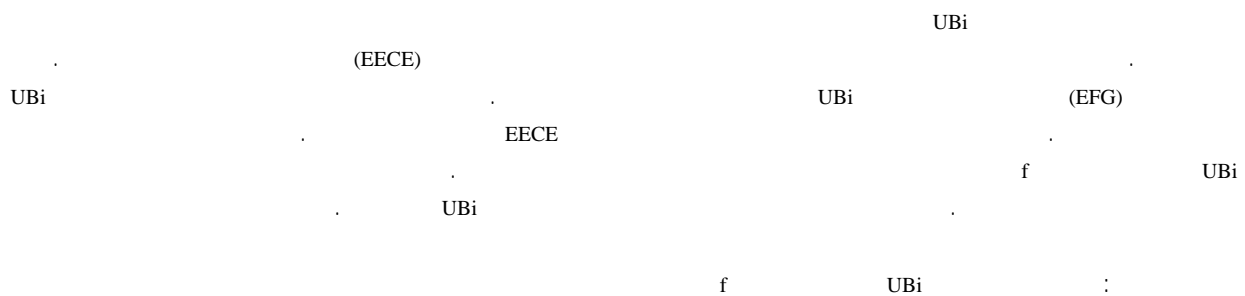


(EECE)

UBi

sjalali@phys.ui.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۲/۲۳ ؛ پذیرش: ۱۳۹۰/۸/۱۸)

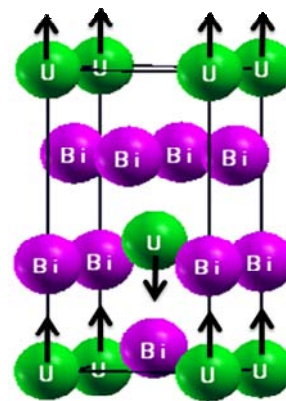


می‌باشند. خواص یک بلور به میزان جایگزیدگی الکترون‌های آن بستگی دارد [۸]. الکترون‌های $5f$ می‌توانند خاصیتی بین الکترون‌های $4f$ لانتانیدها و الکترون‌های $3d$ فلزات داشته باشند. برای روشن شدن طبیعت الکترون‌های $5f$ بعضی وقت‌ها آزمایش $dHVA$ و SdH را انجام می‌دهند [۹]. بیشتر آکتانیدها رادیواکتیو هستند و تهیه آنها نیز مشکل می‌باشد. کارهای تجربی بیشتر روی ترکیبات اورانیم و آلیاژهای آنها نسبت به سایر آکتانیدها متمرکز است [۸]. اورانیوم فلزی پارامغناطیس می‌باشد، اما این عنصر وقتی با عناصر گروه VI (S, Se, Te) و گروه V (N, P, As, Sb, Bi) ترکیب می‌شود، نظم مغناطیسی از خود نشان می‌دهد. پارامتر مغناطیسی در ترکیبات، تقریباً به عنصر آنیونی وابسته است و تأیید می‌کند که علت اصلی خواص مغناطیسی، یون اورانیوم می‌باشد [۸].

ترکیبات آکتانیدی به خاطر رفتار الکترون‌های $5f$ خواصی مثل، رفتار فرمیون سنگین، پارامغناطیس پائولی و نوسان اسپینی را از خود نشان می‌دهند که به رفتار غیرعادی الکترون‌های $5f$ مربوط می‌شود [۱-۵]. رفتار فرمیون سنگین برای ترکیبات آکتانیدی در آستانه جایگزیدگی ظاهر می‌شود [۵]. یک مثال مهم دیگر از خواص ترکیبات آکتانیدی کشف یک ابررسانای غیر معمول در ترکیب $PuCoGa_5$ می‌باشد که الکترون‌های $5f$ نزدیک جایگزیدگی هستند [۶]. اختلاف یک ماده اکتانیدی با دیگر ترکیبات مربوط به طبیعت الکترون‌های $5f$ می‌باشد، که می‌توانند از حالت غیر پیوندی و جایگزیده به حالت پیوندی و غیرجایگزیده تغییر پیدا کنند [۷]. ترازهای نیمه‌پر در آکتانیدها عامل رفتار مغناطیسی آلیاژهای آکتانیدی و ترکیبات آنها

پارامتر ورودی هابارد (U) نیاز داریم. تعیین U به صورت تجربی و محاسباتی نیز پر هزینه و وقت گیر است. در نتیجه در ترکیبات همبسته قوی از توابع تبدلی دقیق برای الکترون‌های همبسته تحت چند تابعی هیبرید برای به دست آوردن انرژی تبدلی همبستگی استفاده کرده‌ایم [۱۶-۱۸].

در این مقاله ما گرادیان‌های میدان الکتریکی را در مکان هسته اورانیوم محاسبه و آنها را با مقادیر به دست آمده از روش تجربی موسبائر مقایسه کرده‌ایم [۱۴]. همچنین با بررسی نمودار چگالی حالت‌ها و بررسی سطوح فرمی برای ترکیب UBi_2 خواص الکترونی این ترکیبات را مورد بررسی قرار می‌دهیم.



شکل ۱. ساختار مغناطیسی بلور پادفرومغناطیس UBi_2

ترکیب UBi_2 دارای ساختار تتراگونال از نوع Sb_2Cu ($P4/nmm$ یا D_{2h}^y) می‌باشد [۹ و ۱۰]. دمای نیل این ترکیب نسبتاً بالا و در حدود دمای اتاق است [۱۱]. ساختار پادفرومغناطیس این ترکیب با استفاده از روش تجربی پراکندگی نوترونی مشخص می‌شود [۱۰]. ساختار پادفرومغناطیس UBi_2 شامل صفحات فرومغناطیس است که در امتداد محور c در یک نظم پادفرومغناطیس به صورت $\uparrow\downarrow\uparrow$ قرار گرفته‌اند. جرم سیکلوترونی بزرگ در این ترکیبات از سهم الکترون‌های $5f$ سرچشمه می‌گیرد [۹]. ویژگی‌های مختلفی که ترکیبات اورانیوم دارند دقیقاً به ثابت شبکه، فاصله بین اتم‌های U و همچنین پیوند الکترون‌های $5f$ با الکترون‌های ظرفیت مربوط می‌شود [۱۰-۱۲].

