

ساختار الکترونی مواد

ناصر نفری*

الکترون‌ها با یکدیگر و با هسته‌ها برهمکنش کولنی دارند و احتمالاً تحت تأثیر میدان‌های الکترومغناطیسی خارجی نیز قرار دارند. حل دقیق این مسئله نیز در اکثر موارد امکان پذیر نبوده است.

دو راه حل تقریبی وجود دارد:

۱. هامیلتونی دستگاه الکترونی را، با در نظر داشتن خواص فیزیکی آن، تا آنجا که ممکن است ساده کنیم. به عبارت دیگر یک هامیلتونی الگویی بسازیم که قادر است خواص فیزیکی دستگاه را دست کم به طور کیفی پیش‌بینی کند. الگوهای ژله‌ای، هابارد، اندرسون و کاندو الگوهای هستند که هر یک توانایی توصیف دستگاه مورد نظر را دارند.

۲. برای به دست آوردن تابع موج بس الکترونی دستگاه از روش‌هایی استفاده می‌کنیم که با تقریب خوبی کمیت‌های فیزیکی دستگاه را می‌دهند. در اینجا می‌توان از روش‌های وردشی، نظریه تابعی چگالی (DFT)، تابع موج جاسترو و یا توابع پایه همبسته نام برد.

به هر حال، در صورتی که به کمک یکی از دو طریق فوق‌الذکر بتوانیم دستگاه با برهمکنش الکترونی را هم‌ارز دستگاهی متشکل از شبه الکترون‌های بدون برهمکنش و یا شبه الکترون‌هایی با برهمکنش ضعیف قرار دهیم، مسئله قابل حل می‌شود.

در دهه پنجاه میلادی نظریه مایع فرمی لاندائو و در دهه شصت میلادی نظریه تابعی چگالی برای توصیف دستگاه‌هایی با همبستگی ضعیف ارائه شده‌اند. در نظریه مایع فرمی لاندائو فرض می‌شود که یک رابطه یک به یک بین حالات برانگیخته ذرات آزاد یک دستگاه بدون برهمکنش و شبه ذرات یک دستگاه با برهمکنش برقرار است. همچنین فرض می‌شود که برهمکنش بین شبه ذرات ضعیف است. این نظریه یک نظریه پدیده‌شناختی است و مطابق آن رفتار یک مایع فرمی نرمال با برهمکنش به طور کیفی مشابه رفتار یک گاز فرمی بدون برهمکنش (الگوی زومرفلد) است.

نظریه تابعی چگالی بر دو قضیه هوهنبرگ و کوهن (HK) مبتنی است [2] و در عمل از فرمول‌بندی کوهن-شم (KS) برای تبیین ساختار الکترونی مواد در حالت پایه و محاسبه نوارهای انرژی استفاده شده است. در این فرمول‌بندی نیز یک دستگاه با برهمکنش الکترونی را هم‌ارز دستگاهی از شبه الکترون‌های بدون برهمکنش می‌گیرند که تحت تأثیر یک پتانسیل مؤثر قرار دارد.

مطابق قضایای HK، کمیت‌های مشاهده‌پذیر یک دستگاه تابعی‌های متناقص به فردی از چگالی هستند. همچنین بیشتر محاسبات مبتنی بر DFT بر پایه تقریب موضعی چگالی (LDA) استوار بوده است و در بسیاری از موارد نتایج به دست آمده مطابقت خوبی با تجربه داشته است.



ناصر نفری

فیزیکدانان ماده چگال معمولاً به مشاهده و تبیین خواص اتم‌ها، مولکول‌ها، خوشه‌ها، پروتئین‌ها، پلیمرها، ساختارهای نانو، جامدات بلورین، شبه بلورها، بلورهای مایع، مایع‌ها و گازها می‌پردازند. این دستگاه‌ها همگی حاوی مجموعه‌ای از الکترون‌ها و هسته‌ها هستند. یکی از موضوع‌های اساسی فیزیک ماده چگال موضوع ساختار الکترونی این مواد است.

نوشتن عملگر هامیلتونی چنین دستگاه‌هایی کار پیش پا افتاده‌ای است، اما حل دقیق معادله شرودینگر آنها در اکثر موارد امکان‌پذیر نیست. از این رو، در اکثر موارد واقعی می‌باید مسئله را به طور تقریبی حل کنیم. اولین تقریب به تقریب بورن-اوپنهاইمر (BO) معروف است. در این تقریب فرض می‌شود که تابع موج کل یک دستگاه بس‌ذره‌ای را می‌توان به صورت حاصل ضرب تابع موج الکترونی و تابع موج یونی نوشت. منطبق این تقریب برسبک‌تر بودن الکترون‌ها نسبت به هسته‌ها مبتنی است. الکترون‌ها به دلیل سبکی شان انرژی جنبشی زیادی پیدا می‌کنند و به دلیل حرکت سریع‌شان، در هر لحظه، هسته‌ها را تقریباً بی‌حرکت (ایستا) می‌بینند.

