داشت :

$$A_{lm,l'm'} = 4\pi \sum_{LM} D_{LM} C_{lm,l'm'}^{LM} \quad (71-3)$$

بر طبق رابطه (۶۷-۳)  $D_{LM}$  را می توان به صورت زیر نوشت [۱۱] :

$$D_{LM} = -\frac{4\pi}{\Omega_0} [j_L(\chi r'')]^{-1} \sum_{\mathbf{K}_n} \frac{j_L(|\vec{K}_n + \vec{k}| r'') Y_{LM}(\vec{K}_n + \vec{k})}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} + \frac{\chi}{4\pi} \delta_{L0} \delta_{M0} \frac{\cos \chi r''}{\chi r''} \quad (72-3)$$

### ۳-۴- روش اوالد در محاسبه ثابتهای ساختار

در رابطه (۷۲-۳) جمع بی نهایت ظاهر شده به کندی در فضای وارون همگرا می شود . از اینرو روش عملی مناسب برای محاسبه این جمع روش اوالد می باشد . رابطه زیر را در نظر می گیریم [۱۱] :

$$S(\xi) = \sum_{\mathbf{K}_n} \frac{j_L(|\vec{K}_n + \vec{k}| r'') Y_{LM}(\vec{K}_n + \vec{k})}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} \exp\left[ (E - (\vec{K}_n + \vec{k})^2) / \xi \right] \quad (73-3)$$

چنانچه  $\xi \rightarrow \infty$  میل کند،  $S(\xi) - S(\infty)$  به صورت نمایی به سمت صفر میل می کند . با انتخاب  $\xi$  که ثابت دلخواهی می باشد (و هرچه بزرگتر باشد مناسبتر است) می توان از  $S(\xi)$  بجای  $S(\infty)$  استفاده کرد .

با اعمال این روش می توان ضرایب  $D_{LM}$  را به صورت مجموع سه بخش مجزا بدست آورد

[۱۱] :

$$D_{LM} = D_{LM}^{(1)} + D_{LM}^{(2)} + D_{L0}^{(3)} \delta_{L0} \quad (74-3)$$

که در آن ،

(۷۵-۳)

$$D_{LM}^{(1)} = -\left(\frac{4\pi}{\Omega_n}\right)\chi^{-1} \exp\left(\frac{E}{\xi}\right) \times \sum_{\vec{k}_n} \frac{|\vec{K}_n + \vec{k}|^l}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} \exp\left[-(\vec{K}_n + \vec{k})^2 / \xi\right] Y_{LM}(\vec{K}_n + \vec{k})$$

(۷۶-۳)

$$D_{LM}^{(2)} = \pi^2 (-2)^{l+1} i^l \chi^{-1} \sum_{\vec{R}_n \neq 0} |\vec{R}_n|^l \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) Y_{LM}(\vec{R}_n) \times \int_{\frac{1}{2}\xi}^{\infty} W^{2l} \exp\left[-W^2 R_n^2 + \frac{E}{4W^2}\right] dW$$

$$D_{00}^{(3)} = -\frac{\xi^{\frac{1}{2}}}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{E}{\xi}\right)^n}{n!(2n-1)} \quad (۷۷-۳)$$

در روابط بالا  $\vec{R}_n$  بردار انتقال شبکه مستقیم مربوط به سلول  $n$  ام می باشد که با رابطه (۳-۱) نشان داده می شود.

### ۳-۵- ویژگیهای تقارنی در محاسبه ثابتهای ساختار

برای ایجاد سهولت در محاسبات لازم برای تعیین ثابتهای ساختار استفاده از تقارنهای موجود، کمک بسیار بزرگی است. از اینرو در ادامه به ذکر تقارنهای موجود در این روش می پردازیم.

ضرایب  $C_{lm,l'm}^{LM}$  تنها به ازای  $l-|l'| \leq L \leq l+|l'|$  که در آن  $L+|l'+l|$  مقادیر زوج باشند غیر صفر می باشند و از طرف دیگر داریم،  $A_{lm;l'm'} = A_{l'm';lm}$  در رابطه (۳-۷۶) بجای  $i^l \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n)$  برای  $L$  زوج و فرد به ترتیب می توان مقادیر زیر را جایگزین کرد [۹ و ۱۱].

$$\left[ \pm \sin(\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \right], \left[ \pm \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \right] \quad (۷۸-۳)$$

در محاسبه ثابتهای ساختار به ازای انرژی های مثبت ( $E > 0$ ) ثابتهای  $D_{LM}$  حقیقی هستند، و برای انرژی های منفی ( $E < 0$ ) مقادیر  $i^l D_{LM}$  حقیقی می شوند. بنابر این عناصر دترمینان مشخصه، برای مقادیر انرژی کوچکتر از صفر به صورت مختلط خواهند بود که با یک تغییر متغیر برای توابع بسط کروی می توانیم عناصر حقیقی داشته باشیم. تغییر متغیرهای زیر را در نظر می گیریم:

$$\begin{aligned} U(\chi | \mathbf{r}) &= \mathbf{i}^{-1} \mathbf{j}_i(\chi \mathbf{r}) \\ V(\chi | \mathbf{r}) &= \mathbf{i}^{-1-1} \mathbf{n}_i(\chi \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (79-3)$$

عناصر دترمینان مشخصه با تغییر متغیرهای بالا به صورت زیر در می آیند [۱۱ و ۱۴]:

$$\Lambda_{lm,l'm'} = \mathbf{f}_{ll'}(\mathbf{q}_{ll'} \mathbf{A}_{lm,l'm'} - |\chi| \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{\mathbf{V}_l \mathbf{L}_l - \mathbf{V}_{l'}'}{\mathbf{U}_l \mathbf{L}_l - \mathbf{U}_{l'}'}) \quad (80-3)$$

$$f_{ll'} = \begin{cases} \begin{cases} \mathbf{i}^{(l+l'-1)}, \\ (l+l') \quad \text{odd} \end{cases} \\ \begin{cases} \mathbf{i}^{(l+l')}, \\ (l+l') \quad \text{even} \end{cases} \end{cases}$$

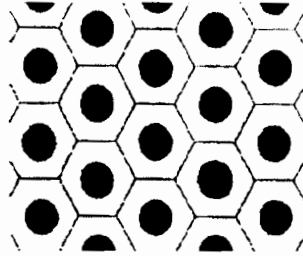
$$q_{ll'} = \begin{cases} \begin{cases} \mathbf{i}, \\ (l+l') \quad \text{odd} \end{cases} \\ \begin{cases} \mathbf{i}, \\ (l+l') \quad \text{even} \end{cases} \end{cases}$$

بنابر این برای انرژی های کوچکتر از صفر با این تغییر متغیر عناصر دترمینان به صورت حقیقی خواهند بود که کار محاسبات را ساده تر می کند .

### ۳-۶- معادله مشخصه برای ساختارهایی با بیش از یک اتم در هر سلول واحد

نتایج بدست آمده در بخشهای پیشین مربوط به ساختارهایی است که در هر سلول واحد آنها تنها یک اتم وجود دارد ، اما تاکنون بحثی در مورد ساختارهایی با چند اتم که می توانند یکسان یا متفاوت باشند انجام نداده ایم. در این بخش به بررسی این مورد می پردازیم .

فرض می کنیم که در هر سلول واحد تعداد  $d$  اتم با بردار های مکان  $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \dots, \vec{c}_d$  موجود باشد. شعاع کره مافین تین را با  $r_i$  نشان می دهیم بگونه ای که این شعاع برای اتمهای متفاوت یکسان نیست. در این حالت پتانسیل مافین تین به صورت زیر خواهد بود [۱۴]:



شکل ۱-۳- کره های مافین تین، که شعاع آنها کمتر از نصف فاصله دو اتم همسایه است.

$$V(\mathbf{r}) = V^i(|\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{c}_i|) \quad \begin{cases} |\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{c}_i| \leq r_i \\ |\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{c}_i| > r_i \end{cases} \quad (۸۱-۳)$$

$$V_0 = 0$$

با توجه به تقارن کروی در پتانسیل، همانند بخشهای پیشین تابع موج در ناحیه کره های اتمی دارای تقارن کروی می باشد و می توان آن را بر حسب هماهنگهای کروی بسط داد [۱۴]:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^{+l} i^l C_{lm}^j R_l^j(|\vec{r} - \vec{c}_j|) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{c}_j) \quad |\vec{r} - \vec{c}_j| \leq r_j \quad (۸۲-۳)$$

با استفاده از قضیه گرین، انتگرالهای حجمی به صورت انتگرالهای سطحی نوشته می شوند. بنا بر این برای شعاعهای کمتر از شعاع مافین تین می توانیم بدست آوریم که:

$$\int_{r' < r_{MT} - \delta} \psi(\vec{r}') \nabla_{r'}^2 G_{E,k}(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r' - \int_{r' < r_{MT} - \delta} G_{E,k}(\vec{r}, \vec{r}') \nabla_{r'}^2 \psi(\vec{r}') d^3 r' = 0 \quad (۸۳-۳)$$

که پارامتر  $\delta$  برای رفع تکینگی تابع گرین در  $\vec{r} = \vec{r}'$  وارد شده است. بنا بر قضیه گرین رابطه (۸۳-۳) به شکل زیر تبدیل می شود:

$$\int_{s'} \psi(\vec{r}') \frac{\partial G_{E,k}(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial r'} ds' - \int_{s'} \frac{\partial \psi(\vec{r}')}{\partial r'} G_{E,k}(\vec{r}, \vec{r}') ds' = 0 \quad (۸۴-۳)$$

حال در حالت عمومی مورد بحث که  $m$  کره اتمی داریم رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود [۱۴]:

(۸۵-۳)

$$\left\{ \int_{s_1(r_1-2\delta)} \mathbf{ds}_1 + \int_{s_2(r_2-2\delta)} \mathbf{ds}_2 + \dots + \int_{s_d(r_d-2\delta)} \mathbf{ds}_d \right\} \times \left[ \int_{s_1(r_1-\delta)} \mathbf{ds}'_1 + \int_{s_2(r_2-\delta)} \mathbf{ds}'_2 + \dots + \int_{s_d(r_d-\delta)} \mathbf{ds}'_d \left[ \psi(\mathbf{r}') \frac{\partial \mathbf{G}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}')}{\partial \mathbf{r}'} - \frac{\partial \psi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \mathbf{G}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') \right] \right] = 0$$

در این رابطه،  $s_i(r_i - \delta)$  سطحی کروی با شعاع  $r_i - \delta$  را حول اتم  $j$  ام نشان می دهد. رابطه بالا شامل دو سری جمله متفاوت می باشد. سری اول جملاتی شامل ضرب انتگرال های سطحی حول یک اتم واحد و سری دوم جملاتی شامل ضرب روی اتمهای متفاوت می باشد. بسط تابع گرین بر حسب هماهنگهای کروی برای  $\vec{\mathbf{r}} < \vec{\mathbf{r}}_j < \vec{\mathbf{r}}$  به صورت زیر می باشد [۱۴]:

(۸۶-۳)

$$\mathbf{G}^{(j)}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') = \sum_{lm} \sum_{l'm'} [i^{(l-l')} \mathbf{A}_{lm,l'm'}^{(j,j)} \mathbf{j}_l(\chi r) \mathbf{j}_{l'}(\chi r') + \delta_{ll'} \delta_{mm'} \mathbf{j}_l(\chi r) \mathbf{n}_l(\chi r')] \mathbf{Y}_{lm}(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{Y}_{l'm'}(\vec{\mathbf{r}}')$$

بسط تابع گرین برای کره های اتمی متفاوت که با یکدیگر سپوشانی ندارند، به علت قرار گرفتن  $\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}'$  در کره های اتمی متفاوت به صورت زیر می باشد:

(۸۷-۳)

$$\mathbf{G}^{(j,j')}(\vec{\mathbf{r}}^j, \vec{\mathbf{r}}^{j'}) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} i^{(l-l')} \mathbf{A}_{lm,l'm'}^{(j,j')} \mathbf{j}_l(\chi r^j) \mathbf{j}_{l'}(\chi r^{j'}) \times \mathbf{Y}_{lm}(\vec{\mathbf{r}}^j) \mathbf{Y}_{l'm'}(\vec{\mathbf{r}}^{j'})$$

که در آن  $\vec{\mathbf{r}}^j$  بردار مکان قرار گرفته بر روی اتم  $j$  ام می باشد:

$$\vec{\mathbf{r}}^j = \vec{\mathbf{r}} - \mathbf{c}_j \quad (88-3)$$

با ترکیب دو رابطه بالا بسط تابع گرین بدست می آید. با قرار دادن بسط تابع گرین به همراه بسط تابع موج در رابطه (۸۵-۳) و محاسبه انتگرالهای سطحی و  $\delta \rightarrow 0$  برای بدست آوردن جواب، دترمینان ضرایب باید صفر شود [۱۳ و ۱۴]:

$$\det | \mathbf{A}_{lm,l'm'}^{(j,j')} + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{jj'} \left[ \frac{\mathbf{n}'_{l'} - \mathbf{n}_l \mathbf{L}_l^{(j)}}{\mathbf{j}'_l - \mathbf{j}_l \mathbf{L}_l^{(j)}} \right] | = 0 \quad (89-3)$$

که مقدار توابع در شعاع  $\vec{r} = \vec{r}'$  محاسبه می شوند. در معادله بالا ضرایب  $\mathbf{A}_{lm,l'm'}^{(j,j')}$  از رابطه زیر تعیین می شوند:

$$\mathbf{A}_{lm,l'm'}^{(j,j')} = 4\pi \sum_{L,M} \mathbf{D}_{LM}^{(j,j')} \mathbf{C}_{lm,l'm'}^{LM} \quad (90-3)$$

