حساب من البدء لبنية بعض المواد وخواصها باستخدام الكمون الزائف

عمار بايزيد و فخري كتوت و مصطفى صائم الدهر

قسم الفيزياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق ـ سورية

تاريـخ الإيداع 2004/07/27
قبل للنشـر في 2005/02/28

الملخص

لقد استخدمنا طرقاً عددية لحل معادلات Kohn-Sham من أجل نظرية الكثافة التابعيـة مـن خـلال تقريب الكثافة المحلية، وقمنا بذلك باستخدام كمونات زائفة مختلفة للحصول على بنيـة بعـض المـواد وخواصها (السيليسيوم Si، النحاس Cu ، والنيكل Ni).

لقد استخدمنا عدداً من الكمونات الزائفة للوصول إلى أكثر النتائج دقة، كما قمنا بـإجراء حـسابات متعددة عن طريق اختيار نماذج مختلفة من النقاط-K، وطرائق عددية مختلفة من أجل تحقيـق الغايـة نفسها.

إن نتائج الحسابات التي تم التوصل إليها متوافقة توافقاً كبيراً مع النتائج التجريبية، إن هـذا يمكننـا من استخدام هذه الطريقة في حسابات مستقبلية لدراسة خواص مواد متعددة.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة التابعية، تقريب الكثافة المحلية، الكمـون الزائـف، معادلات كون-شام.

Ab-initio Pseudopotential Calculations of Structure and Properties of Materials

Ammar Bayazid, Fakhri Katout, and Moustafa Sayem El-Dahr

Department of Physics-Faculty of Sciences-Damascus University

Received 27/07/2004
Accepted 28/02/2005

ABSTRACT

We have used numerical methods to solve the Kohn-Sham equations of the Density Functional Theory DFT, within local density approximation LDA employing different pseudopotentials in order to obtain equilibrium structure and properties of some materials (namely Si, Cu, and Ni). We used in these calculations a number of pseudopotentials in order to obtain the most accurate results, and we varied the computational procedure by choosing different K-point sampling and different numerical methods for the same purpose.

The results we have obtained from these ab initio calculations are in good agreement with experimental results, which allows us to use the same techniques for further study of some properties of materials.

words: Density Functional Theory (DFT), Local Density Approximation (LDA), Pseudopotential, Plane-Wave, Kohn-Sham equation.

المقـدمـة

تقدم تطبيقات الكمون الزائف دعماً كبيراً لفيزياء الجسم الصلب [1] فقد تمكننـا مـن المعرفة الدقيقة لبنية الجسم الصلب المدروس بعيداً عن استخدام الوسـائل التجريبيـة أو الخوض في التجارب المعقدة.تعتمد كل الحسابات النظرية على حل معادلـة شـرودنغر للجسم الصلب:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\ldots\mathbf{r}_N)=E\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\ldots\mathbf{r}_N),$$

حيث: $\hat{H}$ ، $\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\ldots\mathbf{r}_N)$ و E هي الهاملتوني والتوابـع الموجيـة للمواد المدروسة والطاقة الكلية للجملة ويكتب الهاملتوني على الشكل الآتي:

$$\hat{H}=-\sum_{i=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}}\nabla^2_{\mathbf{R}_i}-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2_{\mathbf{r}_i}+\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i}^{M}\sum_{j>i}^{M}\frac{Z_iZ_j}{|\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j|}$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_je}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_j|}+\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|},$$

حيث N,M عدد النوى والإلكترونات في الجملة ولـدينا Z و Rهـي شـحنة النـوى وموقعها، وقد تم الرمز لكتلتها بـ ـ m ذات الـدليل Z . r,e هـي شـحنة الإلكتـرون وموضعه، وكتلة الإلكترون هي m ذات الدليل i. يمثل الحدان الأول والثاني في المعادلة السابقة الطاقة الحركية للنوى والإلكترونات على الترتيب، أما بقية الحدود فهـي الطاقـة الكامنة الكولونية الناتجة عن تنافر أيون- أيون، تجاذب أيون- إلكترون ، تنافر إلكتـرون – إلكترون على الترتيب.