این تقریب در مواردی که انرژی ارتعاشی (انرژی فونون‌ها) از گاف انرژی الکترونی برای برانگیختگی آنها کمتر باشد تقریب خوبی است. اما، در مورد فلزات که گاف انرژی صفر است، تقریب مناسبی نیست. به عنوان نمونه می‌توان از ابررساناهای متعارف یاد کرد که در دماهای بالا فلزند، ولی در گذار به فاز ابررسانایی، برهمکنش الکترون-فونون نقش بسیار مهمی بازی می‌کند. مورد دیگر نقض تقریب BO در گرافین نالاییده پیش می‌آید. گرافین که در سال ۲۰۰۴ کشف شده است یک نیم‌رسانا با گاف انرژی صفر است. لذا تقریب BO برای آن مناسب نیست. به مقاله‌ای که اخیراً در مجله نیچر تحت عنوان «فونون‌ها در گرافین رفتار بدی دارند» مراجعه کنید [1].

در هر صورت، به منظور بررسی ساختار الکترونی، و ساده شدن مطلب فعلاً فرض می‌کنیم با دستگاه‌هایی سروکار داریم که تقریب BO برای آنها تقریب خوبی است.

با این فرض هسته‌ها در مکان‌های تعادلی شان بی‌حرکت نشسته‌اند و

است که این گذار که به گذار مات معروف است با گذار فازی که به دلیل حضور گاف انرژی در سطح فرمی پیش می‌آید ماهیتاً تفاوت دارد.

۲. دمای بالای گذار فاز ابررساناهای اکسید مسی.

۳. گذار به فازهای مغناطیسی مختلف در دستگاه‌های فرمیونی سنگین.

۴. موضوع مقاومت ویژه مغناطیسی غول‌آسا (colossal magneto resistivity) و حساسیت بسیار زیاد آن در برابر تغییرات میدان مغناطیسی خارجی.

دو موضوع WCES و SCES از دیر باز، طی نیم قرن اخیر، مطرح بوده‌اند و در این ارتباط فیزیکدانان ماده چگال به دو دسته تقسیم شده بودند. دسته اول به بررسی WCES می‌پرداختند و از DFT-KS استفاده می‌کردند. کارهای تحقیقی اینجانب در دهه‌های شصت و هفتاد خورشیدی جزء کارهای همین دسته قرار دارد [3].

دسته دوم کسانی بوده‌اند که به بررسی SCES پرداخته‌اند و از تکنیک‌های بس ذره‌ای، توابع گرین، معادله دایسون و غیره برای حل هامیلتونی‌های الگویی استفاده کرده‌اند و به تشریح مسایلی چون گذار فلز-عایق مات و گذارهای مغناطیسی که در بالا ذکر شد پرداخته‌اند.

در طی دو دهه اخیر این سؤال مطرح شده است که آیا می‌توان فرمول‌بندی‌ای ارائه کرد که وحدتی بین این دو دسته فیزیکدان ماده چگال بوجود بیاورد و از عهده توصیف دستگاه‌های الکترونی، چه با همبستگی ضعیف و چه با همبستگی قوی برآید. جواب این سؤال مثبت است.

رهیافتی که در دو دهه اخیر، در این ارتباط، مطرح شده و همچنان در حال شکل‌گیری است، نظریه میدان میانگین دینامیکی (DMFT) و تلفیق آن با نظریه تابعی چگالی است.

در حقیقت DMFT تعمیم نظریه میدان میانگین برای دستگاه‌های کوانتومی بس الکترونی است. این تعمیم اولاً بر اساس نتایج پژوهشی زیر استوار است:

۱. ولهارت (Vollhardt) و متزنر (Metzner) نشان داده‌اند که خود-انرژی یک دستگاه بس فرمیونی برهمکنش، در حد هم‌آرایی شبکه‌ای بینهایت، به تکانه بستگی ندارد. $(\Sigma \equiv \Sigma(i\omega_n))$ [4].

۲. کانلییر (Kotliar) و ژرژ (Georges) نشان داده‌اند که یک نداشت خود سازگار بین دستگاه بینهایت بعدی الگوی هابارد و الگوی ناخالصی اندرسون وجود دارد [5].

