

## محاسبه‌ی گرادیان‌های میدان الکتریکی در ترکیبات $UX_2(X=Bi, Sb)$

اسماعیل قاسمی‌خواه<sup>۱</sup>، سعید جلالی‌اسدآبادی<sup>۲\*</sup>، و محمد دهقانی<sup>۱</sup>

گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان

### چکیده

در این مقاله خواص الکترونی ترکیبات پادفرومغناطیس  $UX_2(X=Bi, Sb)$  را با محاسبات ابتدا به ساکن بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته به‌علاوه‌ی اربیتال‌های موضعی (APW+lo) بررسی کرده‌ایم. برای محاسبه‌ی جمله پتانسیل تبادلی-همبستگی از تقریب‌های LDA، GGA، LDA+U و GGA+U و هم‌چنین روش انرژی تبادلی دقیق الکترون‌های همبسته (EECE) استفاده کرده‌ایم. گرادیان‌های میدان الکتریکی (EFG) برای ترکیبات  $UX_2$  در مکان هسته‌ی اورانیم محاسبه و با مقدار تجربی مقایسه شده‌اند. گرادیان‌های میدان الکتریکی برای بلور  $UBi_2$  کوچک‌تر از گرادیان‌های میدان الکتریکی  $USb_2$  است که علت اصلی آن ساختار مغناطیسی متفاوت این دو بلور می‌باشد. مقادیر به دست آمده برای گرادیان‌های میدان الکتریکی در بلور  $UBi_2$  با استفاده از روش EECE نسبت به روش‌های دیگر همخوانی بهتری با مقادیر تجربی دارند.

**واژه‌های کلیدی:** نظریه‌ی تابعی چگالی، گرادیان میدان الکتریکی،  $USb_2$ ،  $UBi_2$

### مقدمه

بیش‌تر آکتانیدها رادیواکتیو هستند و تهیه‌ی آن‌ها نیز مشکل می‌باشد. کارهای تجربی بیش‌تر، روی ترکیبات اورانیوم و آلیاژهای آن نسبت به سایر آکتانیدها متمرکز است [۴]. اورانیوم فلزی پارامغناطیس است و در دمای پایین نظم مغناطیسی ندارد. اما این اتم هرگاه با عناصر گروه V و VI ترکیب می‌شود نظم مغناطیسی از خود نشان می‌دهد [۳]. ترکیبات  $UX_2(X=Bi, Sb)$  دارای ساختار تتراگونال از نوع  $Cu_2Sb$  با گروه فضایی  $P4/nmm$  یا  $D_{4h}^7$  هستند [۵ و ۶]. دمای نیل این ترکیبات نسبتاً بالا و در حدود دمای اتاق است [۶]. ساختار پادفرومغناطیس این ترکیبات به وسیله‌ی پراکندگی نوترونی مشخص می‌شود [۵]. ساختار پادفرومغناطیس  $UBi_2$  شامل صفحات فرومغناطیس اورانیوم است که در امتداد محور c در یک نظم پادفرومغناطیس به صورت  $\uparrow\downarrow$  قرار گرفته‌اند. در نتیجه برای شبیه‌سازی بلور  $UBi_2$  نیاز به ساختن ابرسلول نمی‌باشد، زیرا یاخته مغناطیسی آن را می‌توان با

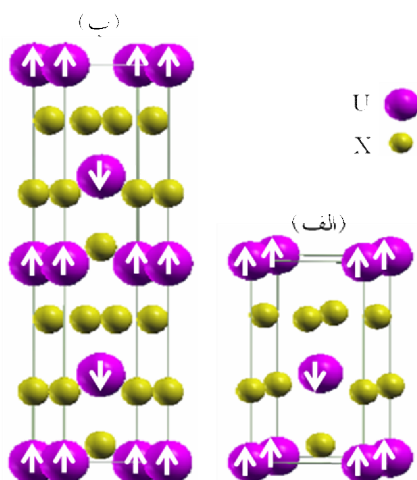
ترکیبات آکتانیدی به خاطر رفتار الکترون‌های 5f خواص جالبی را از خود نشان می‌دهند. همان‌گونه که نمی‌توان برای شعاع اتمی، اتم‌ها مقادیر ثابت و معینی ارایه کرد، جایگزیدگی الکترون‌های 5f نیز به محیط‌های بلوری بستگی دارد و از بلوری به بلور دیگر تغییر می‌کند [۱]. خواص یک بلور به میزان جایگزیدگی الکترون‌های آن بستگی دارد [۲]. اختلاف یک آکتانید با مواد دیگر این است که الکترون‌های 5f در این‌گونه مواد می‌توانند خاصیت دوگانه‌ای بین حالت‌های سیار و جایگزیده داشته باشند. الکترون‌های 5f می‌توانند خاصیتی بین الکترون‌های 4f لاتانیدها و الکترون‌های 3d فلزات داشته باشند. برای روشن شدن طبیعت الکترون‌های 5f بعضی وقت‌ها آزمایش‌های SdH و dHVA را انجام می‌دهند [۳].

\*نویسنده مسئول: sjalali@sci.ui.ac.ir

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد

۲- استادیار

تعیین  $U$  و  $J$  به صورت تجربی و محاسباتی نیز پرهزینه و وقت‌گیر است. در نتیجه برای بررسی ترکیبات همبسته قوی از توابع تبدلی دقیق الکترون‌های همبسته برای محاسبه انرژی تبدلی-همبستگی استفاده کرده‌ایم [۱۱] و [۱۲].