من الواضح أن هذه المعادلة مستحيلة الحل بهذا الشكل لذلك كان لابد من تطبيق بعض التقريبات:

- تسمح لنا نظريـة الكثافـة التابعيـة Density Functional Theory (DFT) [2] بتحديد خصائص الحالة الدنيا (مثل الطاقة الكلية) للجملة وذلك من خلال توابع كثافة الإلكترونات، ويتم تطبيق هذه النظرية بالاعتماد على صـيغة

Kohn-Sham التي تنتقل بنا من هاملتوني لجسيمات متعددة وإلكترونات متفاعلة في كمون حقيقي إلى هاملتوني وحيد لمجموعة من الجسيمات في كمون زائف.

- تتلخص فكرة كون-شام Kohn-Sham بتحويل جملة الإلكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي إلى جملة افتراضية غير متفاعلة تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون كون-شام الناشئ عن جسيم-وحيد $v_{KS}(r)$، وما دامت صيغة كون-شام تقودنا إلى كثافة الجملة الحقيقية نفسها فهي دقيقة جداً. لكننا عملياً نحتاج إلى تقريبات تخلصنا من كون تابع طاقة التبادل-ارتباط $E_{XC}[n(r)]$ في معادلة كون-شام غير معرف. وفي الواقع فإن هذا الحد هو السبب في التأخر الزمني بين ظهور فكرة النظرية وبين التطبيقات الحسابية الناجحة المستفيدة من تلك النظرية، ولابد من الإشارة إلى أن البحوث مازالت مستمرة لتطوير تقريبات قادرة على حساب طاقة التبادل-ارتباط بشكل دقيق.
- إن مجموعة الخوارزميات المستخدمة تعتمد على مبدأ مبرهن عليه من خلال نظرية Hohenberg-Kohn [3] والتي تنص على أنه لحساب الخصائص الفيزيائية لجملة يجب تحديد السوية الإلكترونية التي تعطينا الحد الأدنى لطاقة Kohn-Sham الكلية. وللحصول على ذلك يتم العمل بشكل تكراري على تابع موجي أحادي تجريبي حتى الحصول على الطاقة الكلية الدنيا.
- في الحسابات العددية لا يمكن تطبيق نظرية الكثافة التابعية إلا بالرجوع إلى عدد من التقريبات، إن التقريب المستخدم في الحسابات هو تقريب الكثافة المحلية Local Density Approximation (LDA) والذي يستبدل في ذلك الموضع الطاقة التبادلية–الترابطية (Exchange-Correlation) الحقيقية بأخرى تتضمن غازاً إلكترونياً متجانساً يتمتع بالكثافة نفسها (لأن الغاز المتجانس هو الجملة الوحيدة التي تحدد فيها الطاقة التبادلية–الترابطية بشكل تام).
- خلال العقدين الماضيين طُورت ودرست عدة كمونات زائفة [4,5,6,7]أشهرها كمون انحفاظ التنظيم (Norm-conserving) الذي تم على يد الثلاثي (Bachelet, Hamann, Schlüter) [4] كذلك الكمونات الزائفة التي وضعها (Pedrew, Burke, Ernzenhot) [8] ومن قبل (Gonze, Stumpf, Scheffler) [9]. لقد كان أول من قام بهذه الحسابات هما (Phillips, Kleinman) [10] إذ قدما كموناً زائفاً سمي باسمهما وصمم هذا الكمون ليشرح العصابات الطاقية للإلكترونات شبه-الحرة. ثم ظهرت الكمونات الزائفة شبه

التجريبية، وأخيراً تمت صياغة الكمون فائق الدقة Ultra-Soft والذي قدمه Vanderbilt [7] .

- نظراً لعدم توافر مراجع عربية تتحدث بالتفصيل عن نظرية Kohn-Sham وتقريب الكثافة المحلية فضلاً عن أنواع الكمونات الزائفة الأكثر شهرة؛ ونظراً لطول المعادلات المرافقة لهذه النظريات لم ترفق بورقة البحث هذه.

تفصيلات حسابية

a. تعتمد الحسابات العددية على نوع التقريب المطبق على نظرية تابع الكثافة، فهناك مثلاً تقريب Generalized Gradient Approximation (GGA) [8] والذي يستخدم في حساب بنية المركبات الكيميائية وخواصها. وقد تمت الحسابات العددية التي قمنا بها باستخدام تقريب الكثافة المحلية Local Density Approximation (LDA) لأنه يعطي أكثر النتائج دقة في حسابات الجسم الصلب [11,1] .
b. سيتم تطبيق نوعين من الكمونات الزائفة المذكورة سابقاً بغية المقارنة بين النتائج المختلفة.
c. من أجل ضبط العمليات الحسابية يجب اختيار عدد كافٍ من النقاط K-Point Sampling فمن أجل معدن ما يجب اختيار عدد كافٍ لتمثيل سطوح فيرمي من أجل المادة المدروسة.
d. ومن أجل التعبير تعبيراً دقيقاً عن التوابع الموجية، سيتم تمثيلها بعدد كافٍ من توابع النشر الأساسية Basic Functions وذلك بالتحكم بقيمة طاقة القطع(E cut-off)