ثانیاً در این نظریه از فرمول‌بندی کنش مؤثر استفاده می‌شود [6]. این فرمول‌بندی روش‌های به ظاهر متفاوت را یک کاسه می‌کند. تابع پارش و به تبع آن انرژی آزاد دستگاه را به صورت انتگرالی با انتگرالده $\exp(-S(\psi^*, \psi))$ تعریف می‌کنند که در آن کنش S تابعی از متغیرهای گراسمنی است. سپس از الگوی ناخالصی اندرسون با هامیلتونی

$$H_{AIM} = H_{\text{atm}} + H_{\text{ham}} + H_{\text{polar}}$$

استفاده می‌شود و پارامترهای H_{polar} همان پارامترهایی هستند که در

اما تقریب موضعی چگالی در DFT، علی‌رغم موفقیت‌های چشم‌گیر آن، ناکامی‌هایی نیز داشته است. به‌عنوان مثال پیش‌بینی‌های LDA در مورد اکسید فلزات واسطه‌ای و یا دستگاه‌های فرمیونی سنگین نادرست بوده است. LDA پیش‌بینی می‌کند که V_2O_3 یا La_2CuO_4 فلزند، حال آنکه آزمایش می‌گوید این مواد عایق‌اند. در مواردی که LDA-DFT خوب کار می‌کند مواردی هستند که ما با دستگاه‌های الکترونی با همبستگی ضعیف (WCES) سروکار داریم. جاهایی که LDA-DFT به نتایج نادرست می‌رسد ما قاعده‌تاً با دستگاه‌های الکترونی با همبستگی قوی (SCES) سروکار داریم.

یک معیار سرانگشتی برای آنکه بدانیم یک دستگاه الکترونی به WCES یا به SCES متعلق است آن است که به ساختار نواری این مواد بنگریم. اگر نوار انرژی الکترون‌های مورد نظر پهن باشد، انرژی جنبشی الکترون‌ها زیاد است و در آن صورت الکترون‌ها مدت کوتاهی را در مجاورت اتم‌ها سپری می‌کنند. در نتیجه ما با الکترون‌های سیار (itinerant) سروکار داریم. به‌عبارت دیگر الکترون‌ها جای خاصی را بر نمی‌گزینند و رفتاری موج‌گونه دارند. توابع موج این‌گونه الکترون‌ها را می‌توان با استفاده از یک پتانسیل تناوبی تک الکترونی مؤثر به دست آورد. موادی با این مشخصات به WCES تعلق دارند و استفاده از نظریه تابعی چگالی در چارچوب کوهن-شم (DFT-KS) کاری منطقی است.

اما اگر نوار انرژی الکترون‌ها باریک باشد، به دلیل کمتر بودن انرژی جنبشی آنها، مدت بیشتری در مجاورت اتم‌ها می‌گذرانند. در نتیجه ما با الکترون‌های جایگزیده سروکار خواهیم داشت و رفتار الکترون‌ها ذره‌گونه خواهد بود. موادی با این مشخصات به SCES تعلق دارند و می‌باید در جستجوی رهیافتی غیر از DFT-KS باشیم.

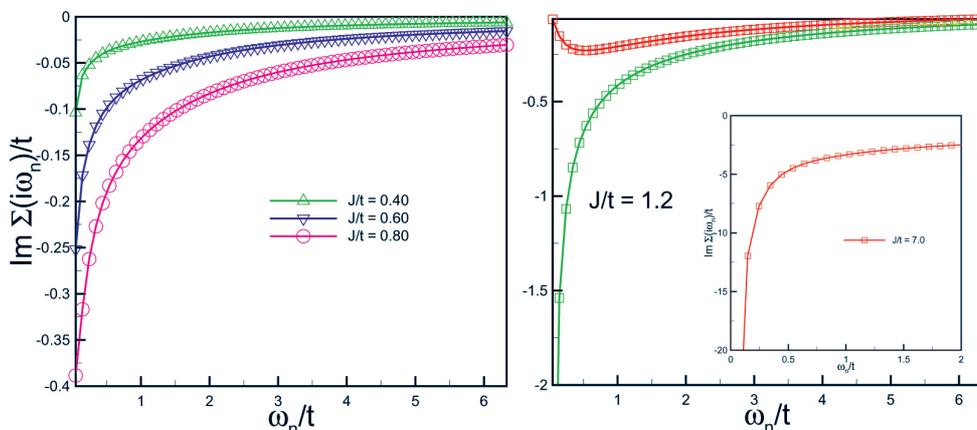
در هر صورت بحث بر سر آن نیست که آیا می‌توانیم یک نظریه را به نفع نظریه دیگر حذف کنیم. نکته اینجاست که می‌باید به فیزیک مسئله نگریم و پرسید کدام راه‌حل مناسب است.

