

## برهمکنش‌های فوق ریز در بلور $USb_2$

آرش فتحی<sup>۱</sup>، سعید جلالی اسدآبادی<sup>۲</sup> و محمد گشتاسبی راد<sup>۱</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان
۲. گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان
۳. مرکز پژوهش دانش و فناوری نانو، دانشگاه اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۴/۱۰/۱۷ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۴/۳)

### چکیده

برهمکنش‌های فوق ریز در مکان اورانیوم از ترکیب آنتی فرومغناطیس  $USb_2$  با استفاده از نظریه تابعی چگالی و روش امواج تخت بهبود یافته به علاوه اوربیتال‌های موضعی  $(APW + lo)$  بررسی شده‌اند. میزان جایگزیدگی الکترونی  $f$  در این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که الکترونی‌های  $f$  تمایل دارند به خوبی با الکترونی‌های رسانش هیبرید شوند.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، میدان فوق ریز،  $USb_2$  و  $APW + lo$

### ۱. مقدمه

صورت گرفته همگی نتایج یکسانی را در مورد جایگزیدگی الکترونی‌های  $f$  ارائه نکرده‌اند. آوکی و همکاران با آزمایش‌های "دی هاس - ون آلفن" و "شابنیکوف - دی هاس" جرم سیکلوترونی را برای ترکیبات  $UP_2$ ،  $UAs_2$ ،  $USb_2$  و  $UBi_2$  به دست آورده‌اند، که با توجه به مقادیر بزرگ آنها الکترونی‌های  $f$  را به صورت تقریباً غیر جایگزیده با سهمی در نوار رسانش معرفی کرده‌اند [۶]. ایشان همچنین خاطر نشان کرده‌اند که خصوصیت شبه دو بعدی سطوح فرمی در این ترکیبات پاد فرومغناطیسی عمدتاً ناشی از وجود الکترونی‌های رسانش در صفحات فرومغناطیسی اورانیوم شامل الکترونی‌های  $f$  می‌باشد [۶]. این نکته بر آن دلالت دارد که الکترونی‌های  $f$  در این ترکیبات تمایل دارند که با سایر الکترونی‌ها در ناحیه ظرفیت هیبرید شوند که خود گویای خاصیت غیر جایگزیده بودن آنهاست.

مطالعه ترکیبات دارای الکترون  $f$  به خاطر رفتار چندگانه این الکترونی‌ها از دیرباز تا کنون مورد بحث بوده است [۱]. همان گونه که نمی‌توان برای شعاع اتمی (یونی) اتمها (یونها) مقادیر ثابت یا معینی ارائه کرد، جایگزیدگی الکترونی‌های  $f$  نیز به محیط‌های بلوری بستگی دارد و از بلوری به بلور دیگر تغییر می‌کند [۲].

خواص یک بلور به میزان جایگزیدگی الکترونی‌های آن بستگی دارد [۳] و چون از قبل این میزان جایگزیدگی معلوم نیست باید تدابیری اندیشیده شود که به وسیله آنها بتوان نسبت به میزان جایگزیدگی الکترونی‌ها اطلاع کافی کسب کرد [۴ و ۵]. رفتار الکترونی‌های  $f$  در بسیاری از موارد در ترکیبات اورانیوم در مقایسه با ترکیبات عناصر خاکی متفاوت است [۶].

تحقیقات مختلفی که درباره بررسی رفتار الکترونی‌های  $f$

استفاده از هر تقریب روی تقریبهای دیگر در این است که در هر مرحله هامیلتونی جدید به عنوان یک اختلال به هامیلتونی قبلی (که در مرحله قبل قطری شده) اضافه می‌گردد و بدین ترتیب نیازی به قطری سازی کامل هامیلتونی جدید نیست. این کار در کاهش زمان محاسبات بسیار مؤثر است [۱۰].

با بررسی چگالی حالتها (DOS) برای ترکیب آنتی - فرو مغناطیسی  $USb_2$ ، رفتار جایگزیدگی الکترونیهای  $f$  ۵ اتم اورانیوم را مورد بحث قرار داده‌ایم. همچنین مقادیر گرادیان میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی فوق ریز را برای این ترکیب محاسبه کرده‌ایم.

## ۲. ساختار بلوری

سری بلورهای اورانیوم  $UX_2$  ( $X = Bi, Sb, As, P$ ) دارای ساختار تتراگونال از نوع  $Cu_2-Sb$  با گروه فضایی  $(P4/nmm)$  یا  $(D_{2h}^2)$  و دمای نیل نسبتاً بالا  $270-180 K$  هستند [۱۱ و ۱۲]. گشتاورهای مغناطیسی یونهای U در بلور  $USb_2$  درون صفحات (۰۰۱) به صورت فرومغناطیسی ردیف شده‌اند و این صفحات در راستای [۰۰۱] در یک چینش آنتی فرومغناطیس به صورت  $(\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow)$  پشت سر هم قرار گرفته‌اند [۱۳]. یاخته واحد مغناطیسی در ترکیب  $USb_2$  در امتداد جهت [۰۰۱] نسبت به یاخته شیمیایی دو برابر کشیده شده است (شکل ۱) [۶]. داده‌های بلور شناسی این ترکیبات در جدول ۱ آمده است [۷]. از نقطه نظر بلور شناسی همه اتمهای اورانیوم معادل هستند، اما دو جایگاه شبکه‌ای غیر یکسان برای قرارگیری اتمهای  $X(I)$  و  $X(II)$  وجود دارند. یاخته واحد با انتخاب مرکز وارون به عنوان مبدأ دستگاه مختصات شامل دو اتم اورانیوم در  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, u)$  و  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{u})$  و دو اتم  $X(I)$  در  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  و  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \bar{v})$  و دو اتم  $X(II)$  در  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, v)$  و  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{v})$  می‌باشد، که در آنها  $u$  و  $v$  پارامترهای داخلی ارائه شده در جدول ۱ هستند. اتمهای  $X(I)$  و  $X(II)$  از لحاظ الکتریکی و همچنین از لحاظ شعاع اتمی با هم متفاوت هستند [۷].

علی‌رغم متفاوت بودن گروههای فضایی در سریهای  $UX_2$  در تمام گونه‌های  $UX_2$  تقارن موضعی اتم اورانیوم همیشه به

از سوی دیگر آمورتی و همکاران با پیش فرض جایگزیدگی الکترونیهای  $f$  بر اساس مدل میدان بلوری و تقریب میدان ملکولی با محاسبه آنتروپی مغناطیسی بر حسب شکافتگی میدان بلوری خواص مغناطیسی ترکیبات  $UX_2$  ( $X=P, As, Sb$ ) را تعبیر کرده‌اند [۷]. فرض جایگزیدگی ایشان از مقادیر بزرگ تجربی گشتاورهای مغناطیسی الکترونیهای  $f$  ۵ و به دنبال آن نسبت دادن ظرفیت  $+4$  به یونهای اورانیوم ناشی شده است.

یکی از ابزارها و روشهای بررسی اتمها در یک ساختار بلوری از لحاظ انواع برهمکنشهای الکترون - هسته، بررسی برهمکنشهای فوق ریز از جمله گرادیان میدان الکتریکی (EFG) و میدان مغناطیسی فوق ریز (HFF) می‌باشد. با آشکارسازی همزمان EFG و HFF سر نخ از چگونگی وضعیت مغناطیسی و الکتریکی در نزدیکی هسته به دست می‌آید. محاسبات ساختار نواری ابتدا به ساکن نقش مهمی در تصحیح، رد یا قبول تفسیر داده‌های تجربی ایفا می‌کنند [۸]. تسوتسی و همکاران [۹] با استفاده از روش تجربی طیف سنجی موسبائر مقادیر EFG و HFF را برای سری  $UX_2$  اندازه‌گیری کرده‌اند. یکی از برهمکنشهای فوق ریز برهمکنش چهار قطبی هسته‌ای ( $e^2Qq$ ) است که در آن  $Q$  و  $(V_{zz})q$  به ترتیب عبارتند از بار الکترون، ممان چهار قطبی هسته و مؤلفه اصلی موازی با EFG. از آنجایی که این برهمکنش ناشی از برهمکنش بین گشتاورهای چهار قطبی الکتریکی و هسته‌ای است، مقدار آن برای تعیین توزیع گشتاور چهار قطبی الکتریکی در دستگاههای  $f$  الکترونی و تعیین تقارن موضعی حول اتمهای مورد بررسی مفید واقع می‌شود [۹].