یکی از ابزارها و روش‌های بررسی اتم‌ها در یک ساختار بلوری بررسی گرادیان‌های میدان الکتریکی می‌باشد. گرادیان‌های میدان الکتریکی را می‌توان به عنوان یک معیار قدرتمند برای اندازه‌گیری میزان جایگزیدگی اوربیتال‌ها در نظر گرفت [۱۳]. گرادیان‌های میدان الکتریکی را مستقیماً با استفاده از روشهای تجربی نمی‌توان اندازه‌گیری کرد، اما می‌توان آنها را مستقیماً با استفاده از روش‌های محاسباتی به دست آورد [۱۴]. برای به دست آوردن نتایج بهتر در دستگاه‌های همبسته قوی که الکترون‌های f و d دارند بهتر است از تقریب‌های $LDA+U$ ، $GGA+U$ استفاده کنیم [۱۵]. گرچه با استفاده از تقریب‌های $LDA+U$ و $GGA+U$ ممکن است نتایج خوبی به دست آوریم ولی همان‌طور که می‌دانیم برای استفاده از این تقریب‌ها به

ما در این مقاله از کد نرم افزاری WIEN2k [۱۹] و از روش امواج تخت بهبود یافته به علاوه اوربیتال‌های موضعی استفاده کرده‌ایم. این کد بر نظریه تابعی چگالی (DFT) [۲۰] استوار است و به حل معادلات کان - شم می‌پردازد [۲۱]. برای محاسبه انرژی تبدلی - همبستگی موجود در معادلات کان - شم از تقریب‌های LDA ، GGA [۲۲، ۲۳]، $LDA+U$ ، $GGA+U$ و همچنین از روش تبدلی دقیق برای الکترون‌های همبسته تحت چند تابعی هیبرید استفاده شده است. با در نظر گرفتن شرط عدم همپوشانی کرات موافین - تین، شعاع کرات موافین - تین را برای اورانیوم و بیسموت به ترتیب برابر با $2/8 \text{ a.u.}$ و $2/4 \text{ a.u.}$ در نظر گرفته‌ایم. با رسم نمودار k بر حسب انرژی یک k متناظر با 505 نقطه، شامل 45 نقطه خاص در نظر گرفته‌ایم [۲۴]. انرژی جدا سازی را $6/0 \text{ Ry}$ - و نیروی بین اتم‌ها را تا زیر $1/0 \text{ mRy/bohr}$ کمینه کرده‌ایم.

گرادیان میدان الکتریکی معیاری از میزان عدم تقارن توزیع ابر الکترونی در محل اتم‌ها می‌باشد که با گشتاور چهار قطبی هسته برهم‌کنش می‌کند و باعث شکافتگی فوق ریز ترازهای انرژی می‌شود [۲۵]. یک اتم بسته به ترکیبی که در آن قرار می‌گیرد می‌تواند ابرالکترونی متقارن یا غیرمتقارنی داشته باشد، در نتیجه

جدول ۱. مقدارگرادیان میدان الکتریکی با استفاده از توابع هیبرید برای α های مختلف ($\times 10^4 Vnm^{-2}$).

	LDAFock ^[۲۶]	B3PW91 ^[۲۸ و ۲۷]	WCFock	PBEsol ^[۲۹]	PBEFock ^[۳۱, ۳۰]	Exp ^[۱۴]
$\alpha = 0/10$	0/۳۶	0/۴۳	0/۳۹	0/۴۱	0/۴۱	0/0±0/۲
$\alpha = 0/20$	0/۲۹	0/۳۷	0/۲۹	0/۳۳	0/۳۵	
$\alpha = 0/30$	0/۲۰	0/۲۹	0/۲۷	0/۲۸	0/۳۲	

جدول ۲. مقدارگرادیان میدان الکتریکی با استفاده از تقریب‌های LDA+U, LDA+U, LDA, GGA+U, LDA+U ($\times 10^4 Vnm^{-2}$).

LDA+U ^[۳۲]	GGA+SO	GGA+SO+U (U=0/۲۹Ry) ^[۳۳]	GGA+SO+U (U=0/۱۳Ry) ^[۳۴]	LDA+SO+U (U=0/۲۹Ry)	LDA+SO+U (U=0/۱۳Ry)	LDA+SO	Exp ^[۱۴]
0/۸۵	0/۵۶	0/۷۸	0/۶۵	0/۶۹	0/۵۳	0/۵۴	0/0±0/۲

میدان الکتریکی با افزایش پارامتر آلفا کاهش می‌یابد و به مقدار تجربی نزدیک‌تر می‌شود. همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود با کاهش پارامتر هابارد و یا به کاربردن تقریب‌هایی که پارامتر هابارد صفر است (LDA و GGA) می‌توان به مقادیر تجربی نزدیک شد. مطلب بالا می‌تواند نشان دهنده این موضوع باشد که این بلور به طور کامل همبسته قوی نیست و جایگزیدگی اوربیتال‌های d_f اتم اورانیم کم می‌باشد، در نتیجه روشهایی که در مورد ترکیبات همبسته قوی نتایج خوبی ارائه می‌دهند در مورد این بلور و اتم‌های اورانیم موجود در آن به نتایج قابل قبول منجر نمی‌شوند.

گرادیان‌های میدان الکتریکی برای این بلور در سال ۲۰۰۴ توسط تسوتسی و همکارانش به طور غیرمستقیم با استفاده از روش تجربی طیف نمایی موسبائر گزارش شده است [۱۴]. آنها ابتدا برهم‌کنش چار قطبی هسته‌ای را با استفاده از طیف نمایی موسبائر به دست آوردند و بعد با استفاده از رابطه $\Delta E = e^2 QV_{zz}$ برای شکافتگی چهار قطبی هسته‌ای گرادیان میدان الکتریکی را برای بلور محاسبه کردند. در این رابطه e ، Q و V_{zz} به ترتیب بار الکترون، گشتاور چارقطبی هسته و مولفه اصلی گرادیان میدان الکتریکی می‌باشند. آنها با قرار دادن $3/2$ barn - برای Q [۳۵] و مقدار بار الکترون، مقدار $10^4 Vnm^{-2} \times 0/0 \pm 0/2$ را برای میدان الکتریکی UBi_2 در محل اتم اورانیم گزارش کردند [۱۴].