ضرایب  $\mathbf{A}_{lm,l'm'}^{(j,j')}$  به ازای  $\mathbf{j} = \mathbf{j}'$ ، ثابتهای ساختاری روی قطر مربوط به ماتریس معادله مشخصه می باشند، و دقیقاً مانند ثابتهای ساختاری مربوط به شبکه های ساده هستند. اما به ازای  $\mathbf{j} \neq \mathbf{j}'$ ، ثابتهای ساختاری خارج قطر هستند و با ثابتهای ساختاری شبکه ساده تفاوت دارند. ضرایب  $\mathbf{D}_{LM}^{(j,j')}$  به صورت زیر محاسبه می شوند [15-13]:

$$(91-3)$$

$$\mathbf{D}_{LM}^{(j,j')} = \frac{-4\pi}{\Omega_0} \frac{1}{j_L(\chi \mathbf{R}_{jj'})} \sum_{\mathbf{K}_n} \frac{\exp \left[ i \left( \vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}} \right) \cdot \left( \vec{\mathbf{c}}_j - \vec{\mathbf{c}}_{j'} \right) \right]}{\left( \vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}} \right)^2 + E} \times j_L \left( \left| \vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}} \right| \mathbf{R}_{jj'} \right) Y_{LM} \left( \vec{\mathbf{K}}_n + \vec{\mathbf{k}} \right)$$

که در این حالت ضریب فاز  $\exp \left( i \mathbf{k} \cdot \left( \vec{\mathbf{c}}_j - \vec{\mathbf{c}}_{j'} \right) \right)$  در جملات ظاهر شده است. بنابراین این طبق روش اوالد خواهیم داشت:

$$\mathbf{D}_{LM}^{(j,j')} = \mathbf{D}_{LM}^{(1)(j,j')} + \mathbf{D}_{LM}^{(2)(j,j')} + \delta_{L0} \delta_{jj'} \mathbf{D}_{LM}^{(3)} \quad (92-3)$$

$$\mathbf{D}_{LM}^{(1)(j,j')} = \mathbf{D}_{LM}^{(1)} \exp \left( i \mathbf{k} \cdot \left( \vec{\mathbf{c}}_j - \vec{\mathbf{c}}_{j'} \right) \right) \quad (93-3)$$

$$\mathbf{D}_{LM}^{(2)(j,j')} = \mathbf{D}_{LM}^{(2)} \left( \vec{\mathbf{R}}_n \rightarrow \vec{\mathbf{R}}_n^{(j,j')} \right) \exp \left( i \mathbf{k} \cdot \left( \vec{\mathbf{c}}_j - \vec{\mathbf{c}}_{j'} \right) \right) \quad (94-3)$$

که در روابط بالا ضرایب  $D_{LM}^{(2)}, D_{LM}^{(1)}$  مطابق با روابط (۷۵-۳) و (۷۶-۳) و جمله  $D_{LM}^{(2)} \left( \vec{R}_n - \vec{R}_n^{(j,j')} \right)$  مطابق با رابطه (۷۷-۳) است، با این تفاوت که به جای  $\vec{R}_n$  داریم  $\vec{R}_n^{(j,j')} = \vec{R}_n - \left( \vec{c}_j - \vec{c}_{j'} \right)$ .

بعد دترمینان مشخصه برای ساختارهای با یک اتم در هر سلول واحد به صورت  $N \times N$  می باشد، که  $N$  با رابطه (۵۲-۳) مشخص می شود. برای ساختارهای پیچیده با  $d$  اتم در هر سلول واحد، بعد دترمینان با رابطه  $dN \times dN$  مشخص می گردد [۹-۱۵].



## فصل چہارم:

# محاسبہ پتانسیلِ مافین تین

---

۱-۴ انتخابِ پتانسیل

۲-۴ تعیین پتانسیلِ مافین تین

## ۴-۱- انتخاب پتانسیل

در روش تابع کرین، پتانسیلی که برای حل معادله شرودینگر تک الکترونی در نظر گرفته می شود، پتانسیل مافین تین است. این پتانسیل، در مرکز کره های اتمی مافین تین که با یکدیگر همپوشانی ندارند، دارای تقارن کروی و در خارج آن مقداری ثابت است و معمولاً به عنوان صفر پتانسیل در نظر گرفته می شود.

در این بخش به ویژگیهای پتانسیل مافین تین و مقایسه آن با پتانسیل بلوری می پردازیم. از آنجا که یونهای شبکه بلوری کامل، به صورت آرایه تناوبی منظم قرار گرفته اند، پتانسیل می بایست تحت انتقال شبکه، ناوردا باشد. یعنی:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (1-4)$$

که  $\vec{R}$  بردار انتقال شبکه است، و میدان تناوب پتانسیل بلوری از مرتبه  $10^{-8}$  سانتی متر است [۶].

مسئله الکترونها در جامدات، مسأله بس ذره ای است و حل آن کاملاً جامد فقط اثر پتانسیل تک الکترونی را شامل نمی شود بلکه جملات دیگری همچون برهمکنش الکترونها با یکدیگر، برهمکنش الکترونها با یونهای مغزی و نیز اثر جفت شدگی الکترون-الکترون را شامل می شود. در تقریب الکترون مستقل<sup>(۱)</sup> برهمکنشها توسط یک پتانسیل موثر  $U(\mathbf{r})$  بیان می شود.

### ۴-۱-۱- تعیین پتانسیل به روش خودسازگار<sup>(۲)</sup>

در یک روش نسبتاً ساده تر که اغلب، و در بیشتر موارد از آن استفاده می شود با یک حدس معقول و مناسب پتانسیل  $U_0(\mathbf{r})$  مربوط به معادله (۲-۸) انتخاب می شود و توابع موج، برای حالت‌های اشغال شده، مورد محاسبه قرار می گیرد. سپس پتانسیل  $U_1(\mathbf{r})$  برای این توابع موج حساب می شود. چنانچه پتانسیل  $U_1(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r})$  باشد پتانسیل حدس زده شده همان پتانسیل مورد نظر می باشد، یا خیلی نزدیک به آن پتانسیل مطلوب است و گرنه روش قبل با انتخاب پتانسیل  $U_1(\mathbf{r})$  دوباره تکرار می شود تا پتانسیل مناسب بدست آید. روش بالا به

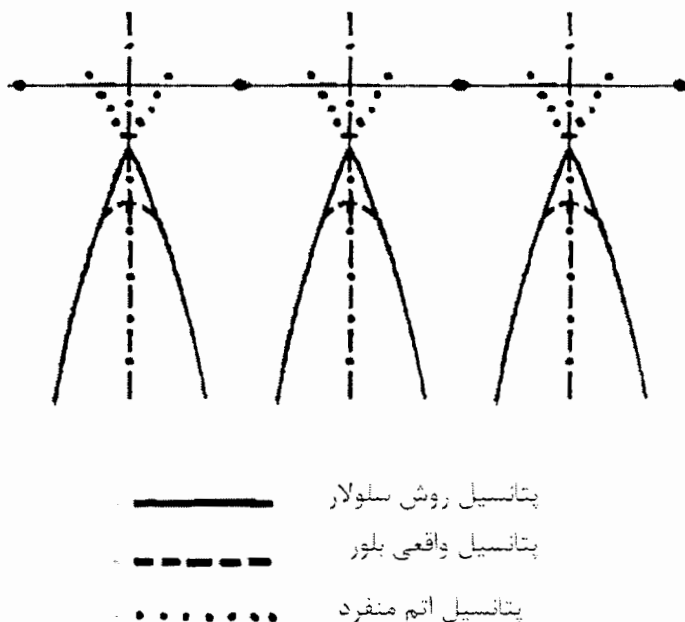
<sup>(۱)</sup> Independent Electron Approximation

<sup>(۲)</sup> Self-Consistent Method

علت سهولت در بیشتر موارد بکار می رود و نتایج حاصل از آن با آنچه که از روشهای دیگر بدست می آید تفاوت چندانی ندارد از اینرو روش مقبول و مطمئنی است .

#### ۴-۱-۲- پتانسیل واقعی در بلور

پتانسیل واقعی در بلور نزدیک مرکز سلول واحد دارای تقارن کروی است و نزدیک مرزهای سلول، پتانسیل از شکل کروی خود منحرف می شود . در روش سلولار پتانسیل بوسیله یک تقارن کروی در همه جای سلول تقریب گرفته می شود [۱۶و۱۵].  
در روش سلولار اثر پتانسیل همسایه ها ، روی سلول واحد در نظر گرفته نمی شود و به خاطر سهولت در محاسبات تنها اثر همان یون واقع در سلول واحد در نظر گرفته می شود . اما در عمل با مشکلات اساسی مواجه می شود. ارضاء شرایط مرزی روی سطح سلول ویگنر سایتز و ناپیوستگی مشتق پتانسیل در مرزهای سلول واحد مشکلات این روش هستند. شکل زیر پتانسیل تک یون و پتانسیل واقعی شبکه، در مقایسه با پتانسیل سلولار را نشان می دهد [۶].



شکل ۴-۱- مقایسه بین پتانسیل تک یون و پتانسیل واقعی با پتانسیل سلولار در سلولهای واحد. --- مرز سلولهای واحد را نشان می دهد.

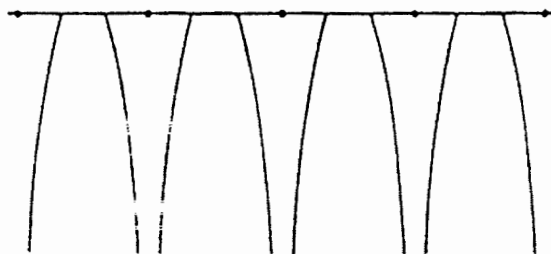
پتانسیل مافین تین برای رفع این دو مشکل بکار گرفته می شود . که برای یک تک یون درون کره ای به شعاع  $r_0$  حول هر نقطه شبکه ، پتانسیل دارای تقارن کروی و در بیرون از این کره پتانسیل صفر در نظر گرفته می شود . شعاع  $r_0$  به گونه ای انتخاب می شود که کره های اتمی با یکدیگر همپوشانی نداشته باشند .

پتانسیل مافین تین مشکلات را تا حدود زیادی کاهش می دهد و در منطقه بین دو سلول ، پتانسیل صفر، اتصال دهنده شرایط مرزی روی سطوح چند وجهی می باشد. بطور کلی پتانسیل مافین تین را به شکل زیر نمایش می دهیم :

$$U(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \quad (2-4)$$

$$V(r_0) = 0 \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \geq r_0$$

بطوریکه  $r_0$  کمتر از نصف فاصله نزدیکترین همسایه باشد .



شکل ۴-۲- پتانسیل مافین تین

پتانسیل در هر نقطه از بلور از رابطه زیر بدست می آید :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (3-4)$$

## ۴-۲- تعیین پتانسیل مافین تین

با توجه به ویژگی های پتانسیل مافین تین، در این بخش به تعیین آن می پردازیم. علاوه بر روش خودسازگار روشی که می توان در تعیین شکل پتانسیل مافین تین اعمال کرد

تعیین پتانسیل کولنی و پتانسیل تبادلی<sup>(۱)</sup> و اعمال اثرات ناشی از همسایه ها بر روی شکل کروی پتانسیل ما فین تین می باشد که مجموعاً پتانسیل موثر را بدست می دهد. در تعیین اثرات ناشی از همسایه ها می توان از روش ضرایب lowdin [۱۷] بهره برد که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد.

شکل کلی پتانسیلی اتمی که می بایست تعیین شود به صورت زیر است :

$$V_p(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \quad (۴-۴)$$

که  $V_c(\vec{r})$  پتانسیل کولنی و  $V_x(\vec{r})$  پتانسیل تبادلی می باشد.

#### ۴-۲-۱- پتانسیل کولنی

پتانسیل کولنی را می توان به صورت مجموع پتانسیل یونی و الکترونی در نظر گرفت یعنی،

$$V_c(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} - u(\mathbf{r}) \quad (۵-۴)$$

که جمله اول ناشی از پتانسیل یون مغزی با بار  $Z$  و جمله  $u(\mathbf{r})$  سهم الکترونی پتانسیل است . که از حل معادله پواسون<sup>(۲)</sup> بدست می آید :

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (۶-۴)$$

یا

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}) = \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du}{dr} = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (۷-۴)$$

که در آن  $\rho(\mathbf{r})$  چگالی بار الکترونی مربوط به هر اتم می باشد و آن را می توان به صورت :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (-e = 1) \quad (۸-۴)$$

<sup>(۱)</sup> Exchange Potential

<sup>(۲)</sup> Poisson Equation

نوشت یعنی مجموع سهم هر الکترون، در هر تراز اشغال شده که با اعداد کوانتومی  $(n, l, m)$  نشان داده می شود و در بالا همه آنها را با اندیس  $i$  نشان داده ایم. با توجه به تقارن کروی، توابع موج را می توان بر حسب هماهنگیهای کروی بسط داد، یعنی :

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(\mathbf{r})Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (9-4)$$

که در یک مدار با زیر لایه های پر (تعداد  $2l+1$  الکترون) و با توجه به تقارن کروی می توان برای چگالی الکترونی رابطه زیر را بدست آورد :

$$\sum_m |R_{nl}Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} |R_{nl}|^2 \quad (10-4)$$

با اعمال شرط نرمالیزاسیون توابع موج خواهیم داشت :

$$N_{nl} = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^\infty |R_{nl}|^2 4\pi r^2 dr \quad (11-4)$$

که ضریب ۲ مربوط به اسپین الکترون می باشد و  $N_{nl}$  تعداد الکترونهاى مربوط به تراز  $nl$  است. بنابراین این چگالی الکترونها را می توان از رابطه زیر بدست آورد :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{nl} (2l+1) r^2 |R_{nl}|^2 \quad (12-4)$$

چگالی بدست آورده شده می تواند برای حل معادله پواسون بکار گرفته شود.