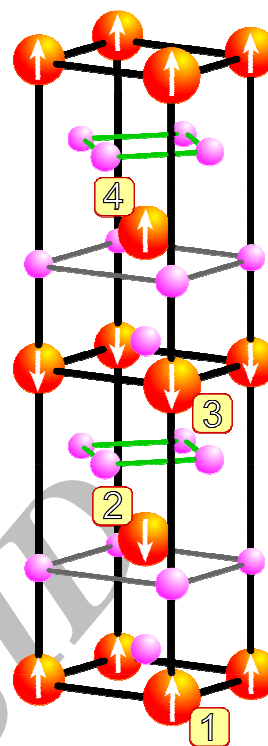
در این مقاله محاسبات به روش (APW + lo) [۱۰] ابتدا در حالت آنتی فرومغناطیس در غیاب برهمکنش اسپین مدار انجام شده است. سپس برهمکنش نسبیتی اسپین - مدار را به روش وردش مرتبه دوم به حالت آنتی فرومغناطیس (که با استفاده از تقریب GGA انجام شده) اضافه کرده‌ایم و در پایان به منظور در نظر گرفتن همبستگیهای موجود بین الکترونیهای  $f$  تقریب LDA + U را روی برهمکنشهای قبلی اضافه کرده‌ایم. مزیت

بخش در نواحی مختلف نه تنها به چگالی موضعی در آن ناحیه، بلکه به چگالی در نواحی مجاور نیز وابسته است. به دلیل این وابستگی با اضافه کردن جمله‌های گرادیانی چگالی الکترونی به انرژی همبستگی تبادلی یا پتانسیل مربوط در تقریب LDA، تقریب دیگری به نام تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA [۱۴] وارد می‌شود. در این تقریب، گرادیان چگالی نقش وابستگی بخش تبادلی - همبستگی به چگالی نواحی مجاور را بازی می‌کند.

با توجه به موفقیت‌های مدل چند نواری هابارد در توصیف دستگاههایی با الکترونهاً قویاً همبسته که مدل‌های GGA و LDA در مورد آنها پاسخگو نیست تقریب LDA+U در سال ۱۹۹۱ توسط آنیسیمو ارائه شد [۱۵]. هدف اصلی تقریب LDA+U کنترل جایگزینی اربیتالهای ترکیبات به طور قوی همبسته با استفاده از پارامتر  $U$  هابارد به جای قوانین هوند است [۱۵]. انرژی کل حاصل از تقریب LDA+U را می‌توان به شکل زیر نوشت [۱۵]:

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^U - E^{dc} \quad (1)$$

که در آن جمله اول انرژی کل حاصل از تقریب LSDA است. جملات دوم و سوم به ترتیب انرژیهای حاصل از برهمکنش کولنی الکترونهاً اربیتال همبسته بر طبق مدل هابارد و انرژی برهمکنش کولنی بر طبق مدل گاز همگن می‌باشند. روشی که توسط آنیسیمو و همکاران [۱۵] در سال ۱۹۹۱ ارائه شده است به نام روش HFM شهرت دارد که یکی از روشهای اعمال تقریب LDA+U به شمار می‌رود. در این روش از پتانسیل تبادلی همبستگی (LDA) بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی استفاده می‌شود. ما در اینجا به دلیل وجود یک دستگاه قطبیده اسپینی نمی‌توانیم از این روش استفاده کنیم. روش دیگری که برای این تقریب وجود دارد روشی موسوم به AMF است که بیشتر برای دستگاههای فلزی و دستگاههای با همبستگی کم مناسب می‌باشد [۱۶]. ترکیب  $USb_2$  علی‌رغم داشتن خصوصیت فلزی به عنوان یک دستگاه با بستگی زیاد شناخته شده است، بنابراین از این روش نیز صرف‌نظر می‌کنیم. روش شناخته شده بعدی در کاربرد تقریب LDA+U روش SIC



شکل ۱. یاخته واحد مغناطیسی ترکیب  $USb_2$  با گروه فضایی  $P4/mm$ .

صورت ساختار تتراگونال با گروه نقطه‌ای  $C_{4v}$  است. نتایجی که آوکی و همکاران با انجام آزمایشات "دی هاس ون آلفن" به دست آورده‌اند حاکی از آن است که  $USb_2$  دارای رفتار فلزی است [۶].

### ۳. نحوه محاسبه جمله تبادلی - همبستگی

جمله انرژی تبادلی - همبستگی موجود در معادلات تک ذره کان - شم به دلیل پیچیدگی در برهمکنش‌های کوانتومی موجود در دستگاه به طور دقیق قابل محاسبه نیست. به همین منظور برای محاسبه این بخش از انرژی مجبوریم از تقریب‌هایی استفاده کنیم. یکی از ساده‌ترین تقریب‌هایی که در نظریه تابعی چگالی استفاده می‌شود تقریب چگالی موضعی (LDA) است [۱۴]. کاربرد این تقریب در شرایطی مجاز و دارای دقت نسبتاً بالایی است که تغییرات نسبی چگالی دستگاه انحراف قابل توجهی نسبت به دستگاه همگن نداشته باشد. بخش تبادلی - همبستگی در بسیاری از حالات در انرژی کل دستگاه مؤثر است زیرا این

جدول ۱. ثابتهای شبکه و پارامترهای داخلی بلورهای  $UX_2$ 

ترکیب	$(A^\circ) a$	$(A^\circ) c$	c/a	پارامترهای داخلی	
				u	V
UP <sub>2</sub>	۳/۸۱۰	۷/۷۶۴	۲/۰۳۸	۰/۲۸۰	۰/۶۳۵
UAs <sub>2</sub>	۳/۹۵۴	۸/۱۱۶	۲/۰۵۳	۰/۲۸۰	۰/۶۳۵
USb <sub>2</sub>	۴/۲۷۰	۸/۸۸۴	۲/۰۴۸	۰/۲۸۰	۰/۶۳۵
UBi <sub>2</sub>	۴/۴۴۵	۸/۹۰۸	۲/۰۰۴	۰/۲۸۰	۰/۶۴۳

ناشی از لحاظ نکردن مقدار دقیق پارامتر هابارد را در بر دارند.

#### ۴. جزئیات محاسبات

ما در این مقاله از کد نرم افزاری WIEN2k [۱۰] و از روش امواج تخت بهبود یافته به علاوه اریتهای موضعی [۱۹] (APW + lo) از طریق یک حل خودسازگار، در یک فرایند تکرار شونده استفاده می‌کنیم. این برنامه بر نظریه تابعی چگالی (DFT) استوار است و به حل معادلات کان - شم [۲۰] می‌پردازد به صورتی که با انتخاب کره‌های مناسب موفین - تین حول هر یک از اتمها، فضای درون هر یاخته به دو ناحیه تقسیم می‌شود. تابع چگالی، تابعی پتانسیل و توابع موج الکترونیهای ظرفیت در درون کره‌ها برحسب هارمونیکهای شبکه و در خارج از آنها بر حسب امواج تختی که بردار موج آنها از تقارنهای گروه فضایی بلور تبعیت می‌کنند بسط داده می‌شوند.

به منظور همگرایی سریعتر ابتدا معادله نسبیتی دیراک - فوک برای کلیه الکترونیهای هر یک از اتمهای غیر معادل در ترکیب بلوری حل و یک چگالی اولیه برای ساختن پتانسیل کان - شم معرفی می‌شود. به منظور دقت بیشتر، معادله نسبیتی دیراک - فوک مجدداً برای الکترونیهای مغزه در هر مرحله از حل خود سازگار، محاسبه می‌شود.

با رعایت شرط عدم همپوشانی کرات موفین - تین مقادیر  $R_{MT} = 2/2 \text{ a.u.}$  و  $R_{MT} = 2/8 \text{ a.u.}$  به ترتیب برای Sb و

است که توسط آنیسیمو و همکاران در سال ۱۹۹۳ ارائه گردید [۱۷]. در اینجا یک روش تقریبی برای تصحیح خود برهمکنش (SIC) در نظر گرفته شده است. برای دستگاههای قویاً همبسته و روش پتانسیل کامل این تقریب مناسبترین روش است که با توجه به توضیحات قبلی، ما در محاسبات خود از این روش استفاده کرده‌ایم. در تقریب LDA + U (SIC) سه پارامتر وجود دارند که انرژی کل دستگاه را می‌توان با آنها تنظیم کرد. این سه پارامتر عبارتند از پارامتر کولنی  $U$ ، پارامتر تبدیلی استتار شده  $J$  و ماتریس چگالی  $n_{mm}^{\sigma}$ . تغییرات ناشی از تغییر پارامتر تبدیلی کوچک و قابل اغماض است؛ بنابراین در اینجا پارامتر تبدیلی ثابت و برابر مقدار تجربی  $J = 0.51 \text{ eV}$  اختیار شده است. همچنین  $U = 4/5 \text{ eV}$  انتخاب شده است [۱۸]. در این روش پیشنهاد می‌شود از یک پتانسیل مؤثر  $U_{eff} = U - J$  با  $J = 0$  استفاده شود [۱۷]، که در اینجا ما نیز این پیشنهاد را به کار برده و از مقادیر  $U_{eff} = 3/99 \text{ eV}$  و  $J = 0$  استفاده کرده‌ایم. انتگرال کولمبی  $U$  به عنوان پارامتر ورودی در محاسبات LDA + U از یک سو به دستگاه مورد بررسی بستگی دارد، و می‌تواند برای یک اتم (در اینجا اتم  $U$ ) از یک ترکیب به ترکیبات دیگر تغییر کند. از سوی دیگر مقدار این پارامتر به نوع محاسبات نیز بستگی دارد و مثلاً برای آن مقادیر متفاوتی از روشهای LAPW و LMTO حاصل می‌شود.