شکل ۱- ساختار مغناطیسی ترکیبات  $UX_2$  (الف)،  $UBi_2$  (ب)  $USb_2$ . با استفاده از xcrystden ترسیم شده است [۸] در این مقاله گرادپان‌های میدان الکتریکی را در مکان هسته اورانیوم محاسبه و آن‌ها را با مقادیر تجربی و محاسباتی دیگران مقایسه کرده‌ایم. هم‌چنین با بررسی نمودار چگالی حالت‌ها برای ترکیبات  $UBi_2$  و  $USb_2$  خواص الکترونی این ترکیبات را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### جزئیات محاسبات

ما در این مقاله از نرم‌افزار WIEN2k [۱۳] و از روش امواج تخت بهبود یافته به‌علاوه‌ی اربیتال‌های موضعی استفاده کرده‌ایم. این برنامه بر نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) [۱۴] استوار است و به حل معادلات کوهن-شم می‌پردازد [۱۵]. برای محاسبه‌ی انرژی تبدلی-همبستگی موجود در معادلات کوهن-شم از تقریب‌های LDA، GGA [۱۶ و ۱۷]، LDA+U، و GGA+U و هم‌چنین از روش EECE استفاده شده است. برای استفاده از روش‌های LDA+U و GGA+U از دو مقدار محاسباتی  $(0/13 \text{ Ry})$  [۱۸] و تجربی  $(0/29 \text{ Ry})$  [۱۹] برای پارامتر

توجه به نظم ساده پادفرومغناطیسی  $\uparrow\downarrow$  و حضور دو اتم اورانیوم در یاخته واحد این بلور به راحتی با استفاده از یاخته شیمیایی تشکیل داد (شکل ۱-الف). همان‌طور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده است در بلور  $USb_2$  یک نظم پادفرومغناطیسی به صورت  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$  در امتداد محور C وجود دارد [۷]، در نتیجه در این ترکیب یاخته مغناطیسی به اندازه دو برابر یاخته شیمیایی در امتداد محور C کشیده شده است. جرم سیکلوترونی بزرگ این ترکیبات از سهم الکترون‌های 5f نشأت می‌گیرد، زیرا الکترون‌های 5f از نوع ظرفیت هستند و در رسانش نیز شرکت می‌کنند [۳]. ویژگی‌های مختلفی که ترکیبات اورانیوم دارند دقیقاً به ثابت شبکه، فاصله‌ی بین اتم‌های U و هم‌چنین پیوند الکترون‌های 5f با سایر الکترون‌های ظرفیت مربوط می‌شود. یکی از ابزارها و روش‌های بررسی اتم‌ها در یک ساختار بلوری از لحاظ انواع برهمکنش الکترون-هسته بررسی گرادپان‌های میدان الکتریکی (EFG) می‌باشد. گرادپان‌های میدان الکتریکی را نمی‌توان مستقیماً با استفاده از روش‌های تجربی اندازه‌گیری کرد، اما می‌توان آن‌ها را مستقیماً با استفاده از روش‌های محاسباتی به‌دست آورد. کمیتی که در ابتدا به صورت تجربی محاسبه می‌شود برهمکنش چارقفبی هسته‌ای  $(e^2QV_{zz})$  است، که در آن  $e$ ،  $Q$  و  $V_{zz}$  به ترتیب بار الکترون، گشتاور چارقفبی هسته و مؤلفه‌ی اصلی موازی با EFG می‌باشند. از آن جایی که برهمکنش چارقفبی هسته‌ای یا شکافتگی چارقفبی هسته‌ای ناشی از برهمکنش بین گشتاور چارقفبی الکتریکی و هسته‌ای است مقدار آن برای تعیین توزیع گشتاور چارقفبی الکتریکی در دستگاه‌های f الکترونی و تعیین تقارن موضعی حول اتم‌های مورد بررسی مفید می‌باشد [۹]. برای به‌دست آوردن نتایج بهتر در دستگاه‌های همبسته قوی که الکترون‌های f و d دارند بهتر است از تقریب‌های LDA+U و GGA+U [۱۰] استفاده شود. گرچه با استفاده از این تقریب‌ها ممکن است نتایج خوبی به‌دست آوریم ولی برای استفاده از آن‌ها به پارامترهای ورودی U و J (یا معادل آن‌ها  $U_{\text{eff}}=U-J$ ) نیاز داریم. از آنجا که  $U_{\text{eff}}$  یک کمیت فیزیکی است نمی‌توان هر مقداری را برای آن در نظر گرفت و از طرفی

ترکیبات صفر می‌شود و در بعضی ترکیبات دیگر گرادیان میدان الکتریکی برای اتم اورانیوم غیر صفر می‌شود.

جدول ۱- مقدارگرادیان میدان الکتریکی با استفاده از توابع هیبرید برای  $\alpha$  های مختلف ( $\times 10^{21} \text{V/m}^2$ )

بلور	نوع تقریب	۰/۱	۰/۲	۰/۳
UBi <sub>2</sub>	LDAFock	۳/۶۰	۲/۹۱	۲/۰۵
	B3PW91	۴/۲۱	۳/۶۲	۲/۹۰
	WCFock	۴/۱۲	۲/۸۱	۲/۷۱
	PBESol	۴/۱۲	۳/۵۰	۳/۲۱
	PBEFock	۴/۱۱	۳/۳۰	۲/۸۱
	Other Cal. [24]GGA	۶/۳		
	[9]Exp	۰/۰ ± ۲		
USb <sub>2</sub>	LDAFock	۱۲/۱	۱۲/۷	۱۰/۲
	B3PW91	۱۱/۸	۱۲/۰۸	-
	WCFock	۱۱/۶	۱۲/۶	۱۱/۸
	PBESol	۱۱/۶	۱۲/۸	۱/۰۰
	PBEFock	۱۱/۷	۱۲/۸	۱۱/۹
	Other Cal. [21]GGA	۹/۰۹		
	[9]Exp	۱۶ ± ۴		

گرادیان‌های میدان الکتریکی برای ترکیبات UBi<sub>2</sub> و USb<sub>2</sub> در سال ۲۰۰۴ توسط تسوتسی و همکارانش به طور غیرمستقیم با استفاده از روش طیف‌نمایی موسبائر اندازه‌گیری شد [۹]. آن‌ها مقادیر  $10^{21} \text{V/m}^2 \times (0.0 \pm 2)$  و  $10^{21} \text{V/m}^2 \times (16 \pm 4)$  را به ترتیب برای گرادیان‌های میدان الکتریکی UBi<sub>2</sub> و USb<sub>2</sub> به دست آوردند. هم‌چنین گرادیان‌های میدان الکتریکی برای این ترکیبات توسط فتی در سال ۱۳۸۴ محاسبه شد [۲۱]. اما با توجه به امکانات محاسباتی آن زمان و وجود تقریب‌هایی که برای به‌دست آوردن پتانسیل تبدلی-همبستگی وجود داشت، مقادیر محاسبه شده توسط ایشان برای توصیف خواص الکترونی این ترکیبات کافی نبود و با مقادیر تجربی اختلاف داشت. امروزه با استفاده از روش EECE که در نسخه‌های جدید نرم‌افزار WIEN2k [۱۳] گنجانده شده است، می‌توان این ترکیبات و خواص الکترونی آن‌ها را