در حقیقت، الگوهای هابارد، اندرسون، کاندو و بالاخره الگوی شبکه کاندو مثال‌هایی‌اند که برای توصیف SCES معرفی شده‌اند. به منظور روشن شدن مفهوم همبستگی قوی به نکته زیر اشاره می‌کنم. وقتی الکترونی با اسپین بالا در اوربیتال اتمی نشسته باشد و الکترون دیگری بخواهد به این اوربیتال برود، به دلیل اصل طرد پائولی ترجیحاً باید الکترونی با اسپین پایین باشد. به عبارت دیگر، پرش یک الکترون از یک جایگاه به جایگاه دیگر شدیداً به حضور یا عدم حضور الکترونی با همان اسپین در آن جایگاه بستگی دارد. به این دلیل دستگاه‌هایی با پوسته بیرونی پر و پوسته d یا f درونی بخشاً پر به دستگاه‌های با همبستگی قوی تعلق دارند. در این دستگاه‌ها به دلیل درجات آزادی الکترون‌های d یا f ، از قبیل اسپین، بار الکتریکی، گشتاور مداری، ما شاهد انواع گذار فازها خواهیم بود. به عنوان نمونه می‌توان از موارد زیر نام برد:

۱. تغییرات شدید مقاومت ویژه در گذار فلز-عایق در V_2O_3 . شایان ذکر

طرق عددی مختلفی برای حل مجموعه معادلات DMFT وجود دارد. ۱. قطری سازی دقیق، ۲. مونته کارلوی کوانتومی، ۳. تقریب non-crossing. بنده و رضا نورافکن در بررسی الگوی شبکه یک کاناله و دوکاناله کاندو از روش قطری سازی دقیق برای حل مجموعه معادلات DMFT استفاده کرده ایم [7]. روش قطری سازی دقیق بدان جهت انتخاب شد که روش کوانتومی مونته کارلو در دماهای پایین و برای کوپلاژهای بزرگ با «مشکل علامت» روبرو می شود. نتایج ما برای مورد یک کاناله با نتایج دیگران تطابق داشته و حوزه مقادیر بررسی شده کوپلاژ تبادلی و دماهای پایین را وسیع تر کرده است.

همچنین نشان داده ایم که در مورد الگوی شبکه کاندوی دوکاناله در فاز پارامغناطیسی، وقتی نوارها نیمه پرند (Half filling)، نوعی شکست تقارن لحظه ای پدیدار می شود که در آن یکی از نوارها عایق گونه و نوار دیگر فلز گونه رفتار می کند. در نهایت، محاسبات ما نشان می دهد که در مورد دو کاناله به ازای کلیه مقادیر کوپلاژهای فیزیکی دستگاه در فاز پاد فرو مغناطیس قرار دارد. به شکل صفحه بعد توجه کنید. به ازای مقادیر $J \geq t$ مقدار موهومی خود-انرژی $(Im\Sigma(i\omega_n))$ بر حسب فرکانس های ماتسوبا را دو مقدار اختیار می کند. لذا، ما دو نوار متفاوت داریم که یکی از آنها در فرکانس های کم متباعد می شود و رفتار عایق گونه دارد و دیگری مقدار عددی محدودی اختیار می کند و در نتیجه رفتار آن فلز گونه است.



بخش موهومی خود-انرژی $\Sigma(i\omega_n)$ برای مورد نیمه پر دوکاناله در دمای $T = 0$ و $J/t = 0/2, 0/4, 0/6, 0/8$ (شکل دست چپ) و در $T = 0$ و $J/t = 1/2, 7/0$ (شکل سمت راست). شکست تقارن به ازای $J/t \geq 1$ رخ می دهد. در اثر افزایش شدت کوپلاژ، الکترون هر دو نوار با اسپین های موضعی، حالت های مقید تشکیل می دهند.

مراجع:

1. A.H. Castro Neto, Nature Materials, **6**, 178 (2007).
2. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
3. M. Payami and N. Nafari, J. Chem. Phys. **109**, 5730 (1998); R. Ziesche, R. Kaschner and N. Nafari, Phys. Rev. B **41**, 10553 (1990); N. Nafari and M.P. Das, J. Chem. Solids, **49**, 997 (1988).
4. W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, ناصر نفری، پژوهشکده فیزیک، پژوهشگاه. 324 (1989); Phys. Rev. B **37**, 7382 (1988).
5. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and J. Resenberg, Rev. Mod. Phys., **68**, (1996).
6. G. Kotliar, S.Y. Savrasov, K. Haule, V.S. Oudovenko, O. Parcollet, and C.A. Marianetti, Rev. Mod. Phys., **78**, 865 (2006).
7. R. Nourfkan and N. Nafari, submitted to J. Phys. Condensed Matter (2008).