در اینجا از مقدار  $U = 4/5 \text{ eV}$  مربوط به اتم اورانیوم استفاده شده است لذا نتایج گزارش شده در این مقاله خطای

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2Mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \begin{bmatrix} \vec{\sigma} \cdot \vec{l} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \quad (2)$$

واضح است که این برهمکنش با عدد کوانتومی مداری  $l$  متناسب است. بنابراین برای عناصر سنگین جدول تناوبی که دارای اربیتالهای  $d$  یا  $f$  پرنشده هستند این برهمکنش مهم بوده و قابل صرفنظر کردن نیست. به همین دلیل ما در محاسبات خود در مورد ترکیب  $USb_2$  اندرکنش اسپین - مدار را لحاظ کرده‌ایم.

### ۵. برهمکنش‌های فوق ریز

با در نظر گرفتن ساختار برای هسته اختلاف ترازهای اتمی از مرتبه  $\mu\text{eV}$  خواهد شد که آن را ساختار فوق ریز می‌نامند. اگر به هسته یک توزیع چند قطبی الکتریکی نسبت دهیم برهمکنش ابر الکترونی با چند قطبیهای هسته را برهمکنش الکتریکی فوق ریز می‌نامند که اولین جمله غیر صفر ناشی از برهمکنش گرادیان میدان الکتریکی با چهارقطبی الکتریکی هسته است. اگر به هسته یک توزیع چند قطبی مغناطیسی نسبت دهیم برهمکنش گشتاور مغناطیسی هسته با میدان مغناطیسی ناشی از حرکت الکترون در محل هسته را برهمکنش مغناطیسی فوق ریز می‌نامند.

#### ۵.۱. گرادیان میدان الکتریکی

تمام هسته‌هایی که عدد کوانتومی اسپینی آنها ( $I$ ) بزرگتر یا مساوی یک باشد دارای توزیع بار هسته‌ای غیر کروی و ممان چهار قطبی هسته‌ای  $Q$  می‌باشند [۲۴]. حال به طور خلاصه نحوه محاسبه گرادیان میدان الکتریکی و نیز چگونگی تعیین مؤلفه اصلی گرادیان میدان الکتریکی ( $V_{zz}$ ) را به روش محاسباتی بیان می‌کنیم.

گرادیان میدان الکتریکی یک تانسور متقارن مرتبه دو با رد صفر با پنج مؤلفه مستقل است که به عنوان مشتق مرتبه دوم پتانسیل ناشی از ابر الکترونی در اطراف هسته هر اتم تعریف می‌شود. این پارامتر مقیاسی از انحراف چگالی بار الکتریکی از

$U$  انتخاب شده‌اند. بیشینه عدد کوانتومی مداری برای توابع موج در داخل کرات اتمی برابر  $l_{\max} = 10$  قرار داده شده است. بردار موج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت در ناحیه بین جایگاهی برابر با  $K_{\max} = \frac{\gamma}{R_{MT}^{\min}}$  پس از تحقیق همگرایی مطلوب نتایج انتخاب شده است که در آن  $R_{MT}^{\min}$  کوچکترین شعاع موفین - تین در یاخته واحد است. چگالی بار و پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی تا  $G_{\max} = 14$  بسط داده شده‌اند. یک مش متشکل از تعداد ۱۰۸ نقطه  $k$  خاص برای محاسبه انتگرال حالت‌های ظرفیت در لبه ناحیه کاهش ناپذیر بریلوین که متناظر با شبکه  $15 \times 15 \times 3$  است بر طبق روش مونخارست - پک در نظر گرفته می‌شود [۲۱]. با رسم نمودار انرژی بر حسب تعداد نقطه‌های فضای وارون مشاهده می‌شود که به ازای ۹۰۰ نقطه  $K$  متناظر با ۱۰۸ نقطه خاص فوق انرژی کل همگرا می‌شود.

جفت شدگی اسپین - مدار در همه محاسبات با استفاده از روش وردش مرتبه دوم و با یک انرژی قطع  $E_{cut}^{SO} = 3Ry$  اعمال شده است. از یک سو برای حالت‌های  $5P$  در لاتانیدها اضافه کردن اربیتالهای موضعی نسبیتی (RLO) سبب کاهش تعداد پایه‌های مورد نیاز از طریق کاهش انرژی قطع مورد نیاز محاسبات اسپین - مدار،  $E_{cut}^{SO}$  می‌شود، که در نتیجه آن زمان محاسبات نیز کاهش می‌یابد. از سوی دیگر استفاده از اربیتالهای موضعی نسبیتی، به دلیل محدودیتهای محاسباتی فعلی موجود در کد WIEN2k مانع به دست آمدن مقادیر دقیق برای کمیت‌هایی که در حوالی هسته‌ها ( $r=0$ ) حائز اهمیت هستند مانند HFF و EFG می‌شود [۲۲]. بنابراین در اینجا ترجیح داده شد که محاسبات با صرف زمان بیشتر بدون استفاده از اربیتالهای موضعی نسبیتی به منظور افزایش دقت محاسبات انجام شوند.

محاسبات برای الکترونهای مغزه به طور کاملاً نسبیتی و برای الکترونهای ظرفیت هم به صورت نسبیتی - نرده‌ای انجام شده‌اند. هامیلتونی برهمکنش اسپین - مدار به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۳]:

آن EFG ظرفیت گویند و مجموع دو جمله آخر که از بسط چند قطبیه به وجود آمده‌اند در قیاس با مدل قدیمی بار نقطه‌ای سهم شبکه در تولید گرادیان میدان الکتریکی نامیده می‌شود. این سهمها را می‌توان به صورت سهمهای جزئیتر بر طبق سهمهای متفاوتی از توابع موج که  $s-s$ ،  $d-d$  و  $p-p$  نامیده می‌شوند بیان کرد. حال تابع عدم تقارن اربیتالهای  $p$  و  $d$  را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\Delta p = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + p_y) - p_z \quad (6)$$

$$\Delta d = (d_{xy} + d_{x^2-y^2}) - \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz} + d_{yz}) - d_{z^2} \quad (7)$$

$\Delta d$  و  $\Delta p$  بیانگر انحراف از حالت تقارن کروی برای بارهای اربیتالهای  $p$  و  $d$  در داخل کره موفین - تین و  $p_i$  و  $d_i$  به ترتیب بیانگر تعداد الکترونهاى مربوط به اربیتالهای  $p$  و  $d$  درون کره موفین - تین تا انرژی فرمی است. هر چه مقدار این عدم تقارن توزیع بار در یک اربیتال بیشتر باشد سهم آن اربیتال در گرادیان میدان الکتریکی بیشتر است. ما این محاسبات را به روشهای GGA + SO و GGA و همچنین با در نظر گرفتن تقریب LDA + U انجام داده و نتایج را با یکدیگر مقایسه کرده‌ایم.

## ۵.۲. میدان مغناطیسی فوق ریز

با اندازه‌گیری میدانهای فوق ریز اطلاعاتی در مورد خواص الکترونی جامدات حاصل می‌شود که با روشهای دیگر قابل دستیابی نیستند. اما عموماً تفسیر مقادیر اندازه‌گیری شده سر راست و آسان نیست. تمامی مطالعات نظری حاصل از محاسبات ابتدا به ساکن دستگاههای بس ذره‌ای بر اساس نظریه تابعی چگالی اسپینی با روش گرادیان شیب تعمیم یافته GGA به عنوان یک ابزار تکمیل کننده در بررسی میدانهای فوق ریز محسوب می‌شوند [۸].