#### ۴-۲-۲- پتانسیل تبدالی

یک تقریب مناسب برای پتانسیل تبدالی استفاده از تقریب گاز الکترون آزاد<sup>(۱)</sup> اسلیتر است که با محاسبه تحلیلی روی گاز الکترون آزاد نتیجه می شود [۱۸و۶] :

$$V_x(\mathbf{r}) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (13-4)$$

بنابراین پتانسیل کل، بدون وارد کردن اثرات ناشی از همسایه ها به صورت،

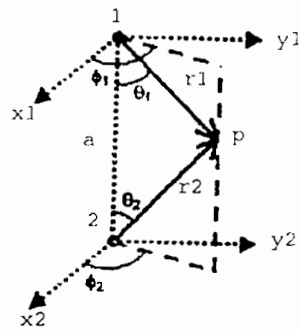
<sup>(۱)</sup> Free Electron Gas Approximation

$$V_u = V_i + V_v = -\frac{Z}{r} - u(r) - 6\left(\frac{3}{8\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \quad (14-4)$$

بیان می شود.

#### ۳-۲-۴- اثرات ناشی از همسایه ها

در این بخش اثرات ناشی از همسایه را بر روی پتانسیل کولنی و پتانسیل تبدیلی مورد بررسی قرار می دهیم. شکل زیر را در نظر می گیریم که موقعیت اتم مرجع و اتم همسایه آن را نشان می دهد.



شکل ۳-۴- موقعیت اتمها نسبت به یکدیگر در سلول دو اتمی

اتم شماره ۲ را به عنوان مرجع در نظر می گیریم و اتم ۱ را اتم همسایه فرض می کنیم با توجه به تقارن موجود می دانیم که اثر پتانسیل اتم ۱ بر روی اتم ۲ با اثر پتانسیل اتم ۲ بر روی اتم ۱ برابر است، یعنی،

$$V_1(r_1) = V_2(r_2) \quad (15-4)$$

پتانسیل حول مرکز ۲ را می توان بر حسب هارمونیکهای کروی بسط داد. بنابراین خواهیم داشت [۱۷ و ۱۸]:

$$(16-4)$$

$$V_2(r_2) = \sum_{lm} V_{2,lm}(r_2) Y_{lm}(\hat{r}_2)$$

یا بنا بر تقارن،

$$V_1(r_1) = \sum_{lm} V_{2,lm}(r_2) Y_{lm}(\hat{r}_2) \quad (17-4)$$

که در آن

$$V_{2,lm}(r_2) = \int Y_{lm}^*(\hat{r}_2) V_1(r_1) d\hat{r}_2 \quad (18-4)$$

ضرایب بسط می باشند. با توجه به خاصیت تعامد هارمونیکهای کروی می توان نوشت :

$$Y_{lm}(\hat{r}_2) = P_l(\theta_2) e^{im\phi_2} \quad \text{and} \quad d\hat{r}_2 = \sin\theta_2 d\theta_2 \quad (19-4)$$

و با توجه به اینکه انتگرال روی  $\phi_2$  به صورت تابع دلخواه می باشد، برای  $m = 0$  خواهیم داشت :

$$V_{2,10}(r_2) = \frac{1}{2} \int P_1(\theta_2) V_1(r_1) \sin\theta_2 d\theta_2 \quad (20-4)$$

رابطه بالا در واقع اثر پتانسیل اتم ۱ (که در مرکز ۱ قرار دارد) در پتانسیل اتم ۲ می باشد. در این نقطه می توان یک ساده سازی مناسب، با توجه به تقاضای توزیع پتانسیل داشت که برای این منظور تنها توزیع  $l = m = 0, P_0$  را در نظر می گیریم. بنابراین خواهیم داشت :

$$V_{2,00}(r_2) = -\frac{1}{2} \int V_1(r_1) d(\cos\theta_2) \quad (21-4)$$

باید توجه کرد که انتگرالگیری باید روی لایه های کروی با مبداء ۲ و شعاع  $r_2$  انجام شود. با توجه به شکل (۴-۵) و روابط هندسی زیر،

$$r_1^2 = a^2 + r_2^2 - 2ar_2 \cos\theta_2 \quad (22-4)$$

$$-d(\cos\theta_2) = \frac{r_1 dr_1}{ar_2}$$

خواهیم داشت :

$$V_{2,00}(r_2) = \frac{1}{2ar_2} \int_{|a-r_2|}^{a+r_2} V_1(r_1) r_1 d(r_1) \quad (23-4)$$



و بطور مشابه داریم :

$$\rho_{2,00}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{2a r_2} \int_{|r-r_2|}^{r+r_2} \rho(\mathbf{r}_1) r_1 dr_1 \quad (24-4)$$

اگر رابطه های (۲۳-۴) و (۲۴-۴) را به ترتیب با  $\rho_{nn}$ ،  $V_{nn}$  نشان دهیم می توان پتانسیل کل را به صورت زیر نشان داد :

$$V_T(\mathbf{r}) = V_c^I + V_x^I \quad (25-4)$$

که در آن،

$$V_c^I = V_c + \sum_{nn} V_{nn} \quad (26-4)$$

و

$$V_x^I = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \left( \rho(\mathbf{r}) + \sum_{nn} \rho_{nn} \right) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (27-4)$$

پتانسیل کل با وارد کردن اثرات همسایه ها درون کره مافین تین بدست می آید .  
در ناحیه بین کره های اتمی ، پتانسیل معمولاً به صورت متوسط پتانسیل در نظر گرفته می شود [۱۹] ؛ یعنی :

$$V_{av} = \frac{3}{r_0^3 - r_{mt}^3} \int_{r_{mt}}^{r_0} V_T(\mathbf{r}) r^2 dr \quad (28-4)$$

که در رابطه بالا، شعاع کره مافین تین و  $r_0$  از رابطه زیر بدست می آید.

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 = \Omega_0 / (\text{تعداد اتم در سلول واحد}) \quad (29-4)$$

بنا بر این پتانسیل مافین تین رامی توانیم به صورت زیر بنویسیم :

$$V_{mt}(\mathbf{r}) = V_T(\mathbf{r}) - V_{av} \quad , \quad r < r_{mt} \quad (30-4)$$

$$= 0 \quad , \quad r \geq r_{mt}$$

بدین ترتیب نحوه بدست آوردن پتانسیل ما فین تین مورد بررسی قرار گرفت. تعیین پتانسیل مناسب در مساله حل معادله شرودینگر برای بدست آوردن ساختار نواری بسیار با اهمیت است. از اینرو بخش عمده ای از مطالعات در این زمینه صورت می گیرد.

## ۵-۱- ساختار بلوری بریلیوم

در این بخش به بررسی ویژگی های ساختار بلور بریلیوم می پردازیم . ساختار بلوری مربوط به بریلیوم به صورت hcp می باشد و بردارهای پایه آن در شبکه مستقیم، به صورت زیر می باشند [۶]:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a \hat{e}_z \\ \vec{a}_2 &= a \hat{e}_x \\ \vec{a}_3 &= -\frac{1}{2} a \hat{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{e}_y\end{aligned}\quad (1-5)$$

که در آن ،

$$\begin{aligned}a &= 2.29 \text{ \AA} \\ c &= 3.58 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 1.56\end{aligned}\quad (2-5)$$

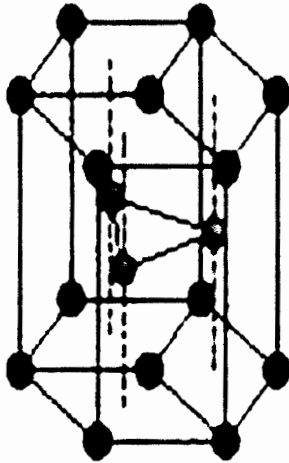
ساختار hcp در واقع از فرو رفتن دو شبکه شش گوش ساده در یکدیگر در امتداد بردار،

$$\vec{r} = \frac{\vec{a}_1}{3} + \frac{\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2}\quad (3-5)$$

پدید می آید.

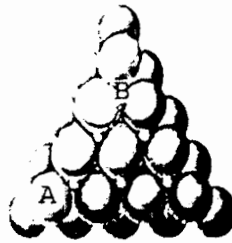
حجم سلول واحد با توجه به رابطه (۱-۵) به صورت زیر بدست می آید :

$$\Omega_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} ac\quad (4-5)$$



شکل ۵-۱- شبکه hcp از فرو رفتن دو شبکه شش گوشه ساده ایجاد می شود.

چینش اتمها در ساختار hcp بصورت ABAB می باشد که در شکل زیر نشان داده شده است :



شکل ۵-۲- چینش اتمها بصورت ABAB در ساختار hcp

در هر سلول واحد در این ساختار بلوری، دو اتم در موقعیت های  $(0,0,0)$ ،  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$  قرار گرفته و بردار های مکان آنها به صورت زیر است :

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= 0\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + 0\vec{a}_3 \\ \vec{r}_2 &= \frac{1}{2}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{2}{3}\vec{a}_3 \end{aligned} \quad (5-5)$$

چنانچه مبدأ را بین دو اتم انتخاب کنیم، بردار های مکان آنها چنین است :

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &= -\frac{1}{2}\vec{r}_2 \\ \vec{c}_2 &= \frac{1}{2}\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (6-5)$$

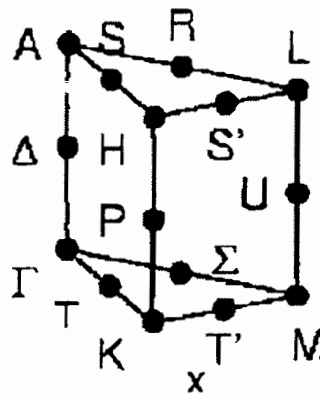
با توجه به مطالب بالا و ذکر این نکته که شعاع کره مافین تین نصف فاصله، تا نزدیکترین همسایه می باشد، داریم :

$$r_m = \frac{1}{2}a\sqrt{\frac{1}{3} + \frac{(c/a)^2}{4}}, (c/a) \leq \sqrt{\frac{8}{3}} \quad (7-5)$$

در بلور بریلیوم مقدار  $\left(\frac{c}{a}\right)$  بسیار نزدیک به  $\sqrt{\frac{8}{3}}$  است [۶].

### ۵-۲- نقاط با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن

همانطور که در فصل دوم در باره فضای وارون بحث کردیم کلیه بردار های موج را می توان بوسیله بردار های انتقال شبکه در فضای وارون به منطقه اول بریلوئن تقلیل داد . با توجه به تراکم زیاد بردار های موج در این منطقه، مطالعه ساختار نواری در راستا های متقارن نسبت به سایر راستا ها از اهمیت و سهولت بیشتری برخوردار است . منطقه اول بریلوئن برای این ساختار به شکل زیر می باشد که راستاهای تقارنی آن با نمادهای استاندارد مشخص شده اند .



شکل ۵-۳- راستاهای با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن در ساختار hcp

مختصات نقاط تقارنی به صورت زیر است [۲۰ و ۲۱] :

$$\begin{aligned}
 & \Gamma(0,0,0) \\
 & \mathbf{M}\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a\sqrt{3}}, 0\right) \\
 & \mathbf{K}\left(\frac{4\pi}{3a}, 0, 0\right) \\
 & \mathbf{A}\left(0, 0, \frac{\pi}{c}\right)
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 & \mathbf{L}\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{\pi}{c}\right) \\
 & \mathbf{H}\left(\frac{4\pi}{3a}, 0, \frac{\pi}{c}\right)
 \end{aligned}
 \quad (8-5)$$

### ۵-۳- پتانسیل بلوری بریلیوم

همانطور که در فصل قبل اشاره شد برای تعیین پتانسیل می توان از توابع موج اتمی در تعیین چگالی بار الکترونی بهره برد. بدین ترتیب می توان پتانسیل کولنی و پتانسیل تبادل را درون کره مافین تین به همراه تاثیر همسایه ها بر روی تقارن کروی، مورد بررسی قرار داد. روش دیگر، استفاده نتایج حاصل از حل های خود سازگار می باشد، که اختلاف آن با آنچه از روش بالا بدست می آید ناچیز است [۷ و ۲۲]. پتانسیلی که برای بلور بریلیوم مورد استفاده قرار می دهیم از داده های مربوط به نتایج محاسبات خود سازگار هارتری-اسلیتر می باشد و تابع  $U(\mathbf{r})$  که به صورت رابطه (۹-۵) با پتانسیل بلوری در ارتباط است در این محاسبات بطور عددی بدست می آید [۲۲].