النتائج الحسابية ومناقشتها

نتائج عنصر السيليسيوم:Si

تم حساب الطاقة الكلية للسيليسيوم مع تغيير عدد النقاط K- point. يبين الجدول (1) النتائج التي تم الحصول عليها، ومن خلاله يتضح أن القيمة الدنيا للطاقة الكلية تم الحصول عليها من أجل طاقة قطع قيمتها 20 Ryd رايدبرغ.

ملاحظة: لقد تم احتساب تغير قيمة الطاقة الكلية مع تغير قيمة طاقة القطع من أجل حالتين الأولى من أجل تمثيل باستخدام 2 K-Point والثانية باستخدام 10 K-Point وهذا الاختيار عائد إلى بنية المادة المدروسة. والسيليسيوم في حالتنا هذه (كما هو الحال بالنسبة

للنيكل والنحاس) ذو بنية مكعبة مركزية الوجوه Cubic F (FCC). وكون هذه البنية مـن أكثر البنى القابلة للاختزال نظراً للتناظرات في شبكتها البلورية لذلك يمكن تمثيلها باعتماد نقطتين أو عشر نقاط (K-Point Sampling) [15] (قـيم هـذه النقـاط مـأخوذة مـن خوارزميات مطبقة في برنامج الحساب المعتمد)، وكانت النتيجة أن القـيم الناتجـة عـن التمثيل باستخدام عشر نقاط هو الأكثر مقاربة للنتائج المنشورة عالمياً. فحسب الشكل (1) قيمة الطاقة الكلية هي: E = -15.84453 RYD وحسب المراجع المعتمدة [15] القيمـة هي E= - 15.88870 RYD.

الجدول (1) يبين قيمة الطاقة الكلية للسيليسيوم من أجل عدد نقاط-K مختلفة

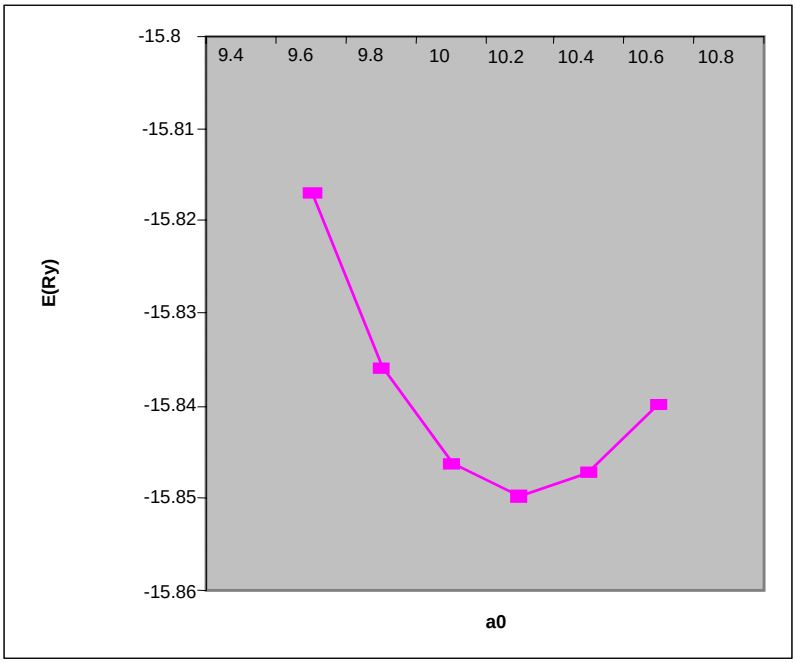
E cut-off (Ryd)	K-points	E (Ryd)
10	2	-15.73638
12	2	-15.78879
20	2	-15.83766
4	10	-15.31243
12	10	-15.80189
20	10	-15.84958