میدان فوق ریز را میدان مغناطیسی ناشی از حرکت مداری و اسپینی الکترونها در حوالی هسته تعریف می‌کنیم. برای سادگی در محاسبات از ساختار چند قطبیهای مغناطیسی که به هسته نسبت می‌دهیم تنها دو قطبی مغناطیسی را بر

تقارن کروی حول هسته مورد نظر است. در دستگاه مختصات محورهای اصلی تانسور EFG قطری بوده و عناصر قطری آن  $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}$  در رابطه  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  صدق می‌کنند (چون ردتانسور گرادیان میدان الکتریکی صفر است بنابراین مشخص کردن دو تای آنها کافی است) سه محور دستگاه محورهای اصلی طوری نامگذاری می‌شوند که  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$  باشد. به جای تعیین دو آرایه از سه آرایه قطری تانسور EFG معمولاً زوج  $\eta$  و  $V_{zz}$  مشخص می‌شوند که پارامتر عدم تقارن  $\eta$  به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3)$$

پارامتر عدم تقارن در مورد ترکیب مورد بحث در این پژوهش در مکان اتم اورانیوم بنابر تقارن نقطه‌ای آن برابر با صفر است و بنابراین تنها پارامتری که در این رهیافت مورد بررسی قرار خواهد گرفت  $V_{zz}$  یا اندازه گرادیان میدان الکتریکی در مکان هسته اورانیوم است [۸]. بخش عمده EFG ناشی از ناهمسانگردی توزیع بار نزدیک هسته‌هاست. گرادیان میدان الکتریکی دارای دو سهم به نامهای شبکه و ظرفیت می‌باشد که به صورت زیر محاسبه می‌شوند [۲۵]:

$$V_{zz} = \left[ \frac{5}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{V_{z0}}{r^2} \right], \quad (4)$$

که در آن  $V_{z0}$  مؤلفه  $M=2$  و  $L=0$  بسط پتانسیل در مکان هسته است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$V_{z0}(r=0) = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int_0^{R_t} \frac{\rho_{z0}}{r} dr + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int_0^{R_t} \frac{\rho_{z0}}{r} \left( \frac{r}{R} \right)^5 dr + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{5}{R^2} \sum_{\vec{k}} V(\vec{k}) j_2(kR_t) Y_2(\hat{k}), \quad (5)$$

که در آن  $\rho_{z0}$ ،  $Y_2$ ،  $j_2$  و  $R_t$  به ترتیب مؤلفه  $M=2$  و  $L=0$  بسط چگالی، یک هماهنگ کروی ( $M=2$ ،  $L=0$ ) تابع بسط کروی ( $L=2$ ) و شعاع کره موفین - تین است. جمله اول در معادله (۵) ناشی از چگالی الکترونی غیر کروی الکترونهاى ظرفیت (و شبه مغزه) درون کره‌های موفین - تین است که به

جدول ۲. گرادیان میدان الکتریکی، سهم شبکه، سهم ظرفیت با استفاده از تقریبهای مختلف و در دمای  $K \cdot \left(\frac{V}{m}\right) \cdot 10^{21}$ .

T=۰	GGA	GGA+SO	LDA(GGA+SO)+U	Other's work
Total	۸۷۰۲۲۱	۹۰۸۹۲۲	۱۱/۱۳۵۶۹	۱۶ ± ۴
Valance	۸۷۲۳۷۰	۶/۱۳۸۱۰	۸/۳۶۱۱۱۵	-
Lattice	-۰/۰۲۱۵	۲/۹۵۱۱۰	۲/۷۷۴۵۰۰	-

می‌گزینیم.

## ۶. بحث و نتیجه‌گیری

### ۶.۱. گرادیان میدان الکتریکی

مقادیر گرادیان میدان الکتریکی، نزدیک هسته اتمهای اورانیوم با استفاده از تقریبهای GGA و GGA+SO (با در نظر گرفتن اثر جفت شدگی اسپین مدار و بدون آن) و همچنین وارد کردن تقریب LDA+U (در تمام محاسبات انجام شده منظور از LDA+U در واقع (GGA+SO)+U است که پارامتر هابارد U به صورت تدریجی پس از همگرایی محاسبات GGA+SO وارد شده است.) در جدول ۲ آورده شده‌اند و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند. به علاوه گرادیانهای میدان الکتریکی در جدول ۲ به مؤلفه‌های آن ناشی از سهم شبکه و سهم ظرفیت مطابق با رابطه (۵) تجزیه شده است.

از آنجا که اتم اورانیوم یک عنصر سنگین  $^{92}U$  است، انتظار داریم که برهمکنش اسپین - مدار بر آن مؤثر باشد. نتایج نشان می‌دهند که برهمکنش اسپین - مدار از یک سو باعث کاهش مقادیر  $V_{zz}^{Val}$  و از سوی دیگر افزایش  $V_{zz}^{Latt}$  می‌شوند، به طوری که در مجموع گرادیان میدان الکتریکی کل با مقادیر تجربی در توافق بیشتری قرار می‌گیرند.

همچنین در نظر گرفتن تقریب LDA+U و وارد کردن پارامترهای موجود در هامیلتونی هابارد به طور موثر،  $J_{effective} = U - J$ ، موجب تغییر در نتایج و بهبود آنها شده است. نتایج نشان می‌دهند که تأثیر LDA+U بر  $V_{zz}^{Val}$  برخلاف اثر برهمکنش اسپین - مدار سبب افزایش مؤلفه ظرفیت گرادیان میدان الکتریکی در راستای توافق بیشتر با تجربه شده است. این در حالی است که نتایج مؤلفه شبکه

برهمکنش بین میدان مغناطیسی هسته و گشتاور دو قطبی اسپینی الکترون (سهم/اسپینی) در هر مکان غیر از هسته با رابطه زیر داده می‌شود که آن را جمله دو قطبی اسپینی نامند.

$$H_{HF}^d = \frac{\mu_B \mu_B}{4\pi} \left( -\frac{\vec{\sigma}}{r^3} + \frac{2(\vec{\sigma} \cdot \vec{e}_r)\vec{e}_r}{r^3} \right) \cdot \vec{\mu}_I \quad (8)$$

حال می‌خواهیم میدان مغناطیسی حاصل از دو قطبی هسته‌ای را در مکان  $=0$  یعنی در درون هسته نیز محاسبه کنیم. این محاسبه برای آن انجام می‌شود که الکترونهای s قدرت نفوذ در هسته را دارند. بنابراین انرژی برهمکنشی این الکترونها با میدان مغناطیسی حاصل از هسته (سهم تماس فرمی) نیز محاسبه می‌شود که به قرار زیر است

$$H_{HF}^{CF} = -\frac{2\mu_B}{3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_I \quad (9)$$

تا اینجا انرژی برهمکنشی میدان مغناطیسی هسته و گشتاور اسپینی الکترون را به دست آوردیم. در ادامه انرژی برهمکنشی این میدان و حرکت مداری الکترون (سهم/اریتالی) با استفاده از محاسبات اختلال مرتبه اول طبق رابطه زیر داده می‌شود.

$$\Delta H_{HF}^O = \frac{\mu_B \mu_B}{4\pi \hbar r^3} \vec{\mu}_I \cdot \vec{L}_i \quad (10)$$

بدین ترتیب هامیلتونی برهمکنش یک الکترون با میدان مغناطیسی  $B_n$  ناشی از هسته را تعیین و با استفاده از آن میدان مغناطیسی فوق ریز را در حوالی هسته به صورت زیر خلاصه می‌کنیم: [۲۴]

$$H_{HF} = H_{HF}^{CF} + H_{HF}^O + H_{HF}^d \quad (11)$$

در این رابطه  $H_{HF}^{CF}$  سهم تماس فرمی،  $H_{HF}^O$  سهم اریتالی و  $H_{HF}^d$  سهم دو قطبی اسپینی هستند.

اربيتال  $p$  در مولفه  $V_p$  می‌شود. جدول ۵ وضعیت مشابهی را برای نتایج LDA+U نسبت به نتایج GGA پیش‌بینی می‌کند، که در آن مجدداً تمایل‌های یکسان اربیتال  $p$  در حالت‌های اسپین بالا و پایین و تمایل‌های متفاوت اربیتال  $f$  در حالت‌های اسپین بالا و پایین دیده می‌شود.