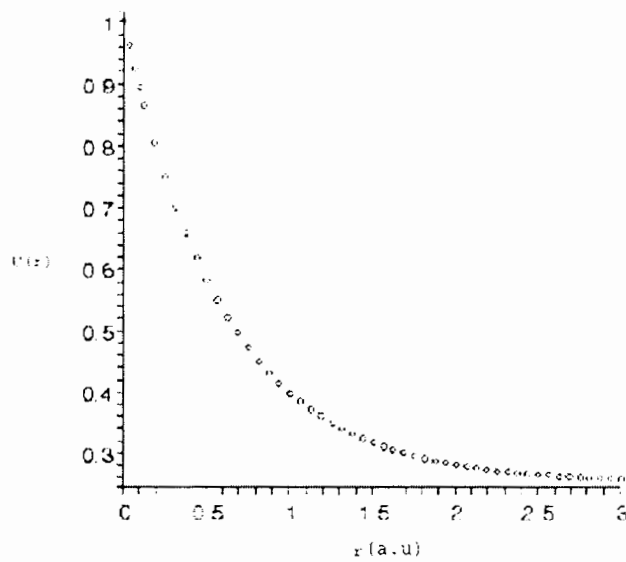
$$U(\mathbf{r}) = \frac{-\mathbf{r}}{2Z} V(\mathbf{r}) \quad (9-5)$$

تابع  $U(\mathbf{r})$  به صورت زیر می باشد :

$$U(\mathbf{r}) = a + b \exp\left(-\frac{\mathbf{r}}{c}\right) \quad (10-5)$$

$$a = 0.254261524, b = 0.748638778, c = 0.6115313808$$

بنابر این می توان پتانسیل بدست آمده از رابطه بالا را در حل معادله شعاعی شرودینگر و بدست آوردن مشتقات لگاریتمی بکار برد. در شکل زیر نمودار مربوط به تابع  $U(\mathbf{r})$  رسم شده است و تغییرات آن بر حسب مکان به صورت نمایی کاهش می یابد. تغییرات مکانی بر حسب یکای واحد اتمی، (a.u)، است.



$$U(r) = a + b \exp\left(-\frac{r}{c}\right)$$

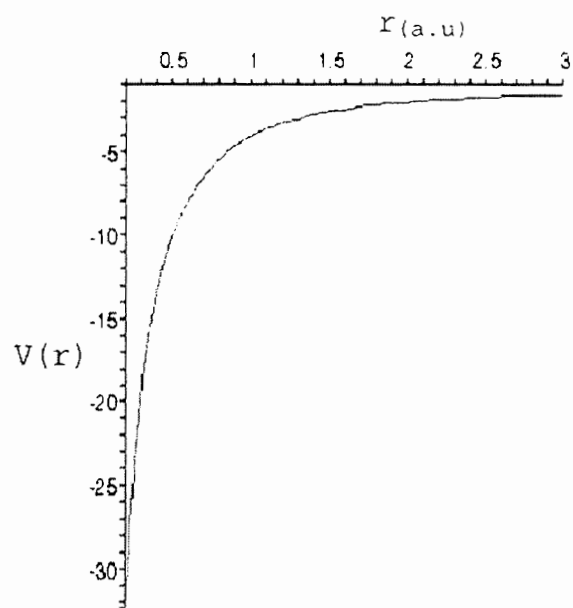
$$a = 0.254261524, b = 0.748638778, c = 0.6115313808$$

شکل ۴-۵- تابع بدست آمده  $U(r)$  پس از برازش مقادیر عددی بدست آمده از محاسبات خود سازگار هارتری اسلیتر [۲۱].

با استفاده از نتایج حاصل، می توان پتانسیل بلوری را به صورت زیر بدست آورد :

$$V(r) = -8(0.254261524 + 0.748638778 \exp(-1.635239060r)) / r \quad (۱۱-۵)$$

در شکل زیر نمودار پتانسیل مربوط به بلور بریلیوم نشان داده شده است.



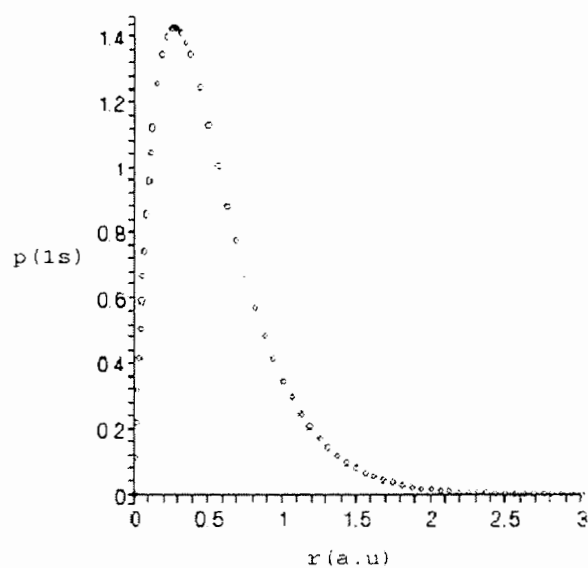
شکل ۵-۵- نمودار پتانسیل  $V(r)$  مربوط به بلور بریلیوم



نتایج حاصل از محاسبه خود سازگار هارتری\_اسلیتر مربوط به توابع موج اتمی بریلیوم، پس از برازش داده ها به صورت زیر بدست می آید:

(۱۲-۵)

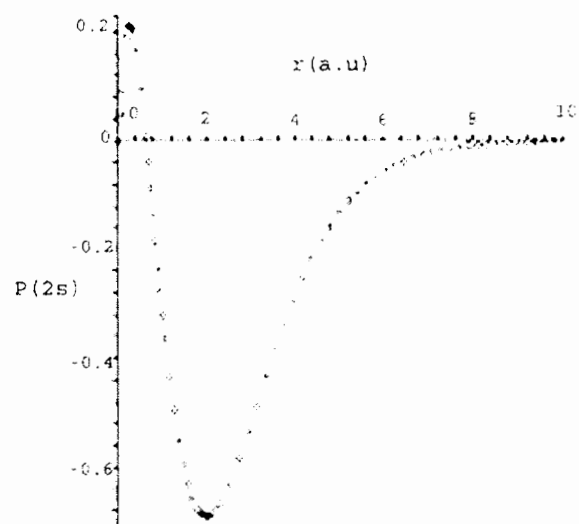
$$P_{1s}(r) = 14.46184377r \exp(-3.714408928r)$$



شکل ۵-۶- مقادیر حاصل از محاسبه خود سازگار هارتری\_اسلیتر مربوط به تابع موج اتمی  $P_{1s}$  بریلیوم

(۱۳-۵)

$$P_{2s} = 1.925476368(r - 1.582332333r^2)\exp(-1.245928556r)$$



شکل ۵-۷- مقادیر حاصل از محاسبه خود سازگار هارتری\_اسلیتر مربوط به تابع موج اتمی  $P_{2s}$  بریلیموم

## ۵-۴- مشتقات لگاریتمی

در این بخش ، به بررسی مبانی ریاضی و محاسبات لازم برای تعیین مشتقات لگاریتمی می پردازیم . با توجه به معادله شعاعی شرودینگر (۳-۳۷)

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r) = 0 \quad (۱۴-۵)$$

و با توجه به شرایط مرزی

$$R_l(0) = \text{finite} \quad (۱۵-۵)$$

$$R_l(r_i) = 1$$

چنانچه داشته باشیم ،

$$rR_{nl}(r) = P_{nl}(r) \quad (۱۶-۵)$$

معادله (۱۴-۵) را می توان به صورت زیر نوشت :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r) \quad (۱۷-۵)$$

بنا بر معادله بالا، مشتقات لگاریتمی را می توان به صورت زیر بدست آورد :

$$L_l(r) = \frac{R'_l(r)}{R_l(r)} = \frac{P'_l(r)}{P_l(r)} - \frac{1}{r} \quad (۱۸-۵)$$

برای تعیین مشتقات لگاریتمی باید معادله (۱۷-۵) را حل کرد و  $P(r)$  و مشتق آن را بدست آورد . بدین منظور ، و با توجه به پیچیده بودن شکل پتانسیل  $V(r)$  از روشهای حل عددی بهره می گیریم. با توجه به شرایط مرزی (۱۵-۵) که در واقع مقادیر اولیه مربوط به تابع و مشتق  $P(r)$  را بدست می دهد روش **Runge\_Kutta** روش مناسب و دارای دقت بیشتری است . روشهای دیگری نیز برای حل معادله (۱۷-۵) وجود دارد؛ از جمله روش **shooting** و روش سری تیلور که با توجه به شرایط مرزی و دقت مورد نیاز بکار می روند [۲۳] .

## ۵-۵- روش Runge\_Kutta

معادله دیفرانسیل، متضمن پیوستاری از نقاط است. در فرایندهای عددی به جای این پیوستارها مجموعه‌های گسسته می‌نشینند. معادله زیر را در نظر بگیرید:

$$y' = f(x, y) \quad (۶-۶)$$

چنانچه  $y_0, x_0$  معلوم باشند  $x$  را در نقاط زیر در نظر می‌گیریم:

$$x_0, x_0 + \Delta, x_0 + 2\Delta, x_0 + 3\Delta, \dots \quad (۷-۶)$$

که در آن  $\Delta$  بازه کوچکی است و هر چه  $\Delta$  کوچکتر باشد، تقریب بهتر است؛ ولی اگر  $\Delta$  را بسیار کوچک در نظر بگیریم علاوه بر اینکه محاسبه رایانه‌ای آن طولانی خواهد شد و مستلزم زمان طولانی است به جهت خطای ناشی از گردشدن که روی هم انباشته می‌شود، دقت هم واقعاً کم می‌شود [۱].

مقادیر گسسته  $x$  را با  $x_n, x_{n+1}$  و مقادیر متناظر  $y(x)$  را به صورت  $y(x) = y_n$  نشان می‌دهیم. با توجه به توضیحات بالا مسأله ما عبارت خواهد بود از یافتن  $y_1$  و بطور متوالی مقادیر بعدی  $y_2, y_3, \dots$ . بنابراین،

$$y_{n+1} = y_n + \frac{\Delta}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (۲۱-۵)$$

که در آن مقادیر  $k_1, k_2, k_3, k_4$  از رابطه،

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_n, y_n) \\ k_2 &= f\left(x_n + \frac{\Delta}{2}, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \\ k_3 &= f\left(x_n + \frac{\Delta}{2}, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) \\ k_4 &= f\left(x_n + \Delta, y_n + k_3\right) \end{aligned} \quad (۹-۶)$$

بدست می‌آیند [۱].

## ۵-۶- شرایط مرزی و تعمیم معادله شرودینگر

با در نظر گرفتن رابطه (۵-۱۴) و نیز رابطه (۵-۱۵) می توان شرایط حدی زیر را برای حل عددی بکار بست [۲۴]:

$$\lim_{r \rightarrow 0} P_1(r) = r^{l+1} \quad (۵-۲۳)$$

با توجه به رابطه بالا در نزدیکی مبدأ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} P_1(r_1) &= cte \\ P_1'(r_1) &= \frac{cte(l+1)}{r_1} \end{aligned} \quad (۵-۲۴)$$

وچنانچه از رابطه (۵-۱۸) بر می آید برای محاسبه مشتقات لگاریتمی باید تابع  $P(r)$  و مشتق آن محاسبه شود. به منظور تسریع در محاسبه رایانه ای، می توان با یک تغییر متغیر تا حدود زیادی مساله را ساده تر کرد. تابع  $Q(r)$  رابه صورت زیر در نظر می گیریم:

$$Q(r) = P' - (l+1) \frac{P(r)}{r} \quad (۵-۲۵)$$

با استفاده از رابطه بالا و رابطه (۵-۱۴) و (۵-۱۸) خواهیم داشت:

$$L_1(r) = \frac{R'(r)}{R(r)} = \frac{Q(r)}{P(r)} - \frac{1}{r} \quad (۵-۲۶)$$

و معادله دیفرانسیل (۵-۱۴) به صورت معادله جفت شده زیر در می آید:

$$\begin{cases} P'(r) = Q(r) + \frac{(l+1)P(r)}{r} \\ Q'(r) = (V-E)P(r) - \frac{(l+1)Q(r)}{r} \end{cases} \quad (۵-۲۷)$$

برای جلوگیری از صفر شدن مخرج کسر در حین محاسبات با یک تغییر متغیر دیگر به صورت،

$$x = \ln(r) \quad (۵-۲۸)$$

رابطه (۲۷-۵) به صورت زیر تبدیل می شود :

$$P'(x) = (1 + I)P(x) + \exp(x)Q(x) \quad (29-5)$$

$$Q'(x) = -(E - V)\exp(x)P(x) - (1 + I)Q(x)$$

با این تغییر متغیر و با توجه به اینکه پتانسیل در نزدیکی مبدأ به صورت ،

$$\frac{-2Z}{r} \quad (30-5)$$

است، شرایط اولیه، از روابط زیر تعیین می گردد :

$$\begin{cases} P(x_1) = \text{cte} \\ Q(x_1) = \frac{-ZP(x_1)}{(1+I)} \end{cases} \quad (31-5)$$

## ۵-۷- زیر برنامه های رایانه ای

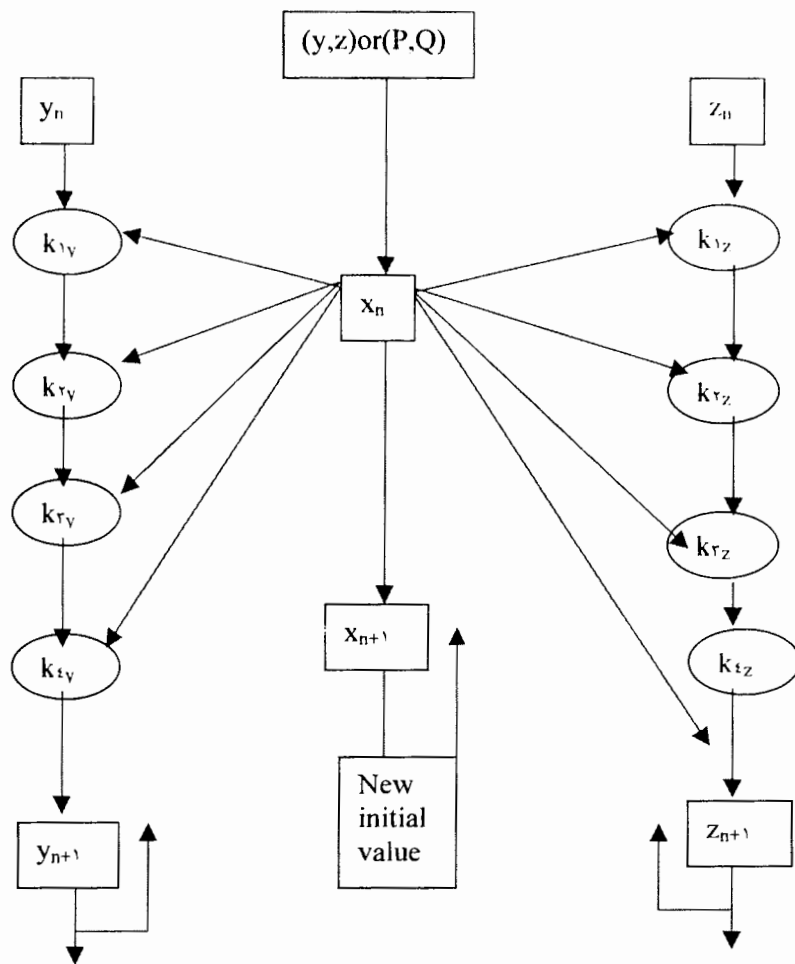
### ۵-۷-۱- حل Runge\_Kutta

در این بخش، به روند برنامه نویسی رایانه ای مربوط به حل عددی معادله دیفرانسیل (۲۹-۵) با شرایط مرزی (۳۱-۵) می پردازیم. بدین منظور،

$$I_{\max} = 1 \quad (32-5)$$

در نظر گرفته و انرژی را بین صفر تا ۱- ریدبرگ با گام 0.1 انتخاب می کنیم و پتانسیل را از رابطه (۱۱-۵) در معادله (۲۹-۵) قرار می دهیم. محاسبه قسمتهایی از عناصر اصلی و تشکیل دهنده دترمینان مشخصه، در زیر برنامه هایی خارج از برنامه اصلی، می تواند فرایند محاسبه را به مقدار قابل توجهی از نظر زمانی بهبود بخشد. از اینرو حل عددی معادله دیفرانسیل (۲۹-۵) را می توان در خارج از برنامه اصلی دنبال کرد.