واعتماداً عليه تم اختيار طاقة القطع المثلى (20 Ryd) (لأنها توافق القيمة الدنيا للطاقة الكلية حسب نظرية Hohenberg-Kohn) ومن ثم تم تغيير قيمة البعد الـشبكي، ويبـين الجدول (2) النتائج التي تم الحصول عليها. كما يبين الشكل (1) كيف يمكن حساب البعد الشبكي من خلال القيمة الدنياالحدية على المنحني، واعتماداً على ذلك نجد أن قيمة البعـد الشبكي المحسوبة هي 10.2 AU وهذا مقبول بشكل ممتاز فقد تمت مقارنة النتـائج مـع العديد من البحوث التي تعتمد على خوارزميات حسابية، وهناك مؤسسات مختصة اليـوم بالقيام بالمقارنات بين تلك الخوارزميات - على سـبيل المثـال National Institute of Standards and Technology. كما تمت مقارنة النتائج مع القيم المحـسوبة تجريبيـاً، والمتوافرة في العديد من المقالات والمراجع –على سبيل المثال- [15، 16]).

الجدول (2) يبين قيمة الطاقة الكلية للسيليسيوم من أجل قيم مختلفة للبعد الشبكي a.

$a\,(au)$	E(Ryd)
9.6	-15.8169
9.8	-15.8359
10	-15.8463

10.2	-15.8498
10.4	-15.8473
10.6	-15.8399

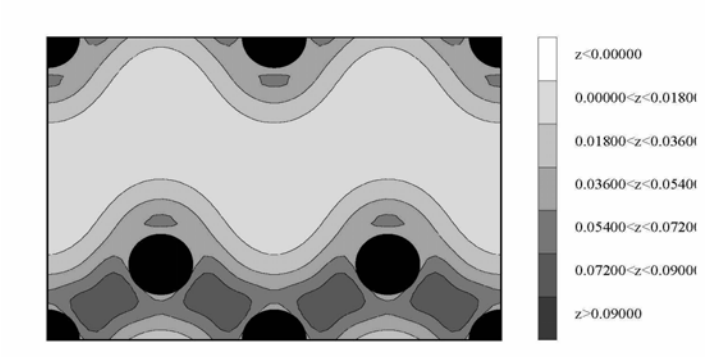


الشكل (1) حساب البعد الشبكي لعنصر السيليسيوم

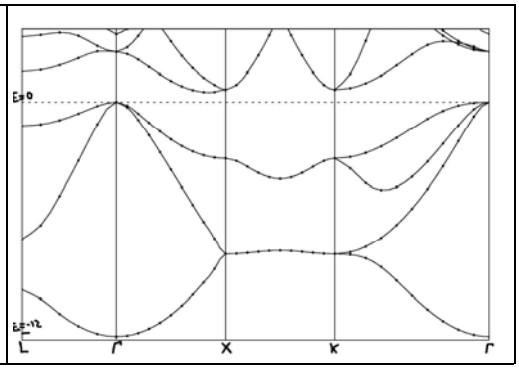
ثم قمنا اعتماداً على قيمة البعد الشبكي المحسوب من المرحلة السابقة بحساب الطاقة الكلية للسيليسيوم وذلك من أجل نوعين مختلفين من الكمون الزائف، الأول هو الكمون فائق الدقة والذي من أجله كانت قيمة الطاقة الكلية تساوي E = -15.84453 RYD، كما تم حساب الطاقة الكلية من أجل كمون انحفاظ التنظيم وكانت القيمة مساوية إلى E = -15.73871 RYD ونلاحظ أن كلتا القيمتين مقبولتان ولكن النتيجة الأولى أقرب للقيمة المنشورة حسب [15] وذلك لأن الكمون فائق الدقة قد تمت صياغته مؤخراً بالاعتماد على كمون انحفاظ التنظيم مع إدخال بعض التحسينات العددية عليه. علماً أن هذه الكمونات الزائفة ليست إلا مقاربات عددية، وقد كان كمون انحفاظ التنظيم هو الأكثر شهرة واستخداماً حتى قام فاندربيلت بإدخال بعض التحسينات عليه ليصل به إلى شكله الحالي المعروف باسم الكمون فائق الدقة.

وبعد الحصول على النتائج السابقة واعتماد القيمة المناسبة للثابت الشبكي وقيمة الطاقة الكلية ونوع الكمون الزائف المستخدم تم حساب توزع الكثافة الإلكترونية من أجل مقطـع معين كما تم حساب العصابات الطاقية ورسمها.