فتحی در سال ۱۳۸۴ گرادیان‌های میدان الکتریکی را برای این

گرادیان میدان الکتریکی در محل یک اتم در ترکیبات مختلف متفاوت می‌باشد. گرادیان‌های میدان الکتریکی در محل اتم اورانیم در بلور UBi_2 محاسبه و نتایج در جداول ۱ و ۲ خلاصه شده است. در جدول ۱ مقادیر به ازای تابعی‌های هیبرید و در جدول ۲ مقادیر به ازای تابعی‌های موضعی و شبه موضعی آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تابعی‌های EECE در مقایسه با سایر تابعی‌ها در محاسبه گرادیان میدان الکتریکی بهتر عمل می‌کنند و نتایجی که ارائه می‌دهند قابل قبول است. در میان دسته‌ی تابعی‌های EECE تابعی LDAFock به ازای آلفای $0/3$ بهتر از سایر تابعی‌ها عمل می‌کند و نتیجه‌ای که برای گرادیان میدان الکتریکی ارائه می‌دهد بهتر از سایر تابعی‌ها، به خصوص تابعی‌های غیر EECE جدول ۲ می‌باشد. نکته دیگری که باید به آن اشاره کرد این است که ما نتایج محاسبات را تا $\alpha = 0/3$ گزارش کرده‌ایم، زیرا به ازای آلفاهای بزرگتر از این مقدار محاسبات به خوبی و با دقت کافی همگرا نمی‌شوند و دقت محاسبات پایین می‌آید. در مواقعی هم که با عوض کردن بعضی پارامترهای موجود در کد محاسباتی موفق به همگرا کردن محاسبات با دقت کافی می‌شدیم، سایر خصوصیات بلور مانند خاصیت پادرومغناطیس بودن آن از بین می‌رفت و بلور گشتاور مغناطیسی کل پیدا می‌کرد. در نهایت به این نتیجه رسیدیم که تابعی‌های EECE با آلفاهای بزرگتر از $0/3$ برای این بلور مناسب نیستند.

همان‌طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود مقدار گرادیان

فضایی، نقطه‌ای و همچنین ساختار شیمیایی این ترکیبات مانند UBi_2 می‌باشد و تنها تفاوت آنها با UBi_2 در ساختار مغناطیسی می‌باشد، می‌توان گفت که یکی از دلایل اختلاف در گرادیان‌های میدان الکتریکی و کوچک شدن EFG، ساختار مغناطیسی بلور UBi_2 می‌باشد. زیرا وقتی ساختار مغناطیسی USb_2 را برای UBi_2 به کار می‌بریم گرادیان میدان الکتریکی غیر صفر را برای UBi_2 به دست آوردیم.

گشتاور مغناطیسی یک بلور به طور عمده شامل دو سهم اوربیتالی و اسپینی است. گشتاور مغناطیسی اسپینی یک اتم ناشی از الکترون‌های جفت نشده است و گشتاور مغناطیسی مداری هم ناشی از تکانه زاویه‌ای الکترون‌ها است و از رابطه $m_{orb} = \frac{eh}{4\pi m_e} \sqrt{L(L+1)}$ به دست می‌آید، برآیند این دو سهم گشتاور مغناطیسی مؤثر (کل) را تشکیل می‌دهند. منشا این دو کمیت در بلورها در اکثر موارد الکترون‌های جفت نشده ترازهای جایگزیده d و f است. با توجه به آرایش الکترونی اتم U در بلور UBi_2 تعداد الکترون‌های جفت نشده در تراز f برابر با ۳ و در تراز d برابر با یک الکترون می‌باشد، بنابراین در این بلور چهار الکترون جفت نشده وجود دارد. این چهار الکترون برای اتم آزاد اورانیوم گشتاور مغناطیسی اسپینی در حدود $4\mu_B$ (برای هر الکترون) و گشتاور مغناطیسی مداری حدود $4/8\mu_B$ (تقریباً $3/4\mu_B$ برای f و $1/4\mu_B$ برای d) تولید می‌کنند. اما در بلور به دلیل آثاری نظیر روی هم افتادن نوارهای انرژی این مقادیر می‌توانند اندکی افت کنند. مقادیری متفاوتی برای گشتاور مغناطیسی کل ($\mu_L \pm \mu_S$) هر اتم اورانیوم در بلور UBi_2 گزارش شده است، از آن جمله می‌توان به مقدار $2/1\mu_B$ اشاره کرد [۱۴]. به دلیل کوچک بودن این مقدار نسبت به هر یک از دو مقدار گشتاور اسپینی و مداری می‌توان گفت که بخش‌های اسپینی و مداری پادموازی هستند. شکل ۲ نمودار مربوط به گشتاورهای اسپینی، مداری و کل محاسبه شده را به ازای توابع هیبرید مختلف برای هر اتم اورانیوم نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود مقدار محاسبه شده