هابارد موثر ( $U_{\text{eff}}=U-J$ ) استفاده شده است. مقادیر تجربی  $U$  و  $J$  به ترتیب  $4/5eV$  و  $0/51eV$  می‌باشند، در نتیجه مقدار  $U_{\text{eff}}$  برابر با  $3/99eV$  یا  $0/29Ry$  است [۱۹]. هم‌چنین برای اعمال تقریب LDA+U از روش تصحیح خود برهمکنش (SIC) استفاده شده است [۱۰]. آلفا که مقداری بین صفر و یک دارد، پارامتری است که سهم انرژی‌های تبدلی هارتزی-فوک و تبدلی LDA یا GGA ترازهای همبسته را در انرژی کل مشخص می‌کند. در ترازهای همبسته هر چه آلفا به یک نزدیک‌تر باشد، سهم انرژی تبدلی هارتزی-فوک در انرژی کل بیش‌تر از سهم انرژی تبدلی LDA می‌شود. در  $\alpha=1$  تمام سهم انرژی تبدلی ترازهای همبسته از انرژی هارتزی-فوک حاصل می‌شود. این پارامتر را از مقدار  $0/1$  تا جایی که محاسبات با دقت مناسبی همگرا شوند و از طرفی به مقادیر تجربی گرادیان میدان الکتریکی نزدیک شویم، افزایش داده‌ایم. با در نظر گرفتن شرط عدم همپوشانی کرات موپین-تین، شعاع‌های کرات موپین-تین را برای اورانیوم در ترکیبات UBi<sub>2</sub> و USb<sub>2</sub> برابر با  $2/8 \text{ a.u.}$  و آن‌ها را برای Bi و Sb به ترتیب برابر  $2/4 \text{ a.u.}$  و  $2/6 \text{ a.u.}$  در نظر گرفته‌ایم. با رسم نمودار انرژی بر حسب  $k, k-k$  هایی متناظر با  $505$  و  $320$  شامل  $45$  و  $21$  نقطه خاص را به ترتیب برای UBi<sub>2</sub> و USb<sub>2</sub> در نظر گرفته‌ایم [۲۰]. انرژی جداسازی را  $1/00 \text{ mRy/bohr}$  و نیروی بین اتم‌ها را تا زیر  $6/00 \text{ Ry}$  کمینه کرده‌ایم.

## نتایج

### ۱. گرادیان‌های میدان الکتریکی

گرادیان میدان الکتریکی یک تانسور متقارن مرتبه دو با رد صفر و پنج مولفه مستقل می‌باشد. این کمیت معیاری از میزان انحراف ابر الکترونی اطراف هسته از حالت تقارن کروی است. اتم‌ها در حالت آزاد ابر الکترونی متقارنی در اطراف هسته دارند ولی هنگامی که در ترکیب قرار می‌گیرند بسته به نوع ترکیبی که در آن قرار می‌گیرند ممکن است ابر الکترونی متقارن یا غیرمتقارن داشته باشند. مثلاً اتم اورانیوم در بعضی ترکیبات ابرالکترونی متقارنی دارد و گرادیان‌های میدان الکتریکی اورانیوم در این

هم‌چنین با استفاده از تقریب‌های LDA+U و GGA که مرجع [۲۱] نیز استفاده کرده، ما گرادیان‌های میدان الکتریکی را محاسبه کردیم ولی ما مقادیر بهتری را نسبت به مرجع [۲۱] برای گرادیان‌های میدان الکتریکی به دست آوردیم. یکی از علت‌های این اختلاف را می‌توان در کمینه کردن نیروهای بین اتم‌ها دانست. زیرا گرادیان میدان الکتریکی برای ترکیب  $USb_2$  قبل از کمینه کردن نیروها و به دست آوردن ساختار پایدار با استفاده از تقریب GGA،  $10^{21} V/m^2$  می‌باشد، که با مقدار بعد از کمینه کردن نیروها اختلاف دارد و به مقدار به دست آمده از مرجع [۲۱] نزدیک است. یکی دیگر از دلایل اختلاف در مقادیر به دست آمده برای گرادیان‌های میدان الکتریکی بین مقادیر این مقاله و مرجع [۲۱] با استفاده از تقریب‌های یکسان، می‌تواند در مقدار  $k$ -هایی باشد که در محاسبات استفاده شده است، زیرا  $k$ -هایی که ما در محاسبات استفاده کرده‌ایم با مقدار  $k$ -هایی که مرجع [۲۱] استفاده کرده است یکسان نمی‌باشند. از مقایسه‌ی نتایج به دست آمده برای گرادیان‌های میدان الکتریکی با استفاده از تقریب‌های مختلف ملاحظه می‌شود که در مورد ترکیب  $UBi_2$  تابعی‌های EECE نسبت به سایر تقریب‌ها نتایج بهتری را ارائه می‌دهند. هم‌چنین با افزایش  $\alpha$  تا مقدار  $0/3$  تقریباً می‌توانیم مقدار تجربی EFG را برای  $UBi_2$  به دست آوریم. در بین این تابعی‌ها، تابعی LDAFock بهتر از بقیه عمل می‌کند. در صورتی که به دست آوردن مقدار صحیح برای گرادیان میدان الکتریکی  $UBi_2$  با استفاده از تقریب‌های LDA، GGA و LDA+U غیرممکن می‌باشد. در مورد بلور  $USb_2$  همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود تقریباً همه تابعی‌ها در محاسبه‌ی گرادیان‌های میدان الکتریکی موفق عمل کرده و نتایج قابل قبولی را ارائه می‌دهند. هم‌چنین با افزایش  $\alpha$  می‌توان نتایج بهتری به دست آورد. جدول (۲) نیز مقادیر EFG را برای ترکیبات  $USb_2$  و  $UBi_2$  با استفاده از تقریب‌های LDA، GGA، LDA+U و GGA+U نشان می‌دهد که با مقادیر تجربی و هم‌چنین محاسباتی دیگران مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده

به نحو مطلوب‌تری بررسی نمود. ما نیز گرادیان‌های میدان الکتریکی را برای این ترکیبات با استفاده از تقریب‌های زیادی محاسبه و به نتایج قابل قبولی نیز دست یافتیم که در جداول (۱) و (۲) قابل مشاهده می‌باشند. در این مقاله علاوه بر تقریب‌هایی مرجع [۲۱] برای محاسبه گرادیان‌های میدان الکتریکی، از روش EECE نیز استفاده شده و مقادیر بهتری نیز برای این کمیت به دست آمده است. مثلاً در مورد بلور  $USb_2$  مرجع [۲۱] مقدار  $V/m^2$   $10^{21}$  را برای گرادیان‌های میدان الکتریکی در مکان اورانیوم گزارش کرده است و ما مقدار  $V/m^2$   $10^{21}$   $12/8$  را در مکان اتم اورانیوم این بلور با استفاده از تقریب‌های PBEsol و PBEFock [۲۲ و ۲۳] به ازای آلفای  $0/3$  به دست آوردیم که تطابق بیش‌تری با مقدار تجربی  $V/m^2$   $10^{21}$   $(16 \pm 4)$  دارد.

جدول ۲- مقدار گرادیان میدان الکتریکی با استفاده از تقریب‌های LDA، LDA+U، GGA+U، LDA برای دو U مختلف ( $10^{21} V/m^2$ )

بلور	نوع تقریب	مقدار
UBi <sub>2</sub>	LDA	۵/۷
	GGA	۵/۴
	LDA+U(U=0.29)	۷/۹
	GGA+U(U=0.29)	۶/۸
	LDA+U(U=0.13)	۶/۴
	GGA+U(U=0.13)	۵/۴
	[24]Other Cal. GGA	۶/۳
	[9]Exp	$0/0 \pm 2$
USb <sub>2</sub>	LDA	۱۲/۹
	GGA	۱۲/۸
	LDA+U(U=0.29)	۱۲/۱
	GGA+U(U=0.29)	-
	LDA+U(U=0.13)	۱۲/۸
	GGA+U(U=0.13)	۱۳/۱
	[21]Other Cal. GGA	۹/۰۹
	Other Cal. [21]LDA+U	۱۱/۱۳
	[9]Exp	$16 \pm 4$

اتم اورانیوم ترکیب  $USb_2$  را در گرادیان‌های میدان الکتریکی نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در این ترکیب نیز بیش‌ترین سهم مربوط به اربیتال  $f$  می‌باشد. در این جا نیز سهم الکترون‌های با اسپین بالا و پایین اربیتال  $f$  هم علامت نیست، با این‌حال سهم کل این اربیتال بیش‌تر از سایر اربیتال‌ها به خصوص اربیتال  $p$  می‌باشد که تمایل حالت‌های اسپینی بالا و پایین آن در EFG یکسان است. از مقایسه گرادیان‌های میدان الکتریکی بلورهای  $UBi_2$  و  $USb_2$  مشاهده می‌شود که مقدار گرادیان میدان الکتریکی اتم اورانیوم در بلور  $USb_2$  بزرگ‌تر از  $UBi_2$  می‌باشد. گروه فضایی و تقارن نقطه‌ای بلورهای  $UBi_2$  و  $USb_2$  یکسان و تفاوت عمده این دو بلور در ساختار مغناطیسی آن‌ها است. به منظور پی بردن به علت اصلی اختلاف گرادیان‌های میدان الکتریکی در این دو بلور ساختار مغناطیسی بلور  $USb_2$  را برای بلور  $UBi_2$  و برعکس ساختار مغناطیسی بلور  $UBi_2$  را برای بلور  $USb_2$  در نظر گرفته و گرادیان‌های میدان الکتریکی را مجدداً در محل اتم‌های اورانیوم در ساختارهای مغناطیسی جدیدشان محاسبه کرده‌ایم. نتایج این محاسبات در جدول (۵) آورده شده است. همان‌طور که از مقادیر این جدول ملاحظه می‌شود گرادیان میدان الکتریکی اتم اورانیوم بلور  $UBi_2$  با استفاده از ساختار مغناطیسی  $USb_2$  مقدار  $10^{21} \text{ V/m}^2$   $13/1$  می‌باشد که به مقدار گرادیان میدان الکتریکی اتم اورانیوم بلور  $USb_2$  در ساختار واقعی، نزدیک است. برعکس گرادیان میدان الکتریکی اتم اورانیوم واقع در بلور  $USb_2$  با استفاده از ساختار  $UBi_2$  مقدار  $10^{21} \text{ V/m}^2$   $3/5$  است، که به مقدار گرادیان میدان الکتریکی اورانیوم در بلور  $UBi_2$  با استفاده از ساختار واقعی، که مقدار  $10^{21} \text{ V/m}^2$   $3/6$  می‌باشد همخوانی دارد. بنابراین می‌توان گفت که ساختار مغناطیسی و چینش صحیح اسپین اتم‌ها از عوامل مؤثر در مقدار گرادیان میدان الکتریکی است. یعنی گرادیان میدان الکتریکی در مکان یک اتم خاص با توجه به ساختاری که در آن قرار می‌گیرد مقدارهای مختلفی دارد.