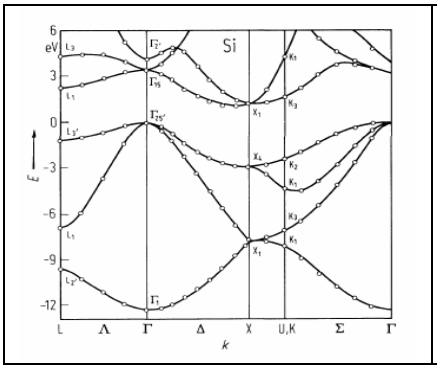
يوضح الشكل (2) توزع الكثافة الإلكترونيـة فـي المـستوي [1,1,1]، كمـا يبـين الشكل (3) العصابات الطاقية للسيليسيوم، أما الـشكل (3) فيبـين العـصابات الطاقيـة التجريبية للسيليسيوم حسب [16].



الشكل (2) توزع الكثافة من أجل السيليسيوم



الشكل (3) العصابات الطاقية للسيليسيوم



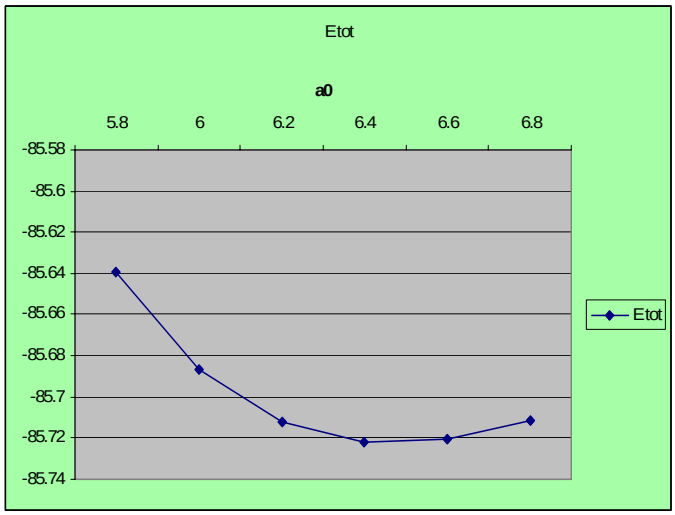
الشكل (3) العصابات الطاقية التجريبية للسيليسيوم [16]

نتائج عنصر النيكل: Ni

كما في عنصر السيليسيوم فقد تم حساب الطاقة الكلية لعنصر النيكل مـن أجـل قـيم مختلفة للبعد الشبكي، ويبين الجدول (3) القيم المحسوبة كما يبين الشكل (4) النهاية الحدية للبعد الشبكي.

الجدول (3) يبين قيمة الطاقة الكلية للنيكل من أجل قيم مختلفة للبعد الشبكي a.

$a\,(au)$	E(Ryd)
5.8	-85.6397
6.0	-85.6868
6.2	-85.7123
6.4	-85.7219
6.6	-85.7204
6.8	-85.7111



الشكل (4) حساب البعد الشبكي لعنصر النيكل

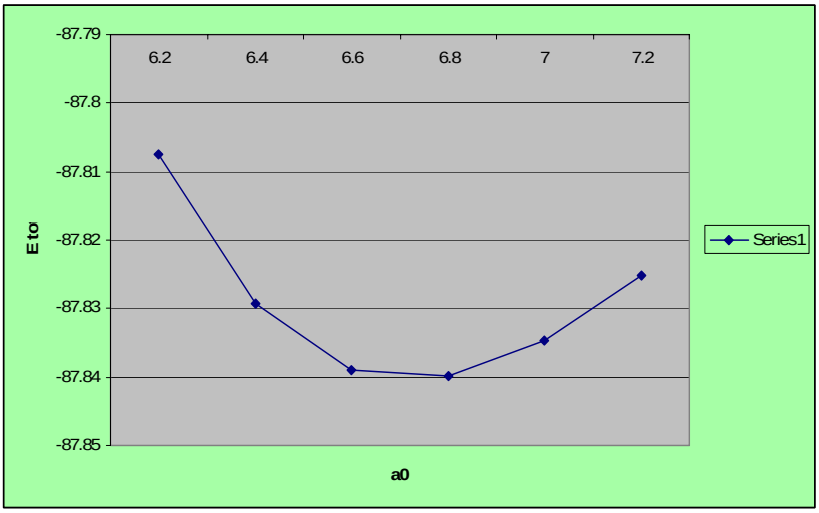
نجد من الجدول (3) ومن الشكل (4) أن قيمة البعد الشبكي المحسوبة هي:
a= 6.4 au = 3.39° A وبالمقارنة فإن قيمة البعد الشبكي وفق [17] هو a=3.52° A .