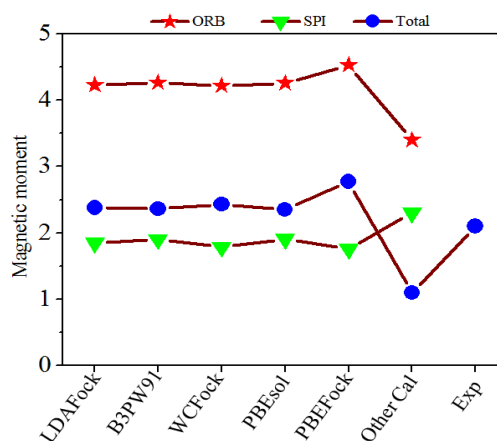
بلور محاسبه کرد [۳۲]. با توجه به امکانات محاسباتی آن زمان و تقریب‌هایی که برای به دست آوردن پتانسیل تبدلی همبستگی در آن زمان وجود داشت مقادیر محاسبه شده توسط ایشان برای توصیف خواص الکترونی این بلور کافی نبود و با مقادیر تجربی اختلاف داشت. اما امروزه با توجه به کامپیوترهای با سرعت بالا و همچنین وجود نسخه‌های جدید کد محاسباتی WIEN2k که تقریب‌های بیشتری در آن گنجانده شده است می‌توان این ترکیبات را به نحو مطلوبتری مطالعه کرد.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود ما گرادیان‌های میدان الکتریکی را با استفاده از تابعی‌های ECE محاسبه کرده‌ایم و به نتایج بهتری نیز نسبت به مرجع [۳۲] در مقایسه با مقادیر تجربی دست یافتیم. مثلاً مقدار گرادیان میدان الکتریکی محاسبه شده در کار حاضر با استفاده از تابعی LDAFock به ازای آلفای $0/3$ ، Vnm^{-2} 2×10^4 می‌باشد که نسبت به مقدار محاسبه شده در مرجع [۳۲]، یعنی Vnm^{-2} $0/85 \times 10^4$ ، تطابق بیشتری با تجربه دارد. همچنین با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA+U که در مرجع [۳۲] نیز استفاده شده است، ما گرادیان‌های میدان الکتریکی را محاسبه کردیم ولی مقادیر محاسبه شده در کار حاضر و مرجع [۳۲] با تقریب‌های یکسان مقداری با هم اختلاف دارند و مقادیر محاسبه شده ما به تجربه نزدیک‌تر است. یکی از علت‌های این اختلاف در مقادیر گزارش شده با تابعی‌های یکسان می‌تواند در کمینه کردن نیروها باشد. ما با توجه به امکانات محاسباتی که داشتیم نیروها را تا مقدار قبولی، زیر $1/100$ mRy/bohr، کمینه کردیم. مورد دیگر که می‌تواند به عنوان دلیلی برای این اختلاف ذکر شود، مقدار k است که در محاسبات استفاده شده است. زیرا بین k هایی که در این مقاله و مرجع [۳۲] در انجام محاسبات استفاده شده است اختلاف وجود دارد. نکته دیگری که باید به آن اشاره کرد این است که همان‌طور که از جدول ۱ و مقادیر تجربی مشاهده می‌شود مقدار گرادیان میدان الکتریکی در محل اتم اورانیوم در بلور UBi_2 خیلی کوچک و تقریباً صفر است. ولی در بقیه ترکیبات این گروه یعنی USb_2 ، UAs_2 و UP_2 گرادیان میدان الکتریکی بزرگ و غیر صفر است [۱۴]. با توجه به اینکه گروه

محاسبه نکرده‌ایم. در بین تابعی‌های EECE، تابعی PBEFock در به‌دست آوردن گشتاور کل، ضعیف‌تر از بقیه تابعی‌ها عمل می‌کند ولی سایر تابعی‌ها تقریباً مقادیر یکسانی را برای گشتاور کل ارائه می‌دهند.

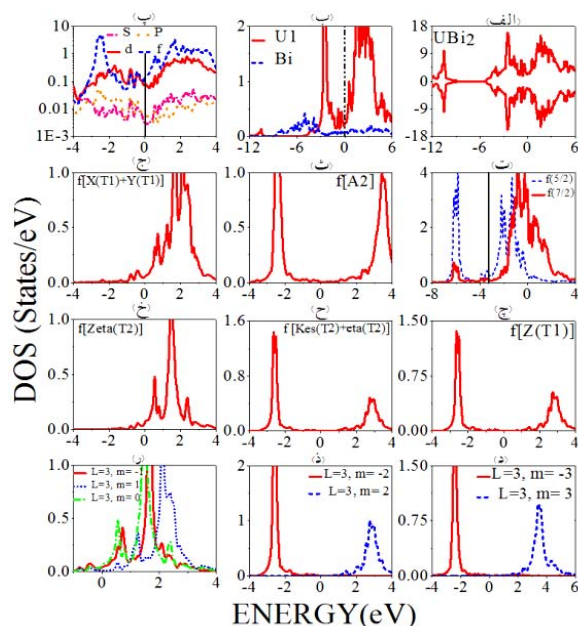
سطح زیر منحنی چگالی حالت‌ها در هر گستره انرژی معرف تعداد حالات مجاز حضور الکترون در آن گستره انرژی می‌باشد. شکل ۳ نمودار چگالی‌های حالت‌های الکترونی مربوط به کل بلور UBi_2 ، اتم‌ها، اوربیتال‌های اتم اورانیوم و چگالی‌های حالت‌های جزئی اوربیتال f اتم اورانیوم را نشان می‌دهد. شکل ۳-الف چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین کل بلور را نشان می‌دهد. چون این نمودار سطح فرمی را در مقدار غیر صفر قطع می‌کند می‌توان گفت که این ترکیب فلز است. همچنین از مقارن بودن نمودارهای اسپین بالا و پایین می‌توان پادفرمغناطیس بودن این فلز را مشاهده کرد. شکل ۳-ب چگالی‌های حالت‌های اتم‌های U و Bi را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود اتم اورانیوم سهم عمده‌ای در چگالی حالت‌های کل بلور در نزدیکی سطح فرمی دارد در نتیجه این اتم می‌تواند در بسیاری از خواص ترکیب UBi_2 نقش مهمی را ایفا کند. ترکیباتی که در آنها اتم اورانیوم وجود دارد معمولاً خواص خیلی جالبی را از خود نشان می‌دهند، بنابراین مطالعه بیشتر این اتم و اوربیتال‌های آن مهم به نظر می‌رسد.

شکل ۳-پ چگالی‌های حالت‌های اوربیتال‌های s ، p ، d ، f را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود اوربیتال f این اتم سهم عمده‌ای در چگالی حالت‌های الکترونی اتم اورانیوم دارد و سطح فرمی را در مقدار قابل توجه‌ای قطع می‌کند، در نتیجه می‌توان گفت که الکترون‌های این اوربیتال در رسانش و هیبریدشدگی همراه الکترون‌های رسانش شرکت می‌کنند. چون الکترون‌های $5f$ از یک طرف جزء الکترون‌های داخلی هستند (نسبت به الکترون‌های رسانش $7s$ و $6d$) و انتظار می‌رود جایگزیده باشند و از طرفی در رسانش و هیبریدشدگی همراه با الکترون‌های s و d شرکت می‌کنند، می‌توان گفت که



شکل ۲. گشتاور مغناطیسی اسپینی، اوربitalی و کل محاسباتی و تجربی [۳۷] برحسب μ_B برای هر اتم اورانیوم در بلور UBi_2 . قدر مطلق گشتاور اسپینی و اوربitalی ارائه شده است و گشتاور کل با $|\mu_l| - |\mu_s|$ مطابق است.