با توجه به آنچه که در بخش (۵-۵) در مورد روش **Runge\_Kutta** گفته شد، فرایند محاسبه، به طور کلی به شکل زیر انجام می شود و برنامه رایانه ای آن که بوسیله نرم افزار Maple ۹.۵ تهیه شده، در پیوست آورده شده است.



### ۵-۷-۲- توابع بسل و نویمن کروی

علاوه بر مشتقات لگاریتمی، بخش دیگری از محاسبات شامل محاسبه توابع بسل و نویمن کروی و مشتق آنها روی سطح کره مافین تین می باشد. محاسبه  $D_{LM}^{LM}, C_{lm, l'm}^{LM}$  نیز بخشی از برنامه را تشکیل می دهد. در برنامه ای که توابع بسل و نویمن کروی و مشتق آنها روی سطح کره مافین تین محاسبه می شوند می توان از روابط رایلی، بازای  $I$  های مختلف، توابع بسل و

نویمن کروی را استخراج کرد. زیر برنامه مربوط به توابع بسل و نویمن در پیوست (د) آمده است و روابط رابلی که مورد استفاده قرار گرفته اند، به صورت زیر است [۹و۱]:

$$j_l(r) = (-1)^l r^l \left( \frac{d}{dr} \right)^l \left( \frac{\sin r}{r} \right) \quad (۳۳-۵)$$

$$n_l(r) = -(-1)^l r^l \left( \frac{d}{dr} \right)^l \left( \frac{\cos r}{r} \right)$$

### ۵-۷-۳- محاسبه $C_{lm,l'm}^{LM}$

بخش دیگری از محاسبه، مربوط به محاسبه ضرایب  $C_{lm,l'm}^{LM}$  می باشد که بنا بر رابطه (۷۰-۳) تعریف می شوند. برای محاسبه آنها با توجه به رابطه (۳۲-۵) می بایست هماهنگیهای کروی را روی سطوح کروی مافین تین انتگرا لگیری کنیم. استفاده از ویژگیهای تقارنی ذکر شده در فصل سوم برای محاسبه ضرایب  $C_{lm,l'm}^{LM}$  می تواند باعث تسریع در عملکرد برنامه رایانه ای شود. برای بدست آوردن ضرایب  $C_{lm,l'm}^{LM}$  نیاز به هماهنگیهای کروی داریم؛ که بنا بر انتخاب  $l_{max} = 1$  داریم:

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{1,0} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{1,1} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(i\phi) \\ Y_{1,-1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(-i\phi) \end{aligned} \quad (۳۳-۵)$$

زیر برنامه رایانه ای که ضرایب  $C_{lm,l'm}^{LM}$  را محاسبه می کند، در پیوست آورده شده است.

### ۵-۷-۴- محاسبه $D_{LM}$

در این بخش به روند برنامه نویسی رایانه ای برای محاسبه ضرایب  $D_{LM}$  می پردازیم. همانطور که قبلا نیز اشاره شد بیشترین بخش از فرایند محاسبات را



ضرایب  $D_{LM}$  به خود اختصاص می دهند و به صورت توابعی از انرژی و بردار موج بدست می آیند. ضرایب  $D_{LM}$  با توجه به روابط زیر تعریف می شوند:

$$D_{LM} = D_{LM}^{(1)} + D_{LM}^{(2)} + D_{L,0}^{(3)} \delta_{L,0} \quad (74-3)$$

$$(75-3)$$

$$D_{LM}^{(1)} = -\left(\frac{4\pi}{\Omega_0}\right) \chi^{-1} \exp\left(\frac{E}{\xi}\right) \times \sum_{\mathbf{k}_n} \frac{|\vec{K}_n + \vec{k}|^L}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} \exp[-(\vec{K}_n + \vec{k})^2 / \xi] Y_{LM}(\vec{K}_n + \vec{k}) \quad (76-3)$$

$$D_{LM}^{(2)} = \pi^{\frac{1}{2}} (-2)^{L+1} i^L \chi^{-1} \sum_{\mathbf{R}_n \neq 0} R_n^L \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) Y_{LM}(\vec{R}_n) \times \int_{\frac{1}{2}\xi^{\frac{1}{2}}}^{\sigma} W^{2L} \exp[-W^2 R_n^2 + \frac{E}{4W^2}] dW$$

$$D_{00}^{(3)} = -\frac{\xi^{\frac{1}{2}}}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{E}{\xi}\right)^n}{n!(2n-1)} \quad (77-3)$$

و در حالتی که تعداد اتمها در هر سلول واحد بیش از یک اتم باشد، از روابط زیر پیروی می کنند:

$$D_{LM}^{(j,j')} = D_{LM}^{(1)(j,j')} + D_{LM}^{(2)(j,j')} + \delta_{L,0} \delta_{jj'} D_{LM}^{(3)} \quad (92-3)$$

$$D_{LM}^{(1)(j,j')} = D_{LM}^{(1)} \exp\left(i\vec{k} \cdot \left(\vec{c}_j - \vec{c}_{j'}\right)\right) \quad (93-3)$$

$$D_{LM}^{(2)(j,j')} = D_{LM}^{(2)} \left(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_n^{(j,j')}\right) \exp\left(i\vec{k} \cdot \left(\vec{c}_j - \vec{c}_{j'}\right)\right) \quad (94-3)$$

وبطوریکه  $\vec{c}_j$  بردار مکان پایه مربوط به اتم  $j$ ام می باشد. با توجه به اینکه بلور بریلیوم در هر سلول واحد دارای دو اتم بریلیوم می باشد، در زیر برنامه مربوط به محاسبه ثابتهای ساختاری، اثر تغییر فاز را نیز وارد کرده ایم که در پیوست (د) آمده است.

با اجرای برنامه های رایانه ای، و پردازش مقادیر بدست آمده، می توان عناصر دترمینان مشخصه را بدست آورد و پس از بررسی دترمینان، صفر دترمینان را با دقت مقبولی بدست آورد. عناصر دترمینان برای انرژی های کوچکتر از صفر به صورت مختلط می باشند، از اینرو بر اساس آنچه که در فصل سوم و در رابطه (۸۰-۳) اشاره شده است می توان عناصر دترمینان را با استفاده از رابطه زیر، در برنامه اصلی بدست آورد:

$$\Lambda_{lm,l'm'} = f_{ll'}(q_{ll'} A_{lm,l'm'} - |\chi| \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{V_l L_l - V_l'}{U_l L_l - U_l'}) \quad (80-3)$$

$$f_{ll'} = \begin{cases} \begin{cases} i^{(l+l'-1)}, \\ (l+l') \end{cases} & \text{odd} \\ \begin{cases} i^{(l+l')}, \\ (l+l') \end{cases} & \text{even} \end{cases}$$

$$q_{ll'} = \begin{cases} \begin{cases} i, \\ (l+l') \end{cases} & \text{odd} \\ \begin{cases} 1, \\ (l+l') \end{cases} & \text{even} \end{cases}$$

## ۵-۸- نوارهای انرژی بلور بریلیوم

بررسی دترمینان مشخصه و پیدا کردن صفرهای دترمینان با تقریب مناسب نهایتاً، ویژه مقادیر انرژی را بدست می دهد . مقادیر عددی بدست آمده از حل دترمینان، در جدولها آمده است. نمودارهای برازش مقادیر عددی، برای جهت‌های تقارنی منطقه اول بریلونن در شکل‌های بعدی نشان داده شده است.

$\Gamma K$  direction

جدول ۵- مقادیر عددی مربوط به ویژه مقادیر انرژی بدست آمده بر حسب بردار موج در راستای  $\Gamma K$

$k(\frac{2\pi}{a})$	E(Ry)
۰	--/۵۳۲۹۹۱۴۶۸۶
۰/۰۵	--/۵۰۲۱۸۷۵۴۳۱
۰/۱	--/۵۰۰۶۸۶۴۱۰۱
۰/۱۵	--/۵۰۱۵۶۲۵۸۵۶
۰/۲	--/۴۷۳۷۴۰۳۵۸۳
۰/۲۵	--/۴۹۳۱۲۵۴۲۲۷
۰/۳	--/۴۰۲۵۶۲۳۱۴۲
۰/۳۵	--/۴۰۲۵۶۳۹۴۱۲
۰/۴	--/۳۳۴۹۸۷۲۲۰۱
۰/۴۵	--/۳۶۸۱۳۲۴۱۲۴
۰/۵	--/۲۸۱۸۵۷۱۴۲۳
۰/۵۵	--/۲۶۴۸۸۶۳۷۵۱
۰/۶	--/۲۰۳۰۶۲۵۱۴۵
۰/۶۵	--/۱۸۸۲۵۳۲۰۰۱
۰/۷	--/۱۶۹۳۷۵۵۴۳۸

KM direction

جدول ۲-۵ مقادیر عددی مربوط به ویژه مقادیر انرژی بدست آمده بر حسب بردار موج در راستای KM

$k \left( \frac{2\pi}{a} \right)$	E(Ry)
۰/۶۵	--/۱۶۴۸۲۵۵۸۱۳
۰/۷	--/۱۸۵۴۶۵۱۱۶۲
۰/۷۵	--/۲۲۰۶۳۹۵۳۴۱
۰/۸	--/۱۹۷۰۹۳۰۲۳۲
۰/۸۵	--/۲۸۷۵۳۵۹۱۴۸
۰/۹	--/۲۵۸۷۲۰۹۳۰۲
۰/۹۵	--/۲۷۲۰۹۳۰۲۳۱
۱	--/۲۴۹۷۰۹۳۰۲۵

MT direction

جدول ۳-۵ مقادیر عددی مربوط به ویژه مقادیر انرژی بدست آمده بر حسب بردار موج در راستای  $MT$

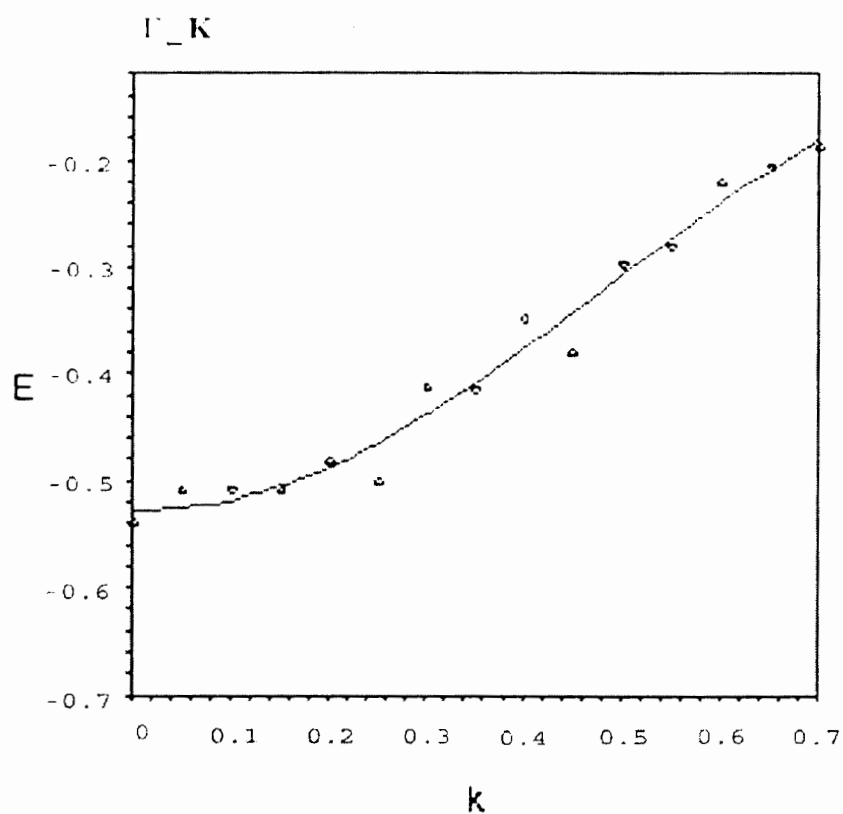
$k \left( \frac{2\pi}{a} \right)$	E(Ry)
۱	-.۲۴۹۲۸۴۳۷۴۵
۱/۰.۵	-.۲۷۸۵۴۶۹۱۴۶
۱/۱	-.۲۸۵۵۲۴۶۵۴۳
۱/۱.۵	-.۳۴۴۵۲۵۴۶۷۸
۱/۲	-.۳۷۲۳۴۵۶۸۵۷
۱/۲.۵	-.۴۰۹۴۲۶۸۷۹۴
۱/۳	-.۴۳۳۹۶۵۷۸۴۱
۱/۳.۵	-.۴۳۵۵۲۴۶۸۷۹
۱/۴	-.۴۷۹۵۳۴۵۹۸۷
۱/۴.۵	-.۵۰۹۵۳۴۵۹۷۳
۱/۵	-.۵۱۰۵۴۵۸۹۷۲
۱/۵.۵	-.۵۳۱۰۳۵۱۹۲۴
۱/۶	-.۵۲۹۷۲۱۴۸۷۳