یاخته شیمیایی تمام ترکیباتی که دارای ساختار  $\text{Cu}_4\text{-Sb}$  هستند در شکل ۲ نمایش داده شده است. ترکیب  $\text{USb}_4$  نیز به دلیل دارا بودن چنین ساختاری از یاخته شیمیایی مشابهی برخوردار است. اتم‌های اورانیوم در این یاخته به لحاظ موقعیت فضایی کاملاً یکسان هستند. برای نیل به ساختار مغناطیسی و چینش صحیح اسپین‌ها باید اتم‌های اورانیوم را از یکدیگر متمایز کرد که در این صورت گروه فضایی از  $(P_4/nmm)$  به  $(P_4/mm)$  تغییر می‌یابد. با توجه به تغییر گروه فضایی انتظار داریم که اتم‌های (۱) و (۲) در شکل ۳ به لحاظ موقعیت فضایی، تفاوت اندکی با هم داشته باشند. بدین ترتیب می‌توان ادعا کرد که در یاخته واحد مغناطیسی که در شکل ۱ رسم شده است توزیع ابر الکترونی اطراف اتم‌های (۱) و (۳) با هم مشابه باشند.

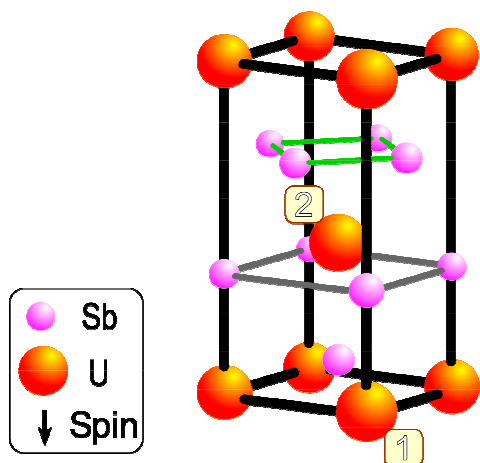
اما از مقایسه سهم‌های مختلف گرادیان میدان الکتریکی اتم‌های اورانیوم مشاهده می‌شود که همخوانی بین سهم اتم‌های (۱) و (۴) با هم و (۲) و (۳) نیز با هم مشابه می‌باشند و سهم گرادیان میدان الکتریکی اتم (۱) با اتم‌های (۲) و (۳) متفاوت است. چنین استنباط می‌شود که رفتار متفاوت این اتم‌ها ناشی از متفاوت بودن موقعیت فضایی آنها نیست، بلکه تفاوت عمده از چینش اسپینی خاص آنها و در کل نشأت گرفته از ساختار مغناطیسی بلور است. به دلیل هم جهت بودن اسپین اتم‌های (۱) و (۴) علی‌رغم تفاوت در موقعیت فضایی، دارای سهم‌های EFG نزدیکی هستند و وجود اسپین مخالف در اتم‌های (۱) و (۴) نسبت به (۲) و (۳) باعث به وجود آمدن اختلاف در مقادیر سهم‌های گرادیان میدان الکتریکی آنها شده است. این در صورتی است که این اتم‌ها به لحاظ موقعیت فضایی تقریباً با هم مشابه هستند. بنابراین می‌توان سهم عمده در تقارن توزیع بار حول اتم‌های اورانیوم را به ساختار مغناطیسی ربط داد. به عبارت دیگر برطبق محاسبات ابتدا به ساکنی که ما انجام داده‌ایم

گرادیان میدان الکتریکی در اثر LDA+U کماکان همچون اثر برهمکنش اسپین - مدار افزایش یافته به طوری که در مجموع به توافق چشمگیرتری منجر شده است. این بدان معنی است که توافق بیشتر با تجربه ناشی از مؤلفه ظرفیت گرادیان میدان الکتریکی است که به خوبی توسط LDA+U برخلاف GGA+SO به سمت مقدار تجربی افزایش می‌یابد.

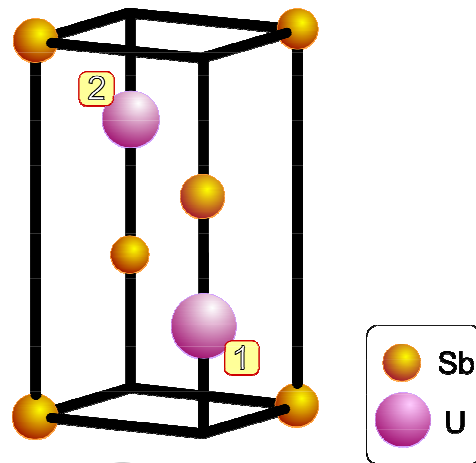
با توجه به تأثیر مثبت اعمال تدریجی LDA+U بر نتایج حاصل از محاسبات GGA+SO به نظر می‌رسد که الکترون‌های اتم‌های اورانیوم در این ماده تمایل بیشتری به جایگزیده بودن از خود نشان می‌دهند، که البته به این نکته در بخش چگالی حالتها باز خواهیم گشت.

سهم اربیتال‌های مختلف در گرادیان میدان الکتریکی در بلور  $\text{USb}_4$  با استفاده از تقریب‌های GGA و GGA+SO و LDA+U به ترتیب در جداول ۳ و ۴ و ۵ آورده شده است. نتایج برای گروه‌های نقطه‌ای مختلف اورانیوم ارائه شده‌اند، که با توجه به رفتار مشابه آنها توجه خود را به یکی از اتم‌ها مثلاً اتم (۴)  $U$  معطوف می‌کنیم. نتایج قبل از اعمال برهمکنش‌های اسپین - مدار و LDA+U (نتایج GGA) نشان می‌دهند که سهم مشارکت  $p-p$  (مؤلفه‌های  $up$  و  $dn$ ) در تولید مؤلفه ظرفیت گرادیان میدان الکتریکی ( $V_p$ ) نسبت به سهم‌های مشارکت اربیتال‌های  $s$ ،  $d$  و  $f$  بیشتر است. اما پس از اعمال برهمکنش اسپین - مدار ملاحظه می‌شود که سهم مشارکت  $f-f$  در حالت اسپین بالا (۱۹/۲۴۸) به مراتب حتی بیشتر از سهم مشارکتی  $p-p$  می‌شود (-۴/۶۲۳). این در حالی است که هنوز اربیتال  $f$  در حالت اسپین پایین تمایلی به مشارکت بیشتر از خود نشان نمی‌دهد (-۱/۰۰۹). نتیجه این تمایل حالت اسپین بالای اربیتال  $f$  از یک سو و عدم تمایل حالت اسپین پایین از سوی دیگر در مجموع به گونه‌ای رفتار می‌کند که سهم مشارکت  $f-f$  نسبت به وضعیت قبل از اعمال برهمکنش اسپین - مدار تفاوت زیادی را در نتیجه نهایی مؤلفه ظرفیت گرادیان میدان الکتریکی ایجاد نمی‌کند. عکس این وضعیت در مورد سهم‌های مشارکتی  $p-p$  یعنی تمایل تقریباً یکسان حالت‌های اسپین بالا و پایین آن سبب حفظ مشارکت بیشتر





شکل ۳. ساخته واحد شیمیایی ترکیب  $USb_2$  با گروه فضایی  $P4/nmm$ .



شکل ۲. ساخته شیمیایی ترکیبات  $Cu_2-Sb$  با گروه فضایی  $P4/nmm$ .

جدول ۳. مقادیر سهم اربیتالهای مختلف در EFG با استفاده از تقریب GGA ( $\times 10^{21} \frac{V}{m^3}$ ).

GGA	s-d (up)	s-d (dn)	p-p (up)	p-p (dn)	d-d (up)	d-d (dn)	p-f (up)	p-f (dn)	f-f (up)	f-f (dn)
U(۱)	-۰/۰۶۶	۰/۱۰۸	۲/۱۲۱	۴/۵۳۸	۰/۱۲۲	-۰/۱۵۸	۰/۰۰۸	-۰/۰۱۴	۱/۳۴	-۰/۰۶۵
U(۲)	۰/۱۰۶	-۰/۰۶۶	۴/۵۴	۲/۱۲۵	-۰/۱۶۰	۰/۱۲۲	-۰/۰۱۴	۰/۰۰۶	-۰/۰۶۴۲	۱/۳۲۴
U(۳)	۰/۱۱۰	-۰/۰۶۴	۴/۵۸۶	۲/۱۸۴	-۰/۱۵۶	۰/۱۳۴	-۰/۰۱۴	۰/۰۰۴	-۰/۰۶۵۳	۱/۴۱۷
U(۴)	-۰/۰۶۴	۰/۱۱۰	۲/۱۸۹	۴/۵۸۰	۰/۱۳۷	-۰/۱۵۶	۰/۰۰۴	-۰/۰۱۴	۱/۴۲۵	-۰/۰۶۵۲

جدول ۴. مقادیر سهم اربیتالهای مختلف در EFG با استفاده از تقریب GGA + SO ( $\times 10^{21} \frac{V}{m^3}$ ).