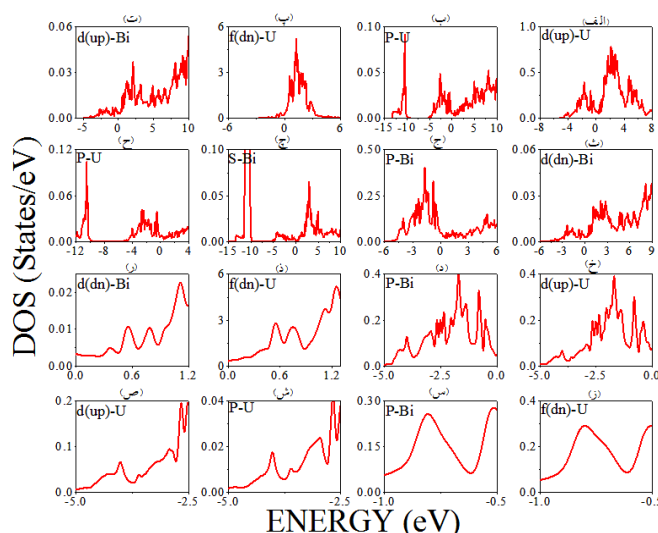
برای گشتاور مداری به ازای توابع هیبرید مختلف تقریباً بین $4/2 \mu_B$ تا $4/5 \mu_B$ است که به مقدار تقریبی $4/8 \mu_B$ برای اتم آزاد اورانیوم تقریباً نزدیک است. گشتاور مداری برای اتم U در ترکیب UBi_2 قبلاً حدود مقدار $3/5 \mu_B$ [۳۶] محاسبه شده است که با مقدار محاسبه شده در این مقاله حدود $1 \mu_B$ اختلاف دارد. گشتاور اسپینی برای هر اتم اورانیوم نیز محاسبه شده و مقادیر آن در شکل ۲ قابل مشاهده است. در شکل ۲ مقدار قدرمطلق برای گشتاور مداری و گشتاور اسپینی گزارش شده است، زیرا برای این ترکیب گشتاورهای اسپینی و مداری از لحاظ علامت با هم مخالف هستند (طبق قاعده هوند برای پوسته‌های کمتر از نیمه‌پر) [۳۶]. در این شکل مقدار کلی گشتاور نیز آورده شده است. برای به‌دست آوردن این مقدار قدر مطلق گشتاور اوربitalی را از مقدار مطلق گشتاور اسپینی کم کرده‌ایم $(|\mu_l| - |\mu_s|)$. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود مقادیر محاسبه شده برای گشتاور کل به مقادیر تجربی گزارش شده برای این مقدار نزدیک می‌باشد. باین وجود باز هم اختلافاتی بین این دو مقدار وجود دارد که ناشی از این امر می‌باشد که ما توابع هیبرید را فقط برای اوربیتال f در اتم اورانیوم در نظر گرفتیم و این تابعی‌ها را فقط روی این اوربیتال اثر داده‌ایم و سهم اوربیتال d را با استفاده از این تقریب‌ها



شکل ۳. چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه شده مربوط به کل بلور UBi_2 (۳- الف)، اتم‌های تشکیل دهنده این بلور (۳- ب)، اوربیتال‌های اتم U (۳- پ) و قسمت‌های جزئی اوربیتال f (۴- ت اوربیتال f برحسب زهای آن، ۳- ث تا ۳- خ بر حسب تقارن‌های موجود در اوربیتال f و شکل‌های ۴- د تا ۴- ر بر حسب l و m ‌های اوربیتال f).

الکترون‌های f خاصیت دوگانه‌ای بین حالت‌های جایگزیده و سیار از خود نشان می‌دهند. شکل ۳- ت نمودار چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال f به ازای $z = 5/4$ و $z = 7/4$ را نشان می‌دهد. این شکل به وضوح قطع شدن سطح فرمی توسط این اوربیتال و شرکت آن در رسانش را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود سهم الکترون‌های با $z = 5/4$ در سطح فرمی بیشتر از سهم الکترون‌های با $z = 7/4$ است. شکل‌های ۳- ث تا ۳- خ چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال f را نشان می‌دهد. این نمودارها به ترتیب مربوط به چگالی حالت‌های جزئی f ، $f[A2]$ ، $f[X(T1)+Y(T1)]$ ، $f[Z(T1)]$ ، $f[ksi(T2)+eta(T2)]$ و $f[zeta(T2)]$ می‌باشند [۳۸]. همان‌طور که از این شکل‌ها مشاهده می‌شود چگالی حالت‌ها مربوط به $f[A2]$ ، $f[Z(T1)]$ و $f[ksi(T2)+eta(T2)]$ رفتار تقریباً مشابهی دارند و همگی سطح فرمی را در مقدار صفر قطع می‌کنند. در نتیجه سهم این قسمت‌ها از اوربیتال f در سطح فرمی صفر می‌باشد، و می‌توان گفت که قطع شدن سطح فرمی و شرکت اوربیتال f در رسانش مربوط به این قسمت‌های جزئی از اوربیتال f نمی‌باشد. شکل‌های ۳- ج و ۳- خ چگالی حالت‌های مربوط به

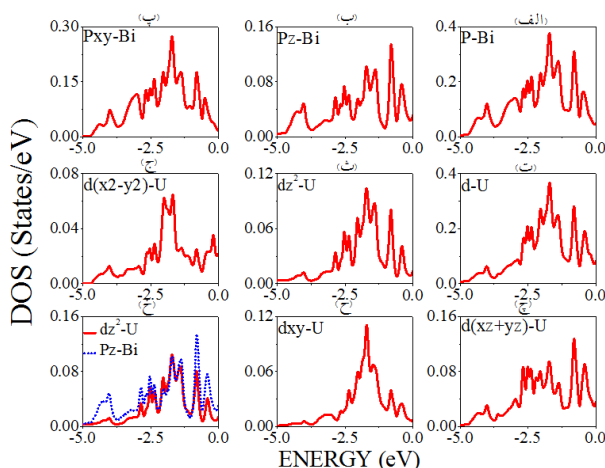
الکترون‌های f خاصیت دوگانه‌ای بین حالت‌های جایگزیده و سیار از خود نشان می‌دهند. شکل ۳- ت نمودار چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال f به ازای $z = 5/4$ و $z = 7/4$ را نشان می‌دهد. این شکل به وضوح قطع شدن سطح فرمی توسط این اوربیتال و شرکت آن در رسانش را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود سهم الکترون‌های با $z = 5/4$ در سطح فرمی بیشتر از سهم الکترون‌های با $z = 7/4$ است. شکل‌های ۳- ث تا ۳- خ چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال f را نشان می‌دهد. این نمودارها به ترتیب مربوط به چگالی حالت‌های جزئی f ، $f[A2]$ ، $f[X(T1)+Y(T1)]$ ، $f[Z(T1)]$ ، $f[ksi(T2)+eta(T2)]$ و $f[zeta(T2)]$ می‌باشند [۳۸]. همان‌طور که از این شکل‌ها مشاهده می‌شود چگالی حالت‌ها مربوط به $f[A2]$ ، $f[Z(T1)]$ و $f[ksi(T2)+eta(T2)]$ رفتار تقریباً مشابهی دارند و همگی سطح فرمی را در مقدار صفر قطع می‌کنند. در نتیجه سهم این قسمت‌ها از اوربیتال f در سطح فرمی صفر می‌باشد، و می‌توان گفت که قطع شدن سطح فرمی و شرکت اوربیتال f در رسانش مربوط به این قسمت‌های جزئی از اوربیتال f نمی‌باشد. شکل‌های ۳- ج و ۳- خ چگالی حالت‌های مربوط به