نتائج عنصر النحاس:Cu

تم حساب الطاقة الكلية من أجل قيم مختلفة للبعد الشبكي و يبين الجـدول (4) القـيم المحسوبة، كما يبين الشكل(5) النهاية الحدية للبعد الشبكي.

الجدول (4) يبين قيمة الطاقة الكلية للنحاس من أجل قيم مختلفة للبعد الشبكي a

$a\,(au)$	E(Ryd)
6.2	-87.80748
6.4	-87.82932
6.6	-87.83896
6.8	-87.83989
7.0	-87.83471
7.2	-87.82528



الشكل (5) حساب البعد الشبكي لعنصر النحاس

ومنه نجد من الجدول (4) ومن الشكل (5) أن قيمة البعد الشبكي المحسوبة هي:
a= 6.8 au = 3.6° A وبالمقارنة فإن قيمة البعد الشبكي وفق [17] هيA a=3.61° .

النتيجة والتوصيات

لقد أظهرت الحسابات التي قمنا بها والمعتمدة على الكمون الزائف النتائج الآتية:

1. إمكانية ضبط دقة الطرائق العددية المستخدمة في الحسابات عن طريق ضـبط E_{cut} واختيار التقريبات العددية المناسبة وبذلك حصلنا على نتائج حسابية تتوافق والقياسات التجريبية المنشورة عالمياً، وذلك من أجل حساب ثابت الشبكة البلورية والطاقة الكلية من أجل عناصر Cu وNi وSi.
2. يمكن استخدام هذه الطرائق الحسابية من مبادئ أولية للقيام بحسابات نظريـة لبنيـة المواد وخواصها عموماً، وبشكل خاص يمكن أن تكون هذه الطرائق مفيـدة عنـدما تكون القياسات التجريبية متعذرة، مثلاً ظروف درجات الحرارة العالية أو الـضغوط العالية [5,6].

تمت هذه الحسابات باستخدام مجموعة البرمجيات PWSCF [14] المعدة لتعمل على نظام التشغيل Linux، وتمت الحسابات باستخدام الحواسب في مخبر الفيزياء الحاسـوبية في قسم الفيزياء، بكلية العلوم - جامعة دمشق.

كلمة شكر

يود المؤلفون التقدم بالشكر إلى الأستاذ الدكتور سعيد محاسنة على مساهمته في هذا العمل

REFERENCES

[1] Pichett, W. Z. (1989). Comput. Phys. Rep. 9.115.

[2] Kohn, W., and Sham. L. J. (1965). Phys.Rev. 140, A 1133.

[3] Hohenberg, P. and Kohn. W. (1964). Phys. Rev. 136, 864 B.

[4] Bachelet, G. B., Hamann, D.R. and Schlüter, M. (1982). Phys Rev:B vol 26.

[5] Troullier, N., Martins, José L. (1991). Phys Rev:B vol 43.

[6] Hamann, D. R., Schlüter, M. Chiang, C. (1979). Phys. Rev. Letters, vol 43.

[7] Vanderbilt, David. (1990). Phys Rev:B vol 41.

[8] Pedrew, J. P., Burke, K. and Ernzenhot, M. (1996). Phys. Rev. lett. 77 3865.

[9] Gonze, X., Stumpf, R., Scheffler. M. (1991). Phys Rev:B vol 44.

[10] Phillips, J. C. and Kleinman, L. (1956). Phys Rev.116. 287.

[11] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos. J. D. (1992). Rev of Modern Phy, vol 64.

[12] Mujica, A., Angel Rubio, Muñoz, A. Needs, R. J. (2003). Rev of Modern Phy, vol 75.

[13] Liu, G. C., Lu, Z. W., and Klien, B. M. (1995). Phys Rev:B vol 51.

[14] Baroni, S., Dal Corso, A., Gironcoli, S. de and Giannozzi, P. http://www.pwscf.org .

[15] Corso, A. Dal. (1996). "Reciprocal space integration and special points", in 'Quantum-Mechanical Ab-initio calculation of the Properties of Crystalline Materials', (Springer, Berlin).

[16] Modelung, Otfried. (2004) Semiconductors: Data Handbook, Springer.

[17] Kittel, C. (1995). "Introduction to Solid State Physics" 7th edition, Wiley.