GGA+SO	s-d (up)	s-d (dn)	p-p (up)	p-p (dn)	d-d (up)	d-d (dn)	p-f (up)	p-f (dn)	f-f (up)	f-f (dn)
U(۱)	۰/۰۳۰	۰/۲۵۰	-۴/۶۲۷	-۷/۶۰۹	-۰/۰۴۳	-۰/۰۸۶۱	-۰/۰۲۲	-۰/۰۴۲	۱۹/۲۲۵	-۱/۰۱۱
U(۲)	۰/۲۵۰	۰/۰۳۰	-۷/۵۹۳	-۴/۶۱۵	-۰/۰۸۶۰	-۰/۰۴۲	-۰/۰۴۲	-۰/۰۲۲	-۱/۰۱۰	۱۹/۲۴۹
U(۳)	۰/۲۵۰	۰/۰۳۰	-۷/۵۹۳	-۴/۶۱۳	-۰/۰۹۶۰	-۰/۰۴۲	-۰/۰۴۲	-۰/۰۲۲	-۱/۰۰۹	۱۹/۲۶۹
U(۴)	۰/۰۳۰	۰/۲۵۰	-۴/۶۲۳	-۷/۶۱۱	-۰/۰۴۲	-۰/۰۸۶۰	-۰/۰۲۲	-۰/۰۴۲	۱۹/۲۴۸	-۱/۰۰۹

جدول ۵. مقادیر سهم اربیتالهای مختلف در EFG با استفاده از تقریب LDA + U ( $\times 10^{21} \frac{V}{m^3}$ ).

LDA+U	s-d (up)	s-d (dn)	p-p (up)	p-p (dn)	d-d (up)	d-d (dn)	p-f (up)	p-f (dn)	f-f (up)	f-f (dn)
U(۱)	۰/۰۳۰	۰/۲۵۰	-۴/۷۴۶	-۷/۵۵۸	-۰/۱۸۷	-۰/۰۸۷۰	-۰/۰۲۴	-۰/۰۴۲	۲۱/۴۲۱	-۱/۰۲۵
U(۲)	۰/۲۵۲	۰/۰۳۰	-۷/۵۳۶	-۴/۷۳۱	-۰/۰۸۶۶	-۰/۱۹۷	-۰/۰۴۲	-۰/۰۲۴	-۱/۰۲۳	۲۱/۴۵۱
U(۳)	۰/۲۵۲	۰/۰۳۰	-۷/۵۴۳	-۴/۷۳۹	-۰/۰۸۶۷	-۰/۱۹۸	-۰/۰۴۲	-۰/۰۲۴	-۱/۰۲۶	۲۱/۴۴۴
U(۴)	۰/۰۳۰	۰/۲۵۰	-۴/۷۴۹	-۷/۵۶۵	-۰/۱۸۸	-۰/۰۸۶۹	-۰/۰۲۴	-۰/۰۴۲	۲۱/۴۲۸	-۱/۰۲۹

جدول ۶. توابع عدم تقارن اربیتالهای  $d, P$  با استفاده از تقریب GGA.

GGA	(up) $\Delta p$	(dn) $\Delta p$	(up) $\Delta d$	(dn) $\Delta d$	$\Delta p$	$\Delta d$
U(۱)	۰/۹۵۷۹	۰/۹۵۶۵	۰/۰۹۹۶	۰/۰۸۸۴	۱/۹۱۴۴	۰/۱۸۸۰
U(۲)	۰/۹۵۶۵	۰/۹۵۷۹	۰/۰۸۸۵	۰/۰۹۹۵	۱/۹۱۴۴	۰/۱۸۸۰

جدول ۷. توابع عدم تقارن اربیتالهای  $d, P$  با استفاده از تقریب GGA + SO.

GGA + SO	(up) $\Delta p$	(dn) $\Delta p$	(up) $\Delta d$	(dn) $\Delta d$	$\Delta p$	$\Delta d$
U(۱)	۰/۹۵۳۴	۰/۹۵۰۵	۰/۱۱۶۰	۰/۱۰۹۲	۱/۹۰۳۹	۰/۲۲۵۲
U(۲)	۰/۹۵۰۵	۰/۹۵۳۴	۰/۱۰۹۲	۰/۱۱۶۰	۱/۹۰۳۹	۰/۲۲۵۲

جدول ۸. توابع عدم تقارن اربیتالهای  $d, P$  با استفاده از تقریب LDA + U.

LDA + U	(up) $\Delta p$	(dn) $\Delta p$	(up) $\Delta d$	(dn) $\Delta d$	$\Delta p$	$\Delta d$
U(۱)	۰/۹۵۱۹	۰/۹۴۷۱	۰/۱۰۹۲	۰/۰۹۱۱	۱/۸۹۹۰	۰/۲۰۰۳
U(۲)	۰/۹۴۷۱	۰/۹۵۱۹	۰/۰۹۰۹	۰/۱۰۹۰	۱/۸۹۹۰	۰/۱۹۹۹

گرادیان میدان الکتریکی در دو فاز GGA و GGA + SO چنین استنباط می شود که تغییر حاصل شده در گرادیان میدان الکتریکی بیشتر متأثر از اربیتالهای  $p$  می باشند و اربیتالهای  $f$  در این راستا نقش بسیار جزئی دارند، چرا که در غیر این صورت با توجه به سهمهای مشارکت اربیتالهای  $f$  که به طور ناگهانی با تأثیر برهمکنش اسپین - مدار زیاد می شوند، می بایستی که مقدار EFG را خیلی تغییر دهند، اما در عمل تغییر مقدار EFG در مقایسه با تغییر سهم مشارکت مؤلفه  $f - f$  خیلی کمتر است (۸/۹ - ۹/۸) که این مطلب با توجه به متفاوت بودن سهمهای مشارکت مؤلفه  $f - f$  (سهمهای  $up, dn$ ) توجیه می شود. بنابراین اربیتالهای  $f$  حضور خیلی کم رنگتری در مقدار گرادیان میدان الکتریکی نسبت به اربیتالهای  $p$  دارند. مقایسه جداول توابع عدم تقارن در تقریبهای مختلف نشان می دهد که با تأثیر برهمکنش اسپین - مدار تابع عدم تقارن اربیتال  $p$  نسبت به تقریب GGA کاهش می یابد و این در حالی است که عدم تقارن اربیتال  $d$  افزایش یافته است. اما

مشخص شد که مهمترین عامل در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی ساختار مغناطیسی و به عبارت دیگر همان چینش اسپینهای اتمهای اورانیوم است. باید اشاره کرد که در اتم اورانیوم تنها الکترونهای مغناطیسی، الکترونهای اربیتال  $f$  هستند، بنابراین طرز قرار گرفتن گشتاورهای مغناطیسی مربوطه که با عنوان گشتاورهای  $f$  از آنها نام برده می شود مهمترین عامل در ایجاد گرادیان میدان الکتریکی است.

همچنین توابع عدم تقارن اربیتالهای  $p$  و  $d$  با استفاده از تقریبهای GGA و GGA + SO و LDA + U در جداول ۶، ۷ و ۸ آورده شده اند. هر چه مقدار عدم تقارن توزیع بار در یک اربیتال بیشتر باشد سهم آن اربیتال در گرادیان میدان الکتریکی بیشتر است. در مورد اتمهای اورانیوم عدم تقارن اربیتال  $p$  بیشتر از عدم تقارن اربیتال  $d$  در این اتم است، بنابراین سهم اربیتال  $p$  در به وجود آوردن گرادیان میدان الکتریکی در مکان هسته  $U$  بیشتر از سهم اربیتال  $d$  این اتم است. با توجه به مقادیر توابع عدم تقارن اربیتالهای  $p$  و  $d$  و مقایسه مقادیر

جدول ۹. سهم تماس فرمی با استفاده از تقریبهای مختلف در  $USb_2$  (KGAUSS).