شکل ۴. چگالی حالت‌های اوربیتال‌های دو اتم U و Bi. الف تا ۴- چ تعدادی از اوربیتال‌ها در بازه‌های بزرگ. ۴- ح تا ۴- ص بعضی از بازه‌هایی که این اوربیتال‌ها با هم هیبرید می‌شوند.

می‌باشد. نکته‌ای که در این قسمت باید به آن اشاره کرد این است که چون اوربیتال df سطح فرمی را در مقدار قابل توجهی قطع می‌کند، الکترون‌های آن در رسانش بلور نقش دارند. از طرفی چون این الکترون‌ها جزء الکترون‌های داخلی هستند، در نتیجه موجب جرم مؤثر بزرگ بلور UBi_2 می‌شوند. البته باید توجه داشت که شکل ۳ نمودارهای چگالی حالت‌ها را به ازای تابعی LDAFock با آلفای $0/3$ نشان می‌دهد. تقریب‌های U مانند ($GGA+U$, $LDA+U$) و توابع (EECE) سعی می‌کنند که نمودار چگالی حالت‌های اوربیتال‌های جایگزیده مثل d و f را از سطح فرمی دور کنند. اوربیتال df که سهم عمده‌ای در چگالی حالت‌های کل بلور دارد کاملاً جایگزیده نیست. در اثر اعمال تقریب LDAFock، هنوز این اوربیتال و کل بلور سطح فرمی را در مقدار قابل توجهی قطع می‌کنند و کاملاً از سطح فرمی جدا نشده‌اند، ولی باز هم نسبت به تقریب‌های LDA و GGA در فاصله بیشتری از سطح فرمی قرار دارند. بنابراین اگر ما شکل ۳ را برای تقریب GGA یا LDA رسم می‌کردیم اوربیتال f اتم اورانیوم و در نتیجه کل بلور سطح فرمی را در مقدار بزرگتری قطع می‌کردند. اوربیتال‌های df خاصیت دوگانه‌ای برای جایگزیدگی از خود نشان می‌دهند و بسته به ترکیبی که در آن قرار می‌گیرند ممکن است جایگزیده یا غیرجایگزیده باشد. در بلور UBi_2 اوربیتال‌های d و s در

رسانش شرکت می‌کنند و با الکترون‌های اتم Bi هیبرید می‌شود. اگر دو اوربیتال در بازه یکسان انرژی رفتار یکسان و مشابه داشته باشند، می‌توان گفت که این دو اوربیتال در آن بازه انرژی یک هیبریدشدگی با هم دارند. شکل‌های ۴- الف تا ۴- ص چگالی حالت‌های اوربیتال‌های مختلف اتم‌های U و Bi را نشان می‌دهند. با توجه به این نمودارها می‌توان تعدادی از هیبریدشدگی‌هایی که بین اوربیتال‌ها وجود دارد را نشان داد. در شکل‌های ۴- الف تا ۴- ح چگالی حالت‌های تعدادی از اوربیتال‌های U و Bi نشان داده شده است و در شکل‌های ۴- خ تا ۴- ص بعضی از بازه‌هایی که در آنها اوربیتال‌ها با هم هیبرید می‌شوند را نشان می‌دهد. مثلاً در بازه $[0, 5 \text{ eV}]$ اوربیتال d با اسپین بالا در اتم اورانیوم با اوربیتال p در اتم Bi (شکل‌های ۴- خ و ۴- د)، همچنین در بازه $[1, 0/2 \text{ eV}]$ اوربیتال f با اسپین پایین اتم اورانیوم با اوربیتال d با اسپین پایین Bi (شکل‌های ۴- ذ و ۴- ر) یک هیبریدشدگی ایجاد می‌کنند. یک مثال دیگر برای این هیبریدشدگی‌ها شکل‌های ۴- ز و ۴- س هستند که در آنها هیبریدشدگی بین اوربیتال f با اسپین پایین اتم اورانیوم و p اتم Bi را در بازه $[-1, -0/5 \text{ eV}]$ نشان می‌دهد. بین اوربیتال‌های اورانیوم نیز یک هیبریدشدگی ایجاد می‌شود، مثلاً اوربیتال‌های p و d با اسپین بالا در بازه $[-5, -2/5 \text{ eV}]$ با هم هیبریدشدگی ایجاد می‌کنند که در شکل‌های ۴- ش و ۴- ص



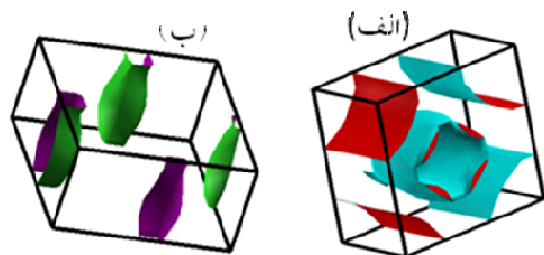
شکل ۵. چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های P بیسموت (۵-الف تا ۵-پ)، d اورانیوم (۵-ت تا ۵-ح) و همپوشانی دو اوربیتال جزئی dz^2 و Pz در بازه $[-۵، -۲/۵ \text{ eV}]$.

دیگری بین اورانیوم و بیسموت وجود داشته باشد که در اینجا به آنها پرداخته نشده است.