$\Gamma A$  direction

جدول ۴-۵ مقادیر عددی مربوط به ویژه مقادیر انرژی بدست آمده بر حسب بردار موج در راستای  $\Gamma A$

$k \left( \frac{2\pi}{a} \right)$	E(Ry)
۰	--/۵۳۲۹۹۱۸۷۹۴
۰/۰۵	--/۵۰۹۰۹۰۹۵۴۸
۰/۱	--/۴۸۴۰۹۷۸۶۹۶
۰/۱۵	--/۳۸۷۲۷۲۱۴۵۶
۰/۲	--/۳۰۲۶۸۱۸۷۹۸
۰/۲۵	--/۳۵۹۰۰۵۴۹۰۲
۰/۳	--/۲۸۶۳۸۱۴۸۵۹
۰/۳۵	--/۳۶۳۱۸۲۱۵۶۴

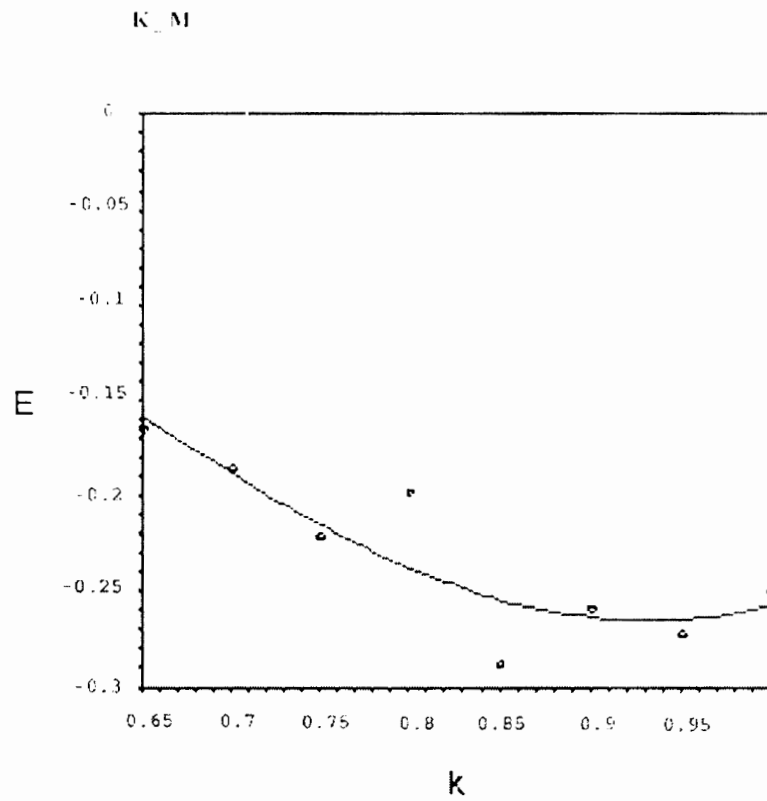
منحنی های برازش نقاط بدست آمده، به همراه رابطه  $E(k)$ ، در راستاهای با تقارن بالا در منطقه اول بریلونن .



$$E = -0.76395 k^4 + 1.1071 k^2 - 0.52138$$

شکل ۵-۸- منحنی بدست آمده از برازش ویژه مقادیر انرژی در راستای  $\Gamma K$

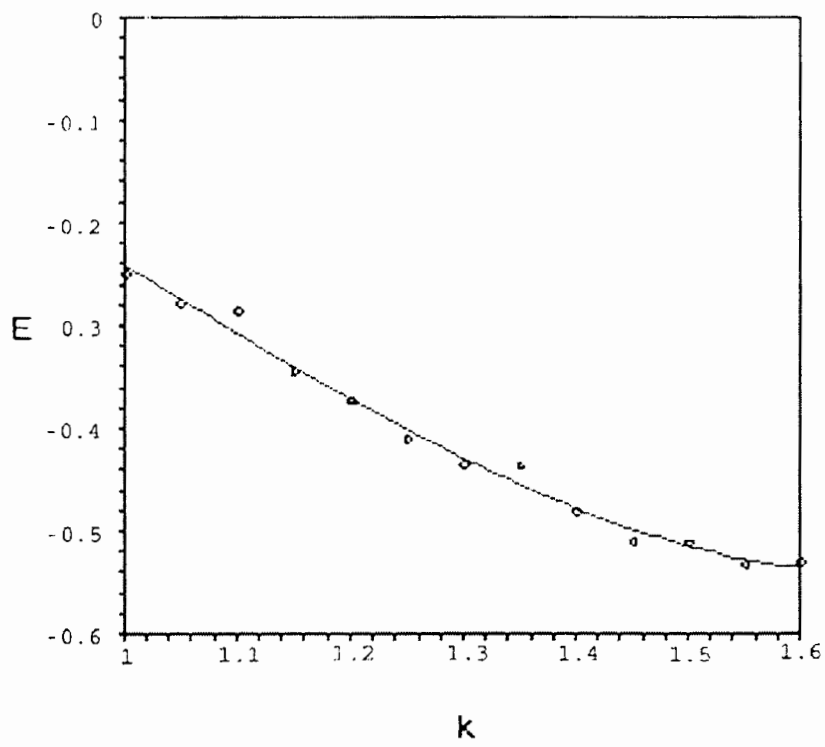




$$E = 0.53032 k^4 - 0.92443 k^2 + 0.13756$$

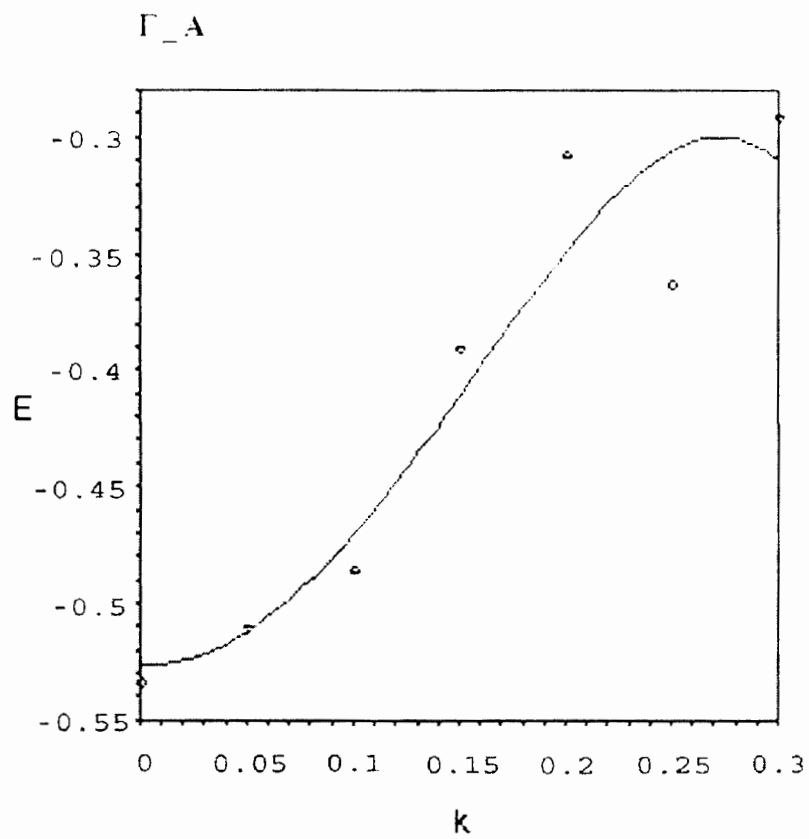
شکل ۵-۹- منحنی بدست آمده از برازش ویژه مقادیر انرژی در راستای KM

M<sub>1</sub>



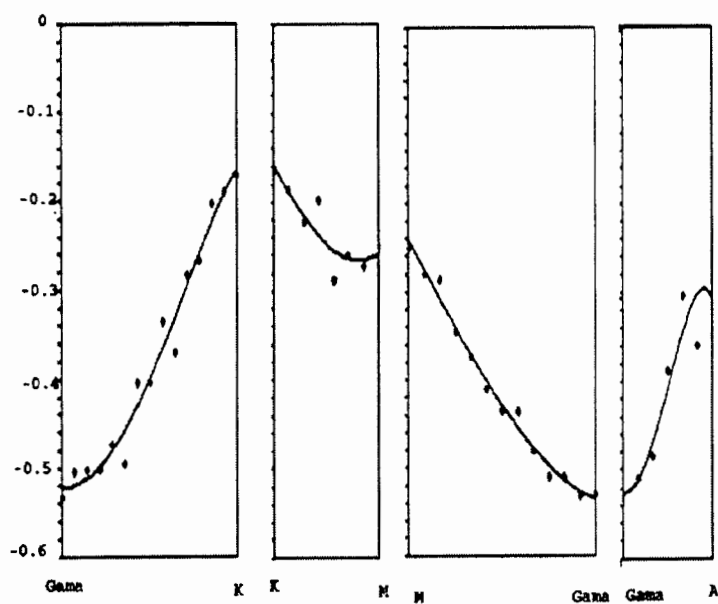
$$E = 0.096113 k^4 - 0.5352 k^2 + 0.19328$$

شکل ۵-۱۰- منحنی بدست آمده از برازش ویژه مقادیر انرژی در راستای  $M\Gamma$



$$E = -37.791 k^4 + 5.525 k^2 - 0.52371$$

شکل ۵-۱۱- منحنی بدست آمده از برازش ویژه مقادیر انرژی در راستای  $\Gamma A$

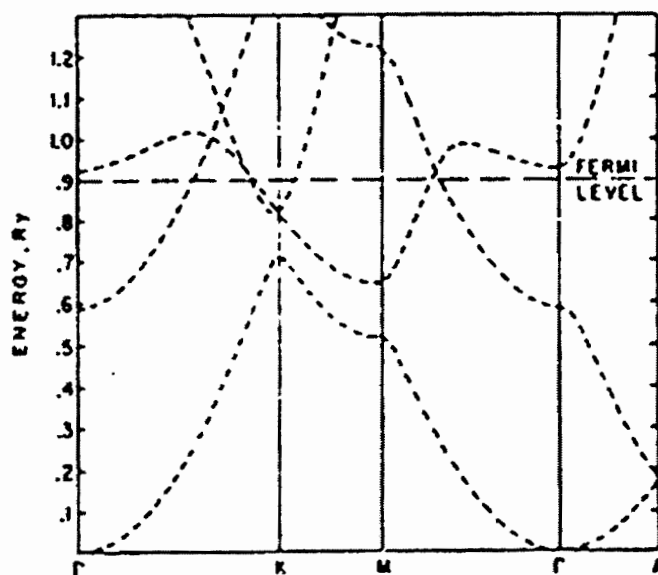


شکل ۵-۱۲- ساختار نواری بلور بریلیوم، بدست آمده از روش KKR

## ۵-۹- نتیجه گیری و پیشنهادات

بر اساس آنچه تا کنون بدان پرداخته شده است می توان روش تابع گرین یا **KKR** را به عنوان روش مطلوب و مقبولی برای مطالعه ساختار نواری دانست که علاوه بر توافق با نتایج حاصل از روشهای دیگر دارای مزیتها و قابلیت‌های گوناگونی است؛ از جمله این مزیتها جدا سازی اثرات هندسی بلور از پارامترهای وابسته به انرژی و تکانه الکترونی است، که بررسی را بسیار ساده تر می کند. این جدا سازی سبب می شود عواملی مانند ثابتهای ساختاری را برای شبکه های گوناگون بلوری به طور مجزا و برای یکبار محاسبه و جدول بندی نماییم و در سایر بررسی های دیگر روی مواد گوناگون با ساختار های بلوری متفاوت مورد استفاده قرار دهیم. همچنین از آنجا که بیش از ۳۰ ساختار بسیار مهم، دارای ساختار **hcp** هستند مطالعه بلور بریلیوم می تواند گام ارزنده ای در فهم روش تابع گرین و اعمال آن در تعیین ساختار نواری دیگر بلورها باشد.

در این پایان نامه ساختار نواری بلور بریلیوم در حالت پایه و به روش **KKR** بدست آمده است؛ که با نتایج بدست آمده در کارهای قبلی تطابق مناسبی دارد. از جمله کارهای انجام شده، محاسبه ساختار نواری بلور بریلیوم به روش **OPW** است که توسط **P.H.Cutler** و **T.L.Loucks** در سال ۱۹۶۴ انجام شده است. پتانسیل بلوری استفاده شده در این مقاله، از محاسبات خود سازگار بدست آمده است [۲۴].



شکل ۵-۱۳- ساختار نواری بلور بریلیوم در جهت‌های تقارنی  $\Gamma K, KM, M\Gamma, \Gamma A$   
 T.L.Loucks, P.H.Cutler, *Phys. Rev.*, ۱۳۳: A۸۱۹ (۱۹۶۴)

همانطور که در شکل (۵-۱۳) مشخص شده است، نوارهای انرژی برای حالت‌های برانگیخته نیز محاسبه شده و مقادیر انرژی به میزان انرژی در نقطه  $\Gamma$  جایجا شده است. نتایج بدست آمده در این پایان نامه که در شکل‌های (۵-۸) تا (۵-۱۱) ارائه شده است، تطابق خوبی با نمودار متناظر در شکل (۵-۱۳) را نشان می‌دهد.