می‌شود این تقریب‌ها برای محاسبه EFG در  $USb_2$  بهتر از  $UBi_2$  عمل می‌کنند. در این جدول همچنین اختلاف بین مقادیر به‌دست آمده برای گرادیان‌های میدان الکتریکی با تقریب‌های یکسان توسط ما و مرجع [۲۱] قابل مشاهده می‌باشد. مقدار گرادیان‌های میدان الکتریکی با استفاده از تقریب GGA+U به‌ازای  $U_{\text{eff}}=0/29Ry$  به علت همگرا نشدن این محاسبه تا مقدار مورد نظر و نرسیدن به دقت کافی گزارش نشده است، زیرا هنگامی که مقدار پارامتر  $U_{\text{eff}}$  افزایش می‌یابد همگرا کردن محاسبات برای دقت‌های بالا به شدت مشکل می‌شود. در جداول (۳) و (۴) سهم اربیتال‌های مختلف اتم اورانیوم در گرادیان‌های میدان الکتریکی به ازای تقریب‌های مختلف آورده شده است [۲۵]. جدول (۳) سهم اربیتال‌های اتم اورانیوم ترکیب  $UBi_2$  را در گرادیان‌های میدان الکتریکی نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود سهم اربیتال  $f$  در گرادیان‌های میدان الکتریکی بیش‌تر از سایر اربیتال‌ها می‌باشد. بعد از اربیتال  $f$ ، اربیتال  $p$  بیش‌ترین سهم را در گرادیان‌های میدان الکتریکی دارد. در اربیتال  $p$  گرادیان‌های میدان الکتریکی الکترون‌های با اسپین بالا و پایین هم علامت هستند و تمایل‌های یکسانی برای ایجاد گرادیان‌های میدان الکتریکی دارند ولی در اربیتال  $f$  سهم الکترون‌های با اسپین بالا و پایین در گرادیان‌های میدان الکتریکی از لحاظ علامت با هم فرق و همدیگر را تضعیف می‌کنند و تمایل آن‌ها برای ایجاد گرادیان میدان الکتریکی مخالف هم می‌باشد، با این‌حال مقدار کل EFG اربیتال  $f$  بیش‌تر از اربیتال  $p$  می‌باشد. همان‌طور که در ادامه توضیح داده خواهد شد یکی از مهم‌ترین عوامل در مقدار گرادیان‌های میدان الکتریکی ساختار مغناطیسی ترکیبات می‌باشد. این موضوع باعث می‌شود که در اربیتال‌هایی که خاصیت مغناطیسی بیش‌تری نسبت به سایر اربیتال‌ها دارند (مثل  $d$  و  $f$ )، سهم‌های حالت‌های اسپینی بالا و پایین در گرادیان‌های میدان الکتریکی یکسان نباشند، ولی سهم‌های اسپینی بالا و پایین اربیتال غیرمغناطیسی  $p$  در گرادیان‌های میدان الکتریکی هم علامت می‌باشند. جدول (۴) نیز سهم اربیتال‌های مختلف

جدول ۳- سهم اوربیتال‌های مختلف اورانیوم در گرادیان میدان الکتریکی در ترکیب  $(\times 10^{21} \text{V/m}^2) \text{UBi}_2$ 

$\text{UBi}_2$		s-d	p-p	p-f	d-d	f-f
LDA+U(U=0.13 Ry)	up	-۰/۰۹۶	-۲/۶۹۲	-۰/۰۱۶	-۰/۴۱۶	۱۲/۳۳۹
	dn	۰/۱۲۲	-۲/۵۵۹	-۰/۰۲۴	-۰/۵۳۳	-۱/۵۳۲
	tot	۰/۰۲۶	-۵/۲۵۱	-۰/۰۴۰	-۰/۹۴۹	۱۰/۸۰۷
GGA+U(U=0.29 Ry)	up	-۰/۱۰۸	-۲/۴۶۹	-۰/۰۱۲	-۰/۳۱۲	۱۱/۵۹۹
	dn	۰/۱۵۲	-۱/۴۵۵	-۰/۰۲۶	-۰/۵۰۹	-۱/۳۰۱
	tot	۰/۰۴۴	-۳/۹۲۴	-۰/۰۳۸	-۰/۸۲۱	۱۰/۲۹۸
LDAFock( $\alpha=0.20$ )	up	-۰/۰۹۸	-۵/۲۰۲	-۰/۰۲۲	-۰/۴۰۸	۲۵/۸۳۲
	dn	۰/۰۶۰	-۱۱/۵۲۲	-۰/۰۴۶	-۰/۹۷۹	-۴/۰۷۴
	tot	-۰/۰۳۸	-۱۶/۷۲۴	-۰/۰۶۸	-۱/۳۸۷	۲۱/۷۵۸
B3PW91( $\alpha=0.20$ )	up	-۰/۰۴۸	-۵/۱۰۲	-۰/۰۱۴	-۰/۴۶۸	۲۵/۰۰۲
	dn	۰/۱۰۴	-۱۱/۵۲۶	-۰/۰۴۶	-۱/۱۸۴	-۳/۶۰۲
	tot	۰/۰۵۶	-۱۶/۶۲۸	-۰/۰۶۰	-۱/۹۶۹	۲۱/۳۹۸

جدول ۴- سهم اوربیتال‌های مختلف اورانیوم در گرادیان میدان الکتریکی در ترکیب  $(\times 10^{21} \text{V/m}^2) \text{USb}_2$ 

$\text{USb}_2$		s-d	p-p	p-f	d-d	f-f
LDA+U(U=0.13Ry)	up	۰/۰۹۲	-۱/۵۱۰	-۰/۰۱۸	۰/۰۵۱	۱۷/۶۰۸
	dn	۰/۲۶۴	-۳/۸۴۸	-۰/۰۴۰	-۰/۴۶۸	-۱/۸۶۹
	tot	۰/۳۵۶	-۵/۳۵۸	-۰/۰۵۸	-۰/۴۱۷	۱۵/۷۳۸
GGA+U(U=0.13Ry)	up	۰/۰۷۰	۰/۳۶۶	-۰/۰۱۴	۰/۲۷۲	۱۳/۷۷۲
	dn	۰/۲۳۶	-۱/۷۱۷	-۰/۰۳۶	-۰/۳۷۵	-۱/۳۱۱
	tot	۰/۳۰۶	-۱/۳۵۱	-۰/۰۵۰	-۰/۱۰۳	۱۲/۴۶۱
LDAFock( $\alpha=0.20$ )	up	۰/۰۷۸	-۰/۹۷۹	۰/۰۰۲	۰/۲۰۱	۱۶/۳۶۱
	dn	۰/۲۵۲	-۱/۸۸۵	-۰/۰۳۸	-۰/۲۹۹	-۲/۶۳۵
	tot	۰/۳۳۰	-۲/۸۶۴	-۰/۰۳۶	-۰/۰۹۸	۱۳/۷۲۶
B3PW91( $\alpha=0.20$ )	up	۰/۱۱۲	۰/۱۴۲	-۰/۰۱۲	۰/۲۵۳	۱۵/۳۲۸
	dn	۰/۲۳۸	-۲/۵۲۲	-۰/۰۳۶	-۰/۴۲۱	-۲/۱۹۳
	tot	۰/۳۵۰	-۲/۳۸۰	-۰/۰۴۸	-۰/۱۶۸	۱۳/۱۳۵

نتایجی که به ازای این آلفاها به دست می‌آید قابل اطمینان نمی‌باشند.