		Valance	core	$B_{hf}^{ct}$
GGA + SO	U(۱)	۹۶۸/۳۸۱	-۹۳۵/۲۶۲	۳۳/۱۲۰
	U(۲)	-۹۵۰/۳۲۶	۹۳۵/۱۳۸	-۱۵/۱۸۹
LDA + U	U(۱)	۹۹۲/۲۲۷	-۱۲۶۲/۴۵۳	-۲۷۰/۲۲۶
	U(۲)	-۹۸۵/۷۹۵	۱۲۶۱/۵۳۷	۲۷۵/۷۴۲

جدول ۱۰. سهم اربیتال میدان مغناطیسی فوق ریز با استفاده از تقریبهای مختلف در  $USb_2$  (T).

		up-up	dn-dn	$B_{hf}^o$
GGA + SO	U(۱)	-۳۰۷/۱۴۶۰۲	۰/۶۵۰۳۵۰۰	-۳۰۶/۴۹۵۶۷
	U(۲)	-۰/۶۴۴۸۲	۳۰۷/۱۴۴۷۳	۳۰۶/۴۹۹۹۱
LDA + U	U(۱)	-۳۴۴/۵۹۱۸۳	۰/۶۵۸۹۸۰۰	-۳۴۳/۹۳۲۸۵
	U(۲)	-۰/۶۵۷۲۰۰۰	۳۴۴/۸۳۹۱۸	۳۴۴/۱۷۱۹۹

جدول ۱۱. سهم اسپینی میدان مغناطیسی فوق ریز با استفاده از تقریبهای مختلف در  $USb_2$  (T).

		up-up	dn-dn	$B_{hf}^d$
GGA + SO	U(۱)	۱۴/۳۴۵۷۴	۰/۷۴۳۵۷	۱۵/۰۸۹۳۱
	U(۲)	-۰/۷۴۲۴۵	-۱۴/۳۵۴۴۶	-۱۵/۰۹۶۹۱
LDA + U	U(۱)	۱۵/۹۰۷۵۵	۰/۷۶۱۶۳	۱۶/۹۱۸
	U(۲)	-۰/۷۵۹۸۸۰	-۱۵/۹۲۹۷۴	-۱۶/۶۸۹۶۲

علامتهای آنها نسبت به هم قرینه می‌باشند که این مطلب باز هم مؤید یکسان نبودن اتمهای اورانیوم در این ترکیب می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت برهمکنش‌های فوق ریز مورد بررسی بیشتر متأثر از ساختار مغناطیسی هستند تا ساختار بلوری. این محاسبات در دو فاز GGA + SO و LDA + U انجام شده‌اند. در جداول ۹، ۱۰ و ۱۱ به ترتیب داده‌های به دست آمده برای  $H_{HF}^O$ ،  $H_{HF}^{CF}$  و  $H_{HF}^d$  آورده شده است. سرانجام در جدول ۱۲ میدان مغناطیسی فوق ریز کل، برای اتمهای U (۱) که طبق رابطه (۱۱) مجموع مقادیر به دست آمده برای سهمهای مختلف است ذکر و با مقدار تجربی اندازه‌گیری شده مقایسه شده‌اند. توجه داریم که این داده‌ها فقط برای

با تأثیر برهمکنش LDA + U سهم تابع عدم تقارن اربیتال  $p$  باز هم کاهش می‌یابد در حالی که تابع عدم تقارن اربیتال  $d$  نسبت به GGA افزایش و نسبت به GGA + SO کاهش یافته است.

## ۲.۶. میدان مغناطیسی فوق ریز

همچنین با توجه به علامت و مقادیر میدان مغناطیسی فوق ریز (جداول ۹-۱۱) و ممان مغناطیسی درون کرات موافق - تین اتمهای اورانیوم ( $MMI$ ) (جدول ۱۳) می‌توان به دوگانگی اتمهای اورانیوم پی برد. علامت و اندازه این کمیتها برای اتمهای (۱) و (۴) با هم و (۲) و (۳) نیز با هم یکسان است. اما

جدول ۱۲. میدان مغناطیسی کل با استفاده از تقریبهایی مختلف در  $USb_2(T)$ .

		$H_{HF} = H_{HF}^{CF} + H_{HF}^O + H_{HF}^d$
exp		$27.0 \pm 2.0$
GGA + SO	U(1)	-288/0.89
	U(2)	289/8841
LDA + U	U(1)	-354/0.366
	U(2)	355/0.5657

جدول ۱۳. ممان مغناطیسی اتمهای اورانیوم با استفاده از تقریبهایی مختلف در  $USb_2$ .

MMI	U(1)	U(2)	U(3)	U(4)
GGA	17/98267	-1/98361	-1/98969	1/99080
GGA + SO	1/71645	-1/71626	-1/71634	1/71648
LDA + U	2/28011	-2/28011	-2/27961	2/27945

کمتر از مقدار حاصل از تقریب GGA است، زیرا فرض اساسی تقریب LDA + U جایگزیده بودن الکترونها و دور نمودن چگالی حالات از سطح فرمی است.

با این حال همان طور که نمودارها نشان می‌دهند، استفاده از تقریب LDA + U همانند تقریب GGA باز هم منحنی چگالی حالات سطح فرمی را قطع می‌کند، که بیانگر این واقعیت است که در این حالت هنوز خاصیت فلزی وجود دارد و الکترونها به طور کامل از سطح فرمی کنده نشده و گاف انرژی به وجود نیامده است. اما تأثیر جایگزیدگی این تقریب نسبت به تقریب قبلی بیشتر بوده است.

از مقایسه نمودار چگالی حالات اربیتال  $f$  اتم اورانیوم شکل‌های ۶ و ۷ با نمودار چگالی حالات کل اتم اورانیوم شکل‌های ۸ و ۹ چنین استنباط می‌شود که بیشترین سهم در چگالی حالات اتم اورانیوم مربوط به اربیتال  $f$  می‌باشد. به همین دلیل رفتار و خصوصیات این ترکیب بیشتر متأثر از الکترونها  $f$  است.

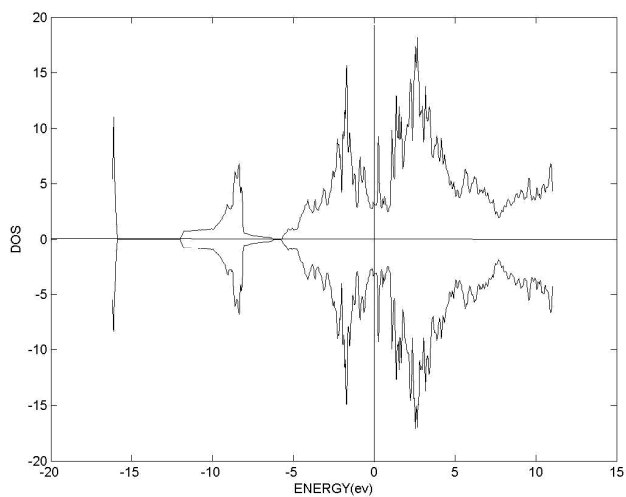
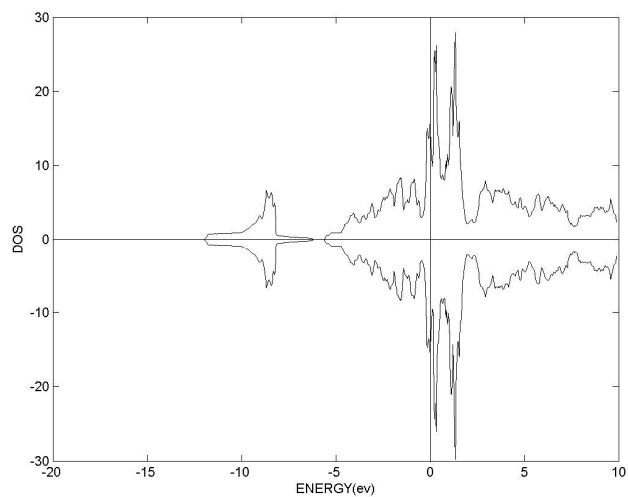
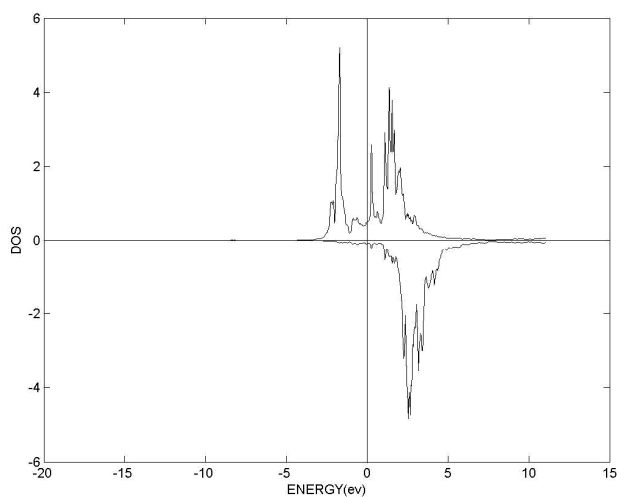
همان طور که نمودارهای مربوط به اربیتال  $f$  به دست آمده از اعمال تقریبهایی مختلف نشان می‌دهند، شکل‌های ۶ و ۷، الکترونها  $f$  اربیتال بیشتر تمایل دارند در نزدیکی سطح فرمی قرار گیرند. علی‌رغم به کار بردن تقریب LDA + U برای جایگزیده کردن این الکترونها آنها از سطح فرمی خیلی فاصله نمی‌گیرند. بنابراین می‌توان چنین برداشت نمود که

اتمهای  $U(1), U(2)$  (شکل ۱ را ببینید) آمده‌اند. زیرا مقادیر به دست آمده برای اورانیومهای دیگر بسیار مشابه با این مقادیر هستند. همان طور که جدول ۱۲ نشان می‌دهد نتایج اعمال برهمکنش GGA + SO نسبت به برهمکنش LDA + U به تجربه نزدیکتر است که می‌توان علت را به خطای ناشی از به کار نبردن مقدار دقیق پارامتر  $U$  برای این ترکیب نسبت داد.