نتایج بدست آمده وابستگی انرژی به بردار موج،  $E(\mathbf{k})$ ، را به صورت:

$$E(\mathbf{k}) = a + b\mathbf{k}^2 + c\mathbf{k}^4 \quad (۵-۳۴)$$

نشان می‌دهد که پارامترهای  $a, b, c$  برای راستاهای تقارنی گوناگون متفاوت است. بدین ترتیب می‌توان جرم موثر الکترون<sup>(۱)</sup> را در راستاهای متفاوت، با رابطه زیر بدست آورد.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \quad (۵-۳۵)$$

همچنین وجود ضریب  $\mathbf{k}^4$  را می‌توان به یک جرم متغیر نسبت داد. در مورد اتم بریلیوم جرم موثر بدست آمده در نقطه  $\Gamma$ ، بصورت  $m^* = 1/0.72 m$  است.

#### پیشنهاد:

پیشنهادی که می‌تواند به عنوان ادامه این پژوهش مطرح گردد، تعیین نوارهای انرژی در حالت برانگیخته و تعیین تراز فرمی برای بلور بریلیوم است. پیشنهاد دیگر وارد کردن اثرات نسبیتی و تعیین ساختار نواری است [۲۴]. در مواردی که پتانسیل از حالت کروی یا هموار بودن در بین کره‌های اتمی انحراف داشته باشد، در این حالت پتانسیل مافین تین تقریب مناسبی نمی‌باشد و باید تصحیحاتی به آن وارد شود. حالت‌های غیر کروی را می‌توان با نظریه اختلال بررسی کرد و اثرات غیر کروی را به صورت اختلال وارد نمود [۲۶ و ۲۷].

<sup>(۱)</sup> Effective Mass

پيوسٲ الف:

ارتباط با :

# Multiple Scattering Theory

---

اساس کار کورینکا بر پایه پراکندگی پی در پی بنا شده است که با پتانسیلی به صورت،

$$V = V(r), \quad r \leq r_i \quad (\text{الف-۱})$$

$$= 0, \quad r > r_i$$

وانرژی  $E$  صورت می گیرد.  $R_l(r)$  بخش شعاعی تابع موج، از حل معادله (۳-۳۷) که به صورت زیر است، برای  $r \leq r_i$  بدست می آید.

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r) = 0 \quad (\text{الف-۲})$$

$$R_l(0) = \text{finite}$$

$$R_l(r_i) = 1$$

در  $r > r_i$ ، شکل  $R_l(r)$  به صورت زیر است:

$$R_l(r) = A [j_l(\chi r) - \tan \eta_l n_l(\chi r)] \quad (\text{الف-۳})$$

که  $\eta_l$  انتقال فاز را نشان می دهد.

چنانچه  $L_l$  مشتقات لگاریتمی در  $r_i$  باشد، با یک محاسبه ساده می توان نشان داد که [۹]،

$$\cot \eta_l = \frac{n'_l(\chi r_i) - n_l(\chi r_i) L_l}{j'_l(\chi r_i) - j_l(\chi r_i) L_l} \quad (\text{الف-۴})$$

و با توجه به رابطه (۳-۵۱)،

$$G_{lm,l'm'} = \chi^{-1} A_{lm,l'm'} - i \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{الف-۵})$$

می توان بدست آورد:

$$\text{Det} | G_{lm,l'm'} + \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{e^{i\eta_l}}{\sin \eta_l} | = 0 \quad (\text{الف-۶})$$

که مطابق با رابطه بدست آمده، از فرمول بندی کورینکا است [۲۸].



پیوست ب:

روش غیر وردشی بدست آوردن  
معادله مشخصه

---

روش دیگری که می توان بدون استفاده از اصل وردشی برای بدست آوردن معادله مشخصه بکار برد از بست تابع گرین ناشی می شود [۱۴]. تابع گرین بلور مطابق با رابطه (۳-۱۵) به صورت زیر است :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \sum_n \frac{\exp[i\chi |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|]}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \quad (1-ب)$$

$$\chi = \begin{cases} \sqrt{E}, E > 0 \\ i\sqrt{-E}, E < 0 \end{cases}$$

که به صورت دو بخش تکین و منظم قابل بسط است، یعنی :

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= G^{\text{sing}} + G^{\text{reg}} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i\chi |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{R}_n \neq 0} \frac{\exp[i\chi |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|]}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_n|} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (2-ب)$$

رابطه بالا را می توان به شکل زیر نوشت [۱۴] :

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= \chi \sum_{l,m} j_l(kr <) n_l(kr >) Y_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}^*(\vec{r}') + \\ &\sum_{l,m} \sum_{l',m'} i^{(l-l')} A_{l,m;l',m'}(E, k) j_{l'}(\chi r <) j_l(\chi r >) Y_{l,m}(\vec{r}) Y_{l',m'}^*(\vec{r}') \end{aligned} \quad (3-ب)$$

که در آن ،

$$A_{l,m;l',m'} = \frac{1}{j_l(\chi r <)} G_{l,m;l',m'}(k, E) \frac{1}{j_{l'}(\chi r >)} - \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l(\chi r >)}{j_l(\chi r >)} \quad (4-ب)$$

می باشد. با قرار دادن تابع گرین در معادله (۳-۲۱) خواهیم داشت :

$$\sum_{l',m'} j_{l'} [A_{l,m;l',m'}(j_{l'} L_{l'} - j_{l'}) + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} (n_{l'} L_{l'} - n_{l'})] C_{l',m'} = 0 \quad (5-ب)$$

که در آن تابع موج (۳-۳۶) بکار رفته است . برای داشتن جوابهای غیر صفر، باید دترمینان ضرایب صفر باشد، که از آن معادله مشخصه بدست آمده در روش وردشی حاصل می شود، یعنی [۹ و ۱۴] :

$$\text{Det} | A_{l,m;l',m'} + \chi \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_{l'} - n_l L_{l'}}{j_{l'} - j_l L_{l'}} | = 0 \quad (6-ب)$$

پیوست ج:

راستاهای تقارنی منطقه اول

بریلوئن در ساختار

hcp

---

مقادیر  $k$  در راستاهای تقارنی منطقه اول بریلونن، به ازای مقادیر مختلف  $\mu$ ، بدست می آیند.

$$\Gamma K \quad k_x = \frac{4\pi\mu}{3a} \quad k_y = 0 \quad k_z = 0 \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$KM \quad k_x = \frac{-\pi\mu}{3a} + \frac{4\pi}{3a} \quad k_y = \frac{\pi\mu}{a\sqrt{3}} \quad k_z = 0 \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$M\Gamma \quad k_x = \frac{-\pi\mu}{a} + \frac{\pi}{a} \quad k_y = \frac{-\pi\mu}{a\sqrt{3}} + \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \quad k_z = 0 \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

$$\Gamma A \quad k_x = 0 \quad k_y = 0 \quad k_z = \frac{\pi}{c}\mu \quad 0 \leq \mu \leq 1$$

پیوست د:

زیر برنامه های پایه

```

#1-sh_unv_M.B.G_Maple 9.5
#-----
#rung_Kutta program;

#This Program Calculate P(x)=y and Q(x)=z ;

#select -1<= E <=0;

#l[max]:=1; &2,...

#crystal potential:

#V(x):= (8/exp(x+0.5*d)) * (0.254261524 + 0.74863877*exp((-
exp(x+0.5*d)/0.6115313803));

d:=0.1:
#step
E:=-0.1:
#E:=0,-0.1,-0.2,-0.3,-0.4,-0.5,-0.6,-0.7,-0.8,-0.9,-1
l:=1: #l:=0,1
x:=-6.9:
#initial value
y:=(0.001)^(l+1):
z:=(-4*(0.001)^(l+1))/(l+1):
while x<=0.1 do
x:
k1y:=(l+1)*y+exp(x)*z:
k2y:=(l+1)*(y+0.5*k1y)+exp(x+0.5*d)*z:
k3y:=(l+1)*(y+0.5*k2y)+exp(x+0.5*d)*z:
k4y:=(l+1)*(y+0.5*k3y)+exp(x+0.5*d)*z:
k1z:=- (E- (8/exp(x)) * (0.254261524 + 0.74863877*exp((-
exp(x)/0.6115313803))) * exp(x)*y- (l+1)*z:
k2z:=- (E- (8/exp(x+0.5*d)) * (0.254261524 +

```

```

0.74863877*exp((-exp(x+0.5*d)/0.6115313803))) *
exp(x+0.5*d)*y-(1+1)*(z+0.5*k1z):
k3z:=- (E-(8/exp(x+0.5*d))*(0.254261524 +
0.74863877*exp((-exp(x+0.5*d)/0.6115313803))) *
exp(x+0.5*d)*y-(1+1)*(z+0.5*k2z):
k4z:=- (E-(8/exp(x+0.5*d))*(0.254261524 +
0.74863877*exp((-exp(x+0.5*d)/0.6115313803))) *
exp(x+0.5*d)*y-(1+1)*(z+0.5*k3z):
y:=y + (d/6)*(k1y + 2*k2y +2*k3y + k4y );
z:=z + (d/6)*(k2z + 2*k2z +2*k3z +k4z );
L:=z/y +exp(-x);
x:=x+d ;
end do;
#-----

```

زیر برنامه محاسبه توابع بسل و نویمن کروی

```
#2-sh_unv_M.B.G_Maple 9.5
#-----

#Bessel Neumann& function calculation on the muffin tin
sphere with derivatives.

#General formula for Bessel and Neumann Functions :
j[1](r):=(-1)^1*(r^1)*((d/dr)^1)*(sin(r)/r);
n[1](r):=-((-1)^1)*(r^1)*((d/dr)^1)*(cos(r)/r);
#l[max]:=1

n[0]:=-cos(r)/r ;
n[1]:=-cos(r)/r^2 -sin(r)/r ;
j[0]:=sin(r)/r ;
j[1]:=sin(r)/r -cos(r)/r ;

np[0]:=diff(n[0],r);
np[1]:=diff(n[1],r);
jp[0]:=diff(j[0],r);
jp[1]:=diff(j[1],r);

r[Mt]:=1.11;

n0:=n[0];
n1:=n[1];
j0:=j[0];
j1:=j[1];
np0:=np[0];
```



```
np1:=np[1];
```

```
jp0:=jp[0];
```

```
jp1:=jp[1];
```

```
#-----
```

```
#3-sh_unv_M.B.G_Maple 9.5
#-----
#C[L][M][l][m][l'][m']:=int(int(y[L][M]*y[l][m]*y[l'][m']
,theta=0..Pi),phi=0..2*Pi);#I=complex I
y[0][0]:=1/sqrt(4*Pi);
y[1][1]:=-sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(I*phi);
y[1][-1]:=sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(-I*phi);
y[1][0]:=sqrt(3/(4*Pi))*cos(theta);

  for L from 0 by 1 to 1 do
    for M from -L by 1 to L do
      for l from 0 by 1 to 1 do
        for m from -l by 1 to l do
          for n from 0 by 1 to 1 do
            for f from -n by 1 to n do
C[L][M][l][m][n][f]:=int(int(y[L][M]*y[l][m]*y[n][f],thet
a=0..Pi),phi=0..2*Pi);
printf("C[%d][%d][%d][%d][%d][%d]:=%g
\n",L,M,l,m,n,f,C[L][M][l][m][n][f]);
end do;
end do;
end do;
end do;
```

end do;

end do;

#-----

```
#4-sh_unv_M.B.G_Maple 9.5
#-----
with(LinearAlgebra):
#k vectors in high symmetry point:k[1]=Gama_k,
#k[2]=K_M,k[3]=M_Gama,k[4]=Gama_A
k[1]:=<4/3 * Pi/2.29 *d,0,0>;
k[2]:=<-1/3 * Pi/2.29 * d + 4/3 * Pi/2.29
,Pi*d/(2.29*sqrt(3)),0>;
k[3]:=<-Pi*d/2.29 + Pi/2.29,-Pi*d/(2.29*sqrt(3)) +
Pi/(2.29*sqrt(3)),0>;
k[4]:=<0,0,Pi*d/3.58>;
# position Vectors of Be atoms in crystal
c[1],c[2];
c[1]:=<0,-0.3816666666*sqrt(3),-0.25*3.58>;
c[2]:=<0,0.3816666666*sqrt(3),0.25*3.58>;
#calculation of D1_LM_jj' ,Gama_K direction
y[0][0]:=1/sqrt(4*Pi);
y[1][1]:=-sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(I*phi);
y[1][-1]:=sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(-I*phi);
y[1][0]:=sqrt(3/(4*Pi))*cos(theta);
Phi[1][2]:=DotProduct(k[1],c[1]-c[2]);
Phi[2][1]:=DotProduct(k[1],c[2]-c[1]);
```

```

Phi[1][1]:=0;

Phi[2][2]:=0;

zeta:=1000:

s:=0:

theta:=Pi/2:

phi:=0:

a:=2.29:

c:=3.58:

k:=4*Pi*d/(3*a):

for E from -1 by 0.1 to 0.1 do
for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
for L from 0 by 1 to 1 do
for M from -L by 1 to L do
for o from 1 by 1 to 2 do
for n from 1 by 1 to 2 do
for d from 0 by 0.01 to mu do

s:=evalf(s+(k^L)*exp(-k^2/zeta)*y[L][M]/((k)^2 -E)):

end do;

D1[L][M][E][mu][o][n]:=evalf((-
(4*Pi/(16.258))*((sqrt(E))^(-
L))*exp(E/zeta)*s)*exp(I*Phi[o][n]));

end do;

end do;

end do;

end do;