شکل ۶ چگالی ابرالکترونی را برای UBi_2 در صفحه (۱۶۰) نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل به وضوح می‌توان دید بین اتم‌های U و Bi پیوند وجود دارد. خطوط پیوند اطراف هر اتم را در شکل به وضوح می‌توان مشاهده کرد. با توجه به خطوط پیوندی که بین اتم‌های U و Bi وجود دارد می‌توان گفت پیوند در راستای z، یعنی محور اصلی بلور، قوی‌تر از پیوند در راستاهای x و y می‌باشد و اتم‌ها در این راستا به صورت مستحکم‌تری با هم هیبرید می‌شوند.

ترکیب UBi_2 یک فلز با تعداد مساوی از حامل‌های الکترونی و حفره‌ای است [۳۹]. نوسانات dHvA و طیف تبدیل فوریه سریع (FFT) دو شاخه α و β را برای این بلور نشان می‌دهد [۳۹]. شاخه α با تغییر زاویه θ (که θ زاویه بین جهت میدان و جهت بلور است و از صفر تا 90° تغییر می‌کند) تغییر نمی‌کند و شاخه β یک وابستگی به صورت $1/\cos \theta$ را نسبت به زاویه θ نشان می‌دهد [۴۰]. چون شاخه α با تغییر زاویه میدان ثابت می‌ماند، در نتیجه نشان‌دهنده یک سطح کروی است و از نوع وابستگی شاخه β به تغییر زاویه میدان می‌توان گفت که این شاخه عهده‌دار یک سطح فرمی به شکل استوانه می‌باشد

نشان داده شده‌اند. البته هیبریدشدگی‌های دیگری بین اوربیتال‌ها در بازه‌های دیگر انرژی وجود دارد که شکل آنها آورده نشده است. مثلاً بین p اورانیوم و d بیسموت در بازه $[-۵، -۲/۵ \text{ eV}]$ ، همچنین بین p اورانیوم و s بیسموت در بازه $[-۱۱، -۱۰ \text{ eV}]$ هیبریدشدگی ایجاد می‌شود. در نهایت می‌توان گفت که یک پیوند بین U و Bi ایجاد می‌شود. در این پیوند علاوه بر اوربیتال‌های s، p و d اوربیتال f اورانیوم نیز شرکت می‌کند. پیوند بین U و Bi می‌تواند از نوع سیگما (σ)، پای (n)، دلتا (δ) یا ترکیبی از همه آنها باشد. در شکل ۵ یکی از پیوندهایی که بین U و Bi وجود دارد بررسی شده است. گفته شد که در بازه $[۰، ۵ \text{ eV}]$ بین اوربیتال‌های d و P بیسموت یک هیبریدشدگی رخ می‌دهد و این دو اوربیتال در این بازه رفتار یکسانی دارند. شکل ۵-الف تا ۵-ح اوربیتال‌های P، d و قسمت‌های جزئی این دو اوربیتال را در بازه $[۰، ۵ \text{ eV}]$ نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵-خ نشان داده شده است قسمت‌های جزئی dz^2 و Pz از اوربیتال‌های d و P در این بازه رفتار یکسانی دارند در بسیاری از نقاط با هم همپوشانی می‌کنند. با توجه به این که dz^2 و Pz در امتداد محور z کشیده شده‌اند و به صورت محوری (سربه‌سر) با هم همپوشانی می‌کنند می‌توان گفت پیوند بین اوربیتال‌های d اتم اورانیوم و P بیسموت از نوع سیگما است. در نتیجه یکی از پیوندهایی که بین اورانیوم و بیسموت وجود دارد پیوند سیگما می‌باشد. البته ممکن است که پیوندهای

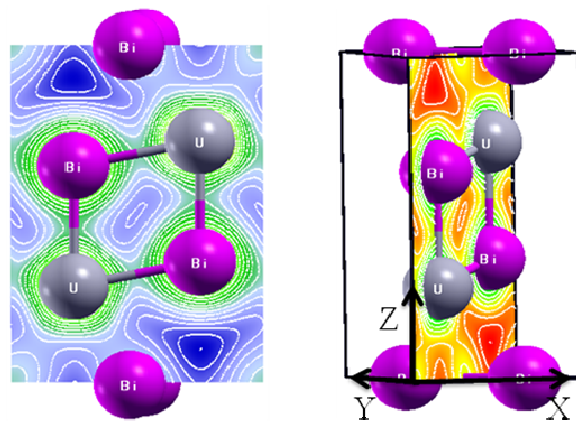


شکل ۷. سطوح فرمی UBi_2 در ناحیه اول بریلوین (الف) - یک سطح حفره‌ای ب- یک سطح الکترونی را نشان می‌دهند.

باید یک سطح تقریباً کروی (همانند شکل ۷-الف) و دو سطح استوانه‌ای (مطابق با شکل ۷-ب) در ناحیه بریلوین وجود داشته باشد تا تعداد حامل‌ها به خوبی جبران شود.

نتایج نشان می‌دهند که توابع $EECE$ در محاسبه گرادیان‌های میدان الکتریکی بلور UBi_2 بهتر از سایر تابعی‌ها عمل می‌کنند. کوچک بودن گرادیان میدان الکتریکی در ترکیب UBi_2 به ساختار مغناطیسی آن مربوط می‌شود. گرادیان میدان الکتریکی به ساختار مغناطیسی ترکیب مورد نظر بستگی دارد و چون تنها الکترون‌های مغناطیسی اورانیوم الکترون‌های اوربیتال $5f$ هستند در نتیجه گرادیان میدان الکتریکی اتم اورانیوم به الکترون‌های این اوربیتال وابسته می‌باشد. الکترون‌های اوربیتال $5f$ در هیبریدشدگی و رسانش شرکت می‌کنند. یکی از پیوندهایی که بین اورانیوم و بیسموت وجود دارد پیوند سیگما می‌باشد. چون الکترون‌های $5f$ در این ترکیبات سطح فرمی را قطع می‌کنند و بیشترین سهم را نزدیک سطح فرمی دارند و از طرفی این اوربیتال جزء اوربیتال‌های داخلی می‌باشد جرم مؤثر این ترکیبات بزرگ است.

این کار با پشتیبانی مالی و امکانات محاسباتی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه اصفهان انجام شده است. مولفین همچنین از آقایان رسول قاسمی و سعید مهرگان به خاطر همکاری در تنظیم این مقاله تشکر می‌کنند.