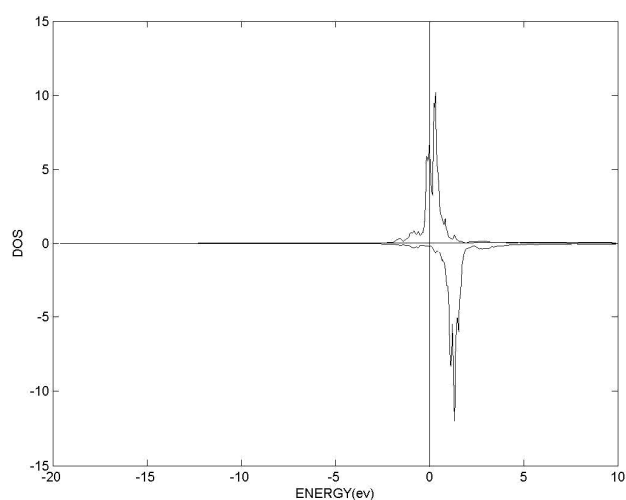
### ۳.۶. چگالی حالتها

سطح زیر منحنی چگالی حالتها در هر گستره انرژی برابر تعداد حالات مجاز حضور الکترون در آن گستره است. منحنیهای مربوط به کل بلور با استفاده از تقریبهایی GGA و LDA + U در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

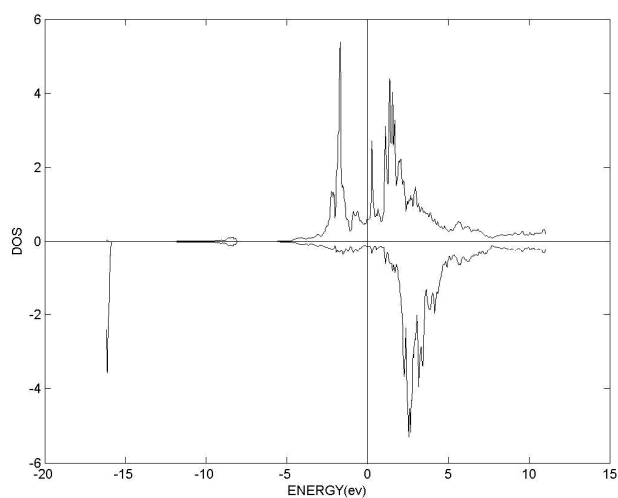
همان طور که از این شکلها پیدا است برای کل بلور تعداد حالات با اسپین بالا برابر تعداد حالات اسپین پایین است که این امر نشانگر آنتی فرومغناطیس بودن این ترکیب است. پیش فرض تقریب GGA به این صورت است که بیشتر الکترونها را در سطح فرمی قرار می‌دهد و با آنها به عنوان الکترونها  $f$  رسانش برخورد می‌کند که این مطلب در شکل مشاهده می‌شود. مشاهده می‌شود که منحنیهای DOS با استفاده از تقریب LDA + U و تأثیر پارامتر  $U$  به عنوان یک پارامتر جایگزیده در هامیلتونی، در مقایسه با تقریب دیگر، بیشتر از سطح فرمی فاصله می‌گیرند. همچنین مقدار آن در سطح فرمی

شکل ۵. DOS کل بلور  $USb_2$  در فاز LDA+U.شکل ۴. DOS کل بلور  $USb_2$  در فاز GGA.

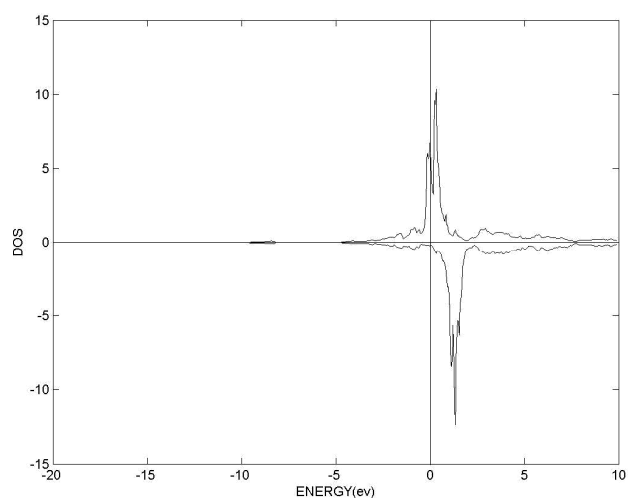
شکل ۷. DOS اربیتال f اتم اورانیوم شماره ۱۰ در فاز LDA+U.



شکل ۶. DOS اربیتال f اتم اورانیوم شماره ۱۰ در فاز GGA.



شکل ۹. DOS کل اتم اورانیوم شماره ۱۰ در فاز LDA+U.



شکل ۸. DOS کل اتم اورانیوم شماره ۱۰ در فاز GGA.

### قدردانی

مؤلفین از همکاری آقای حامد امینی در رسم برخی از تصاویر گرافیکی این کار صمیمانه تشکر می‌کنند. این کار با پشتیبانی مالی و امکانات محاسباتی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه اصفهان از طریق طرح پژوهشی به شماره ۸۲۱۲۳۵ انجام شده است.

الکترونیهای  $f$  در این ترکیب نه به طور کامل جایگزیده هستند و نه به طور کامل غیر جایگزیده، و در واقع رفتار دوگانه‌ای را از خود نشان می‌دهند که این مطلب در توافق با نتایج D.Aoki و همکاران می‌باشد [۶]. به همین دلیل در هنگام بررسی خواص این بلور باید توجه داشته باشیم که استفاده از روشهایی که تمام الکترونها را مغزه به حساب می‌آورد (open core) جایز نیست.

### مراجع

1. W Potzel J Moser, L Aseh and G M Kalvius, *Hyperfine Interactions* **13** (1983) 175.
2. P G Pagliuso, et al., *Phys. Rev. B* **66** (2002) 054433.
3. H Iwasawa, et al., *Phys. Rev. B* **71** (2005) 075106.
4. P Mohn, et al., *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 196401.
5. V Bellini, et al., *Phys. Rev. B* **70** (2004) 155419.
6. 6 D Aoki, et al., *Philosophical Magazine B* **80**, No. 8, (2000) 1517± 1544.
7. G Amoretti, A Blaise and J Mulak, *Magnetism and Magnetic Materials* **42** (1984) 65-72.
8. S Cottenier, et al., *Phys Rev B* **70** (2004) 155418.
9. S Tsutsui, et al., *Phys. Rev. B* **69** (2004) 054404.
10. P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka and J Luitz 2001 *WIEN2K*, 'An Augmented Plane Waves +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties' Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2.
11. Z Henkie and Z Kletowski, *Acta Phys. Polonica A* **42** (1972) 405.
12. Z Henkie and W. Trzebiatowski, *Phys. Stat. Sol.* **35** (1969) 827.
13. Oles, *J. Phys. (paris)*, **26** (1965) 561.
14. J P Perdew, S Burke and M Ernzerhof, *Phys. Rev.*
15. V I Anisimov, J Zaanen and O K Andersen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943.
16. M T Czyzyk and G A Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14211.
17. V I Anisimov, et al., *Phys. Rev. B* **48** (1993) 16929.
18. S. L Dudarev, et al., *Phys. State. Sol. (a)* (1998) 166, 429.
19. S Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, KULeuven, Belgium) (2002), ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).
20. W Kohn and L J Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
21. H J Monkhorst and J D Pack. *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
22. arXiv: *cond-mat/0501044v1* 4 Jan 2005
23. P Novak, [http://www.wien2k.at/reg user/textbooks/novak\\_lecture\\_on\\_spinorbit.ps](http://www.wien2k.at/reg user/textbooks/novak_lecture_on_spinorbit.ps)
24. S Cottenier, "Hyperfine interaction from first principle", Leuven University, Belgium (2004).
25. P Blaha and K Schwarz, PHDED