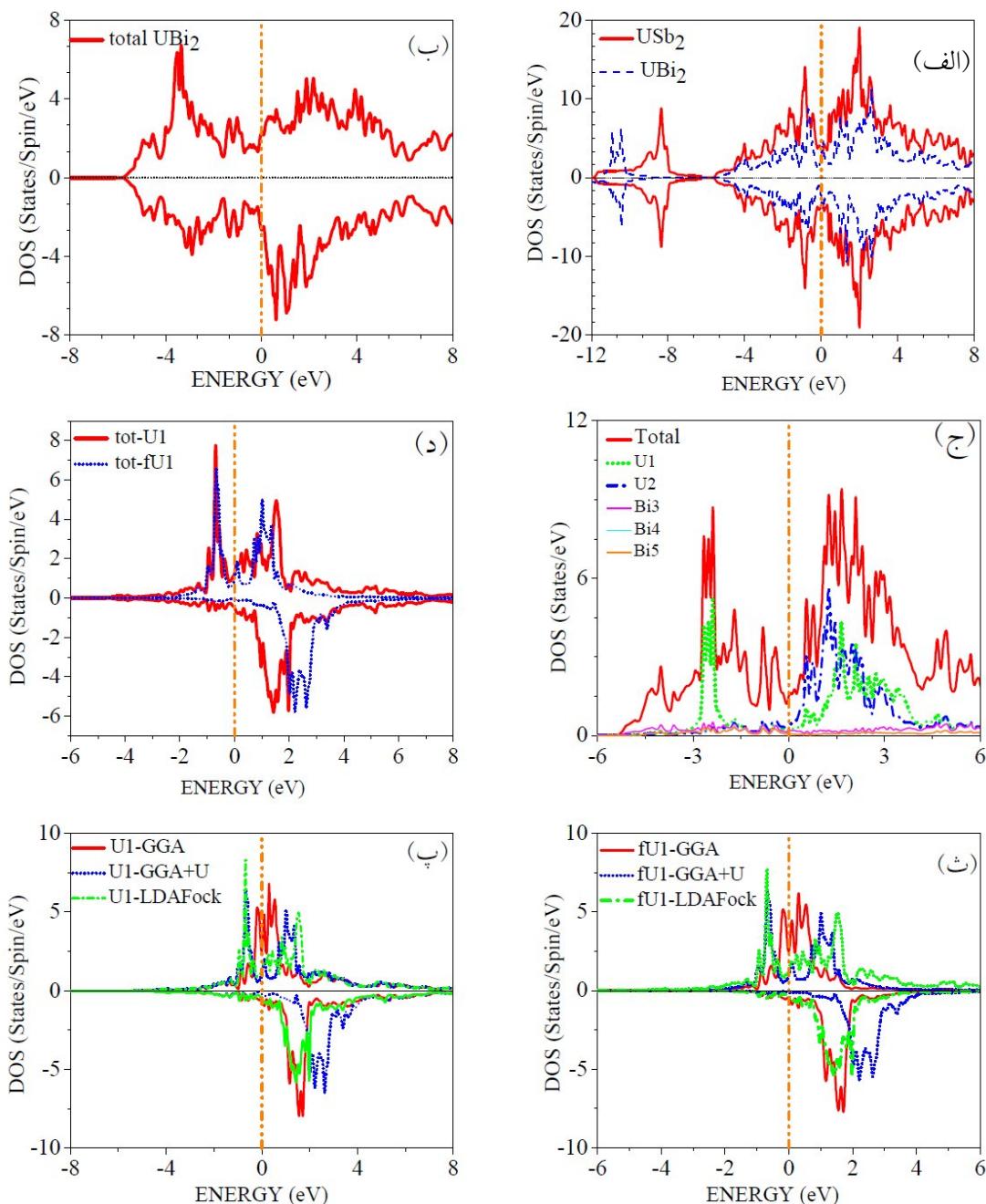
در شکل (۲-ج) نیز چگالی حالت‌های کل بلور  $UBi_2$  و هریک از اتم‌های آن نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بیش‌تر سهم چگالی حالت‌های الکترونی این بلور به خصوص نزدیک سطح فرمی، مربوط به اتم‌های اورانیوم می‌باشد، بنابراین اتم‌های اورانیوم در بعضی از خواص این ترکیبات مثل خاصیت مغناطیسی نقش مهمی دارند. در مورد بلور  $USb_2$  نیز مثل بلور  $UBi_2$ ، اتم‌های اورانیوم نقش مهمی را در خواص مغناطیسی این بلور ایفا می‌کنند. در حقیقت اورانیوم اتم مغناطیسی ترکیبات  $UBi_2$  و  $USb_2$  می‌باشد. بنابراین در این ترکیبات صفحات مغناطیسی اورانیوم به‌وسیله‌ی صفحات غیرمغناطیسی  $Bi$  یا  $Sb$  از هم جدا شده‌اند. شکل (۲-د) نمودار چگالی حالت‌های الکترونی اتم اورانیوم و اربیتال  $f$  این اتم را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود بیش‌ترین سهم چگالی حالت‌های الکترونی در این اتم مربوط به الکترون‌های اربیتال  $f$  می‌باشد. در نتیجه الکترون‌های این اربیتال در بعضی از خواص اتم اورانیوم مثل خواص مغناطیسی نقش مهمی را ایفا می‌کنند. به‌طورکلی می‌توان گفت که خاصیت مغناطیسی اورانیوم و در نتیجه کل بلور ناشی از الکترون‌های اربیتال  $f$  می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۲-د) مشاهده می‌شود اربیتال  $f$  سطح فرمی را قطع می‌کند. بنابراین این اربیتال در رسانش شرکت می‌کند. از یک طرف این الکترون‌ها جزء الکترون‌های لایه‌های درونی هستند که انتظار داریم جایگزیده باشند و از طرفی همان‌طور که مشاهده می‌شود در رسانش شرکت می‌کنند. بنابراین الکترون‌های این اربیتال خاصیت دوگانه‌ای بین حالت جایگزیده (مانند الکترون‌های اربیتال  $4f$ ) و حالت کاملاً سیار (مانند الکترون‌های  $3d$ ) دارند. بنابراین جرم مؤثر بزرگ این ترکیبات ناشی الکترون‌های این اربیتال می‌باشد.