```

```

end do;

end do;

for L from 0 by 1 to 1 do
  for M from -L by 1 to L do
    for E from -1 by 0.1 to -0.1 do
      for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
        for o from 1 by 1 to 2 do
          for n from 1 by 1 to 2 do
            printf("D1 [%d] [%d] [%g] [%g] [%g] [%g] :=%a
\n", L, M, E, mu, o, n, D1[L][M][E][mu][o][n]); #o=j, n=jprim
          end do;
        end do;
      end do;
    end do;
  end do;
end do;

end do;

#-----

k[1]:=<4/3 * Pi/2.29 * d, 0, 0>; with(LinearAlgebra) :
k[2]:=<-1/3 * Pi/2.29 * d + 4/3 * Pi/2.29
, Pi*d/(2.29*sqrt(3)), 0>;

k[3]:=<-Pi*d/2.29 + Pi/2.29, -Pi*d/(2.29*sqrt(3)) +
Pi/(2.29*sqrt(3)), 0>;

k[4]:=<0, 0, Pi*d/3.58>;

c[1]:=<0, -0.3816666666*sqrt(3), -0.25*3.58>;

```

```

end do;

end do;

for L from 0 by 1 to 1 do
  for M from -L by 1 to L do
    for E from -1 by 0.1 to -0.1 do
      for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
        for o from 1 by 1 to 2 do
          for n from 1 by 1 to 2 do
            printf("D1[%d][%d][%g][%g][%g][%g]:=%a
\n",L,M,E,mu,o,n,D1[L][M][E][mu][o][n]);#o=j,n=jprim
          end do;
        end do;
      end do;
    end do;
  end do;
end do;

end do;

end do;

#-----

k[1]:=<4/3 * Pi/2.29 * d,0,0>;with(LinearAlgebra):
k[2]:=<-1/3 * Pi/2.29 * d + 4/3 * Pi/2.29
,Pi*d/(2.29*sqrt(3)),0>;

k[3]:=<-Pi*d/2.29 + Pi/2.29,-Pi*d/(2.29*sqrt(3)) +
Pi/(2.29*sqrt(3)),0>;

k[4]:=<0,0,Pi*d/3.58>;

c[1]:=<0,-0.3816666666*sqrt(3),-0.25*3.58>;

```

```

c[2]:=<0,0.38166666666*sqrt(3),0.25*3.58>;
#calculation of D1_LM_jj' ,GAMA_A1 direction
y[0][0]:=1/sqrt(4*Pi);
y[1][1]:=-sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(I*phi);
y[1][-1]:=sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(-I*phi);
y[1][0]:=sqrt(3/(4*Pi))*cos(theta);
Phi[1][2]:=DotProduct(k[4],c[1]-c[2]);
Phi[2][1]:=DotProduct(k[4],c[2]-c[1]);
Phi[1][1]:=0;
Phi[2][2]:=0;
zeta:=1000:
s:=0:
theta:=0:
phi:=0:
a:=2.29:
c:=3.58:
k:=Pi*d/3.58;
for E from -1 by 0.1 to 0.1 do
for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
for L from 0 by 1 to 1 do
for M from -L by 1 to L do
for o from 1 by 1 to 2 do
for n from 1 by 1 to 2 do
for d from 0 by 0.01 to mu do

```



```

s:=evalf(s+(k^L)*exp(-k^2/zeta)*y[L][M]/((k)^2 -E)):
end do;

D1[L][M][E][mu][o][n]:=evalf((-
(4*Pi/(16.258))*(sqrt(E))^(-
L))*exp(E/zeta)*s)*exp(I*Phi[o][n]));
end do;
end do;
end do;
end do;
end do;
end do;

for L from 0 by 1 to 1 do
  for M from -L by 1 to L do
    for E from -1 by 0.1 to -0.1 do
      for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
        for o from 1 by 1 to 2 do
          for n from 1 by 1 to 2 do
            printf("D1[%d][%d][%g][%g][%g][%g]:=%a
\n",L,M,E,mu,o,n,D1[L][M][E][mu][o][n]);#o=j,n=jprim
          end do;
        end do;
      end do;
    end do;
  end do;
end do;

```

```
end do;
```

```
#-----  
#-----
```

```
k[1]:=<4/3 * Pi/2.29 * d,0,0>;with(LinearAlgebra):
```

```
k[2]:=<-1/3 * Pi/2.29 * d + 4/3 * Pi/2.29  
,Pi*d/(2.29*sqrt(3)),0>;
```

```
k[3]:=<-Pi*d/2.29 + Pi/2.29,-Pi*d/(2.29*sqrt(3)) +  
Pi/(2.29*sqrt(3)),0>;
```

```
k[4]:=<0,0,Pi*d/3.58>;
```

```
c[1]:=<0,-0.3816666666*sqrt(3),-0.25*3.58>;
```

```
c[2]:=<0,0.3816666666*sqrt(3),0.25*3.58>;
```

```
#calculation of D1_LM_jj' ,K_M direction
```

```
y[0][0]:=1/sqrt(4*Pi);
```

```
y[1][1]:=-sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(I*phi);
```

```
y[1][-1]:=sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(-I*phi);
```

```
y[1][0]:=sqrt(3/(4*Pi))*cos(theta);
```

```
Phi[1][2]:=DotProduct(k[2],c[1]-c[2]);
```

```
Phi[2][1]:=DotProduct(k[2],c[2]-c[1]);
```

```
Phi[1][1]:=0;
```

```
Phi[2][2]:=0;
```

```
zeta:=1000:
```

```
s:=0:
```

```
theta:=Pi/2:
```

```
phi:=0.523:
```

```

a:=2.29:
c:=3.58:
k:=((-Pi*d/(3*a) + 4*Pi/(3*a))^2
+(Pi*d/(a*sqrt(3)))^2)^0.5:
for E from -1 by 0.1 to 0.1 do
for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
for L from 0 by 1 to 1 do
for M from -L by 1 to L do
for o from 1 by 1 to 2 do
for n from 1 by 1 to 2 do
for d from 0 by 0.01 to mu do
s:=evalf(s+(k^L)*exp(-k^2/zeta)*y[L][M]/((k)^2 -E)):
end do;
D1[L][M][E][mu][o][n]:=evalf((-
(4*Pi/(16.258))*((sqrt(E))^(-
L))*exp(E/zeta)*s)*exp(I*Phi[o][n]));
end do;
end do;
end do;
end do;
end do;
end do;

for L from 0 by 1 to 1 do
for M from -L by 1 to L do

```

```

for E from -1 by 0.1 to -0.1 do
for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
  for o from 1 by 1 to 2 do
for n from 1 by 1 to 2 do
printf("D1[%d][%d][%g][%g][%g][%g]:= %a
\n",L,M,E,mu,o,n,D1[L][M][E][mu][o][n]);#o=j,n=jprim
end do;
end do;
end do;
end do;
end do;
end do;

k[1]:=<4/3 * Pi/2.29 * d,0,0>;with(LinearAlgebra):
k[2]:=<-1/3 * Pi/2.29 * d + 4/3 * Pi/2.29
,Pi*d/(2.29*sqrt(3)),0>;
k[3]:=<-Pi*d/2.29 + Pi/2.29,-Pi*d/(2.29*sqrt(3)) +
Pi/(2.29*sqrt(3)),0>;
k[4]:=<0,0,Pi*d/3.58>;
c[1]:=<0,-0.3816666666*sqrt(3),-0.25*3.58>;
c[2]:=<0,0.3816666666*sqrt(3),0.25*3.58>;
#calculation of D1_LM_jj' ,M_GAMA direction
y[0][0]:=1/sqrt(4*Pi);
y[1][1]:=-sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(I*phi);
y[1][-1]:=sqrt(3/(8*Pi))*sin(theta)*exp(-I*phi);
y[1][0]:=sqrt(3/(4*Pi))*cos(theta);

```

```

Phi[1][2]:=DotProduct(k[3],c[1]-c[2]);
Phi[2][1]:=DotProduct(k[3],c[2]-c[1]);
Phi[1][1]:=0;
Phi[2][2]:=0;
zeta:=1000;
s:=0;
theta:=Pi/2;
phi:=1.047;
a:=2.29;
c:=3.58;
k:=((-Pi*d/a + Pi/a)^2+(-Pi*d/(a*sqrt(3)) +
Pi/(a*sqrt(3)))^2)^0.5;
for E from -1 by 0.1 to 0.1 do
for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
for L from 0 by 1 to 1 do
for M from -L by 1 to L do
for o from 1 by 1 to 2 do
for n from 1 by 1 to 2 do
for d from 0 by 0.01 to mu do
s:=evalf(s+(k^L)*exp(-k^2/zeta)*y[L][M]/((k)^2 -E));
end do;
D1[L][M][E][mu][o][n]:=evalf((-
(4*Pi/(16.258))*((sqrt(E))^(-
L))*exp(E/zeta)*s)*exp(I*Phi[o][n]));

```

```

end do;

end do;

end do;

end do;

end do;

end do;

for L from 0 by 1 to 1 do
  for M from -L by 1 to L do
    for E from -1 by 0.1 to -0.1 do
      for mu from 0.1 by 0.1 to 1 do
        for o from 1 by 1 to 2 do
          for n from 1 by 1 to 2 do
            printf("D1[%d][%d][%g][%g][%g][%g]:=%a
\n",L,M,E,mu,o,n,D1[L][M][E][mu][o][n]);#o=j,n=jprim
          end do;
        end do;
      end do;
    end do;
  end do;
end do;

end do;

#-----
# D3_[00] calculation zeta=1000,n=100

zeta:=1000;

for E from 0 by -0.1 to -1 do

Energy:=E;

```

```
D3_[00]:= evalf(-  
  (sqrt(zeta)/(2*Pi))*sum(((E/zeta)^n)/((n!)*(2*n-  
  1)),n=1..100));  
end do;  
#-----
```

## منابع و مراجع :

- [1]- Arfken.George, **Mathematical Method for Physicists**, Third Edition , Academic Press, Inc, 1985
- [۲]- سرکرده ای.محمد رضا، روشهای ریاضی در فیزیک، انتشارات دانشگاه الزهراء، جلد دوم، ۱۳۸۳
- [3]-Boucher. **An Introduction to Study of Integral Equations**. Cambridge Tracts in Mathematics and Mathematical Physics, No.10.New York: Hafner, 1960.
- [4]-Duffy. G .**Green's functions with applications**,CHAPMAN&HALL/CRC,2001.
- [5]-Stakgold .I .**Green's Function and Boundary Value Problems** ,New York : Wiley ,1979.
- [6]- Ashcroft.N , Mermin. N Daivid, **Solid State Theory** (McGraw-Hill Book Company , New York ,1970)
- [7]- Lipson.H and Cochran .W, **The determination of crystal structures** ,3<sup>rd</sup> ed.,G.Bell and Sons. London ,1966.
- [8]-Kittel. C ,**Introduction to Solid State Physies** . Fifth Edition ,Wiley Eastern Limited ,1983.
- [9]- Kohn.W and Rostoker. N, Phys.Rev, 94:5,1111 (1953)
- [10]- Doniach. S , Sondheimer .E.H, (**Green's Function for Solid State Physicists**) W.W.Benjamin,Inc.1966
- [11]- Ham .F.S , Segall .B. Phys.Rev, 124 : 6 , 1786 (1961)
- [12]- Schiff .L .I, **Quantum Mechanics** . (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1979)
- [13]-Nassrin Y Moghadam, G M Stocks, X-G Zhang, D M C Nicholson, W A Shelton, Yang Wang and J S Faulkner. J. Phys. : Condense Matter 13 (1999)
- [14]- Segall . B. Phys.Rev, 105:1 , 108 (1956)
- [15]- Harrison .W A, **Solid State Theory** (McGraw-Hill Book Company, New York, 1970)
- [16]- Altman .S L ,**Band Theory of Metals** (Pergramon Press ,New York ,1970)



- [17]- Lowdin .P.O , Adv. Phys . 5,1(1956)
- [18]- Slater .J.C . **Quantum Theory of Atomic Structure** (McGraw-Hill Book Company , New York ,1960)
- [19]- Matthiss. L.F , Phys .Rev. 133 :5A1339(1963)
- [20]- Fletcher .G.C .**Electron band theory of solids** , North Holland ,1971.
- [21]- Wyckoff .Ralph.W.G. **Crystal Structure**, (John Wiley & Sons, New York,1963)
- [22]- Herman .F , Skillman .S, **Atomic Structure Calculation** (Prentice Hall ,Inc.New York ,1970)
- [23]- Loucks .T.L , Cutler .P.H , Phys.Rev. 133:A819 (1964)
- [24]- Harrison .P, **Computational Methods in Physics** , Chemistry and Biology . John Wiley & Sons Ltd
- [25]- Wildberger. K, Zeller. R , Dederichs .P.H, Phys.Rev .B .55 (1996)
- [26]- Moghadam .N. Y , Stocks .G. M, Ujfalussy. B , Shelton. W. A , Gonis. A and Faulkner .J. S , J. Phys .: Condense .Matter (1999)
- [27]- N. Moghadam , Stocks .G. M, Ujfalussy. B, Shelton. W. A , Gonis. A and Faulkner. J. S, **Application of Screened Korringa-Kohn-Rostoker Method** ,J.Phys.: Condense Matter 11 (1999)
- [28]-Korringa J. Physica , 392(1947)
- [29]- Slater .J.C , **Quantum Theory of Atoms .Molecules and Solid State** (Academic Press , 1966)
- [30]- Slater .J.C , **Quantum Theory of matter** (McGraw-Hill Book Company , New York ,1968)
- [31]- Gasiorowicz. S, **Quantum Physics** Second Edition John Wiley & Sons,1999
- [32]- Sakurai. J.J, **Modern Quantum Mechanics** , John Wiley & Sons,1994
- [33]- Jackson J D , **Classical Electrodynamics** ,Third Edition (John Wiley & Sons .Inc .1999)
- [34]-Butler W H .Phys.Rev .B(1990)
- [35]- Kotani.T , Hisazumi.A Vol:54, Phys.Rev.B.(1996)

[36]- Terrel J.H, Phys .Letters 8 ,149 (1964)

[37]- Segall . B, **Energy Band of Aluminum**. Phys.Rev (1961)



**Determination of Beryllium Band Structure in  
Ground State by Green Function Method  
(KKR)**