جدول ۵- مقدار گرادیان میدان الکتریکی ترکیبات  $UBi_2$  و  $USb_2$  با استفاده از ساختار یکدیگر ( $10^{21}V/m^2 \times$ )

بلور	با استفاده از ساختار واقعی	با استفاده از ساختار واقعی
$UBi_2$	۳/۶	۱۳/۱
$USb_2$	۱۲/۳	۳/۵

## ۲. چگالی حالت‌ها

سطح زیر منحنی چگالی حالت‌ها در هر گستره انرژی معرف تعداد حالات مجاز حضور الکترون در آن گستره انرژی می‌باشد. شکل (۲-الف) نمودار چگالی حالت‌های کل مربوط به هر دو ترکیب  $UBi_2$  و  $USb_2$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود هر دو نمودار سطح فرمی را قطع می‌کنند که نشان دهنده رسانا بودن این ترکیبات می‌باشد. هم‌چنین از متقارن بودن نمودارهای اسپین بالا و پایین پادفرومغناطیس بودن این ترکیبات را می‌توان مشاهده کرد. در شکل (۲-ب) منحنی چگالی حالت‌های الکترونی ترکیب  $UBi_2$  را با استفاده از تقریب LDA-Fock به ازای آلفای ۰/۵ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود به‌ازای این مقدار از آلفا و هم‌چنین آلفاهای بزرگ‌تر از این مقدار (که شکل آن‌ها آورده نشده است) بلور خاصیت پادفرومغناطیس بودن خود را از دست داده و مقداری گشتاور مغناطیسی کل پیدا می‌کند زیرا به‌ازای این مقادیر از آلفا تقارن بین اسپین‌های بالا و پایین از بین می‌رود. در آلفاهای بزرگ سهم تابعی هارتری-فوک در به دست آوردن جمله تبدیلی-همبستگی بیش‌تر می‌شود [۲۶]. بنابراین در آلفاهای بزرگ جابه‌جایی اربیتال  $f$  در میان سایر اربیتال‌ها و در نتیجه هیبریدشدگی این اربیتال با اربیتال‌های دیگر زیاد می‌شود. بنابراین آلفاهای بزرگ برای این ترکیب مناسب نیستند، زیرا باعث می‌شوند بلور خاصیت پادفرومغناطیس بودن خود را از دست دهد. در نتیجه



شکل ۲- نمودار چگالی حالت‌های کل و جزئی ترکیبات  $UBi_2$  و  $USb_2$ . الف: چگالی حالت‌های کل هر دو ترکیب. ب: چگالی حالت‌های ترکیب  $UBi_2$  به ازای آلفاهای بزرگ در تقریب LDAFock. ج: چگالی حالت‌های الکترونی کل ترکیب  $UBi_2$  و همه اتم‌های تشکیل دهنده. د: نمودار اتم اورانیوم و اوربیتال f آن در ترکیب  $UBi_2$ . ث و پ: چگالی حالت‌های الکترونی اتم اورانیوم و اوربیتال‌های f این اتم در ترکیب  $UBi_2$  با استفاده از تقریب‌های GGA، GGA+U، و LDAFock ( $\alpha=0.10$ )

آورده شده‌اند. از آنجا که اساس تقریب‌های GGA+U و LDAFock جایگزیده بودن الکترون‌ها و دور نمودن چگالی حالت‌ها از سطح فرمی است. با این حال همان‌طور

در شکل‌های (۲-ث) و (۲-پ) نیز نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی کل اتم اورانیوم و اوربیتال f این اتم با استفاده از سه تقریب GGA، GGA+U و LDAFock



- heavy fermions  $Ce_mRh_nIn_{3m+2n}$  ( $m=1,2;n=0,1$ )", *Physical Review B* 66 054433 (2002).
- [2] Iwasawa, H.; Saitoh, T.; Yamashita, Y.; Ishii, D.; Kato, H.; Hamada, N.; Tokura, Y.; Sarma, D.D.; "Strong correlation effects of the Re 5d electrons on the metal-insulator transition in  $Ca_2FeReO_6$ ", *Physical Review B* 71 (2005) 075106.
- [3] Aoki, D.; Wi'sniewski, P.; Miyake, K.; Watanabe, N.; Inada, Y.; Settai, R.; Yamamoto, E.; Haga, Y.; Onuki, Y.; "Crystal Growth and Cylindrical Fermi Surfaces of  $USb_2$ ", *Journal of the Physical Society of Japan* 68 (1999) 2182.
- [4] Grunzweig-Genossar, J.; Kuznietz, M.; Ffiedman, F.; "Magnetic Properties of Uranium Compounds with Elements of the VA and VIA Group. I. Compound of  $UX$  Type", *Physical Review B* 173 (1968) 562.
- [5] Amoretti, G.; Blaise, A.; Mulak, J.; "Crystal Field Interpretation of the Magnetic Properties of  $UX_2$  Compounds ( $X = P, As, Sb, Bi$ )", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 42 (1984) 65-72.
- [6] Aoki, D.; Wi'sniewski, P.; Miyake, K.; Settai, R.; Haga, Y.; Sugiyama, K.; Yamamoto, E.; Haga, Y.; Onuki, Y.; "Single-crystal growth by flux method and Fermi surface of uranium compounds", *Physica B* 281 (2000) 761-763.
- [7] Zygumnt, A.; Duczmal, M.; "Magnetic properties of  $UAsY$  compounds ( $Y = S, Se, Te$ )", *Physica Status Solidi* 9 (2006).
- [8] Kokalj, A.; "Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale",

که از در شکل‌های (۲-ث) و (۲-پ) مشاهده می‌کنیم نمودارهای چگالی‌های حالت‌های الکترونی مربوط به اتم اورانیوم و اربیتال‌های  $f$  آن با استفاده از تقریب‌های  $GGA+U$  و  $LDA$  همانند  $GGA$  سطح فرمی را قطع می‌کنند، که بیان‌گر این است که هنوز خاصیت فلزی وجود دارد و این تقریب‌ها نیز نتوانسته‌اند اربیتال  $f$  را به طور کامل از سطح فرمی جدا کنند و آن را جایگزیده نمایند. این امر نشان دهنده این موضوع می‌باشد که بر خلاف الکترون‌های اربیتال  $4f$  الکترون‌های اربیتال  $5f$  خاصیت دوگانه‌ای در میزان جایگزیدگی از خود نشان می‌دهند.

### نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که توابع  $EECE$  در محاسبه گرادیان‌های میدان الکتریکی بلور  $UBi_2$  بهتر از سایر تابعی‌ها عمل می‌کنند. هم‌چنین از بزرگ‌تر بودن گرادیان‌های میدان الکتریکی بلور  $USb_2$  نسبت به  $UBi_2$  می‌توان به این نتیجه رسید که گرادیان‌های میدان الکتریکی به ساختار مغناطیسی مربوط می‌شود، چون تفاوت اصلی این دو بلور در ساختار مغناطیسی‌شان است و ساختار شیمیایی، گروه فضایی و نقطه‌ای آن‌ها یکسان می‌باشد. الکترون‌های  $5f$  در این ترکیبات سطح فرمی را در مقدار غیرصفر قطع می‌کنند و بیش‌ترین سهم را نزدیک سطح فرمی دارند و از طرفی این اربیتال جزء اربیتال‌های داخلی می‌باشد، در نتیجه جرم مؤثر بزرگ این ترکیبات ناشی از الکترون‌های  $5f$  اورانیوم می‌باشد.

### منابع

- [1] Pagliuso, P.G.; Moreno, N.O.; Curro, N.J.; Thompson, J.D.; Hundley, M.F.; Sarrao, J.L.; Fisk, Z.; Christianson, A.D.; Lacerda, A.H.; Light, B.E.; Cornelius, A.L.; "Ce-site dilution studies in the antiferromagnetic

- solids", *Physical Review B* 73 (2006) 235116.
- [17] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865.
- [۱۸] فقیهی، ع؛ جلالی‌اسدآبادی، س؛ "محاسبه ابتدا به ساکن پارامتر هابارد در دستگاه‌های همبسته قوی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ۱۳۷۸.
- [19] Dorado, B.; Amadon, B.; Freyss, M.; Bertolus, M.; "DFT+U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide", *Physical Review B* 79 (2009) 235125.
- [20] Reshak, A.H.; Kityk, I.V.; Auluck, S.; "Energy band structure and density of states for BaBiBO<sub>4</sub> nonlinear optical crystal", *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 99.
- [۲۱] فتحی، آ؛ جلالی‌اسدآبادی، س؛ گشتاسبی‌راد، م؛ "برهمکنش‌های فوق ریز در بلور USb<sub>2</sub>", مجله پژوهش فیزیک/ایران، جلد ۶، شماره ۲، ۱۳۸۵.
- [22] Ernzerhof, M.; Scuseria, G.E.; "Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional", *Journal of Chemistry Physics* 110 (1999) 5029.
- [23] Perdew, J.P.; Ernzerhof, M.; Burke, K.; "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations", *Journal of Chemistry Physics* 105 (1996) 9982.
- [۲۴] فتحی، آ؛ گشتاسبی‌راد، م؛ جلالی‌اسدآبادی، س؛ "برهمکنش‌های فوق ریز در بلورهای UX<sub>2</sub>", پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ۱۳۸۴.
- Computational Materials Science* 28 (2003) 155. The code is available from <http://www.xcrysden.org>
- [9] Tsutsui, S.; Nakada, M.; Nasu, S.; Haga, Y.; Aoki, D.; Wiśniewski, P.; Ōnuki, Y.; "Hyperfine interactions in the antiferromagnetic states of UX<sub>2</sub> (X=P,As,Sb,Bi)", *Physical Review B* 69 (2004) 054404.
- [10] Anisimov, V.I.; Solovyev, I.V.; Korotin, M.A.; Czyzyk, M.T.; Sawatzky, G.A.; "Density-functional theory and NiO photoemission spectra", *Physical Review B* 48 (1993) 16929.
- [11] Novak, P.; Kunes, J.; Chaput, L.; Pickett, W.E.; "Exact exchange for correlated electrons", *Physica Status Solidi B* 243 (2006) 563.
- [12] Becke, A.D.; "Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange", *Journal of Chemistry Physics* 98 (1993) 5648.
- [13] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.K.H.; Kvasnicka, D.; Luitz, J.; *WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Vienna University of Technology, Austria, (2011).
- [14] Hohenberg, P.; Kohn, W.; "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review B* 136 (1964) 864.
- [15] Kohn, W.; Sham, L.J.; "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review A* 140 (1965) 1133.
- [16] Wu, Z.; Cohen, R.E.; "More accurate generalized gradient approximation for

- [26] Moreira, I.D.P.R.; Illas, F.; Martin, R.L.; "Effect of Fock exchange on the electronic structure and magnetic coupling in NiO", *Physical Review B* 65 (2002) 155102.
- [25] Mohantaa, S.K.; Mishra, S.N.; Srivastava, S.K.; Rots, M.; "First-principles calculation of the electric field gradient and magnetic hyperfine field in rare-earth metals (Gd to Lu) and dilute alloys with Cd", *Solid State Communications* 150 (2010) 1789.