شکل ۸. چگالی ابر الکترونی ترکیب UBi_2 در صفحه $(1\bar{1}0)$.

[۹ و ۱۱]. سطوح فرمی به شکل ورقه‌های کاملاً بسته (مثل سطوح کروی)، همچنین ورقه‌های استوانه‌ای شکل اطراف نقطه مرکزی Γ نشان‌دهنده حامل‌هایی از نوع حفره در سطح فرمی می‌باشند. سطوح فرمی به شکل نیم استوانه یا اشکال دیگر نزدیکی مرز ناحیه اول بریلوین، که مرز این ناحیه را قطع می‌کنند، نشان دهنده حامل‌هایی از نوع الکترون هستند [۳۶ و ۴۰]. شکل ۷ سطوح فرمی رسم شده به روش محاسباتی را برای ترکیب UBi_2 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این بلور دارای دو نوع سطح فرمی می‌باشد. شکل ۷-الف یک سطح تقریباً کروی در اطراف نقطه مرکزی Γ و تعدادی ورقه موجدار در گوشه‌های ناحیه اول بریلوین را نشان می‌دهد، که طبق گفته‌های قبلی این سطوح نشان دهنده حامل‌هایی از نوع حفره روی سطح فرمی می‌باشند. همچنین شکل ۷-ب تعدادی ورقه استوانه‌ای موجدار که مرز ناحیه اول بریلوین را قطع می‌کنند را نشان می‌دهد. این شکل نشان‌دهنده حامل‌هایی از نوع الکترون می‌باشد. در نتیجه در این بلور هر دو نوع حامل بار وجود دارند و از آنجا که این فلز، یک فلز خنثی است می‌توان گفت که باید حجم سطح کروی با حجم سطوح استوانه‌ای برابر باشد. یا اینکه ضریبی که از هر کدام وجود دارد طوری باشد که در نهایت حجمی را که از ملکول در برمی‌گیرند برابر شود، تا تعداد الکترون‌ها و حفره‌ها در ملکول یکسان باشد. چون ناحیه استوانه‌ای $4/8\%$ و ناحیه کروی $9/9\%$ از حجم ناحیه اول بریلوین را به خود اختصاص می‌دهند [۳۹]. در نتیجه

20. P Hohenberg and W Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
21. W Kohn, and L J Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
22. Z Wu, and R E Cohen, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235116.
23. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
24. A H Reshak, I V Kityk, and S Auluck, *Journal of Alloys and Compounds* **406** (2008) 99.
25. P Blaha, K Schwarz, and P H Dederichs, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 2792.
26. I de P R Moreira, F Illas, and R L Martin, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 155102.
27. A D Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.
28. V N Staroverov, G E Scuseria, J Tao, and J P Perdew, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 12129.
29. M Ernzerhof and G E Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 5029.
30. C Adamo, and G E Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 6158.
31. J P Perdew, M Ernzerhof and K Burke, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9982.
۳۲. آ. فتحی، م. گشتاسبی راد. س. جلالی اسد آبادی، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان (۱۳۸۴).
33. B A Boris Dorado, Michel Freyss, and Marjorie Bertolus, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 235125.
۳۴. ع. فقیهی، س. جلالی اسد آبادی، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان (۱۳۸۷).
35. S Tsutesi, M Nakada, S Nasu, T Honma, Y Tokiwa, D Aoki, P Wisniewski, Y Haga, and Y Ōnuki, *Hyperfine Interactions* **141/142** (2002) 273.
36. S Lebègue, P M Oppeneer, and O Eriksson, *Phys. Rev* **73** (2006) 045119.
37. D Aoki, K Miyake, N Watanabe, Y Inada, R Settai, E Yamamoto, Y Haga, and Y Ōnuki, *Phil. Mag. B* **80** (2000) 1517.
38. P Novak, http://www.wien2k.at/reg_user/textbook/novak_lecture
39. D Aoki, P Winiwski, K Miyake, N Watanabe, Y Inada, R Settai, E Yamamoto, Y Haga, and Y Ōnuki, *Phil. Mag. B* **80** (2000) 1517.
40. Y Tokiwa, T Maehira, S Ikeda, Y Haga, E Yamamoto, A Nakamura, Y Ōnuki, M Higuchi, and A Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2982.
1. P G Pagliuso, N O Moreno, N J Curro, J D Thompson, M F Hundley, J L Sarrao, and Z Fisk, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 054433.
2. D Aoki, Y Homma, Y Shiokawa, E Yamamoto, A Nakamura, Y Haga, R Settai, and Y Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **73** (2004) 2608.
3. Y Ōnuki, R Settai, K Sugiyama, T Takeuchi, T C Kobayashi, Y Haga and E Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn* **73** (2004) 769.
4. D F McMorro, K A McEwen, U Steigenberger, H M Rønnow and F Yakhou, *Phys. Rev. Lett* **87** (2001) 057201.
5. G R Stewart, *Rev. Mod. Phys* **73** (2001) 797.
6. J L Sarrao, L A Morales, J D Thompson, B L Scott, G R Stewart, F Wastin, J Rebizant, P Boulet, E Colineau, and G H Lander, *Nature* (London) **420** (2002) 297.
7. D D Koelling, B D Dunlap, and G W Crabtree, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 4966.
8. J Grunzweig-Genossar, M Kuznietz, and F Friedman, *Phys. Rev* **173** (1998) 562.
9. D Aoki, P Wiśniewski, K Miyake, N Watanabe, Y Inada, R Settai, E Yamamoto, Y Haga and Y Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **68** (1999) 2182.
10. G Amoretti, A Blaise and J Mulak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **42** (1984) 65.
11. D Aoki, P Wiśniewski, K Miyake, R Settai, Y Inada, K Sugiyama, E Yamamoto, Y Haga, and Y Ōnuki, *Physica B* **281** (2000) 761.
12. A Zygmunt, and M Duczmal, *Phys. St. Sol* **9** (2006).
13. S J Asadabadi, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 205130.
14. S Tsutsui, M Nakada, S Nasu, Y Haga, D Aoki, P Wiśniewski, and Y Ōnuki, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 054404.
15. V I Anisimov, J Zaanen, and O K Anderson, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943.
16. P Novák, J Kunes, L Chaput, and W E Pickett, *Phys. St. Sol. B* **243** (2006) 563.
17. A D Becke, *J. Chem. Phys* **98** (1993) 5648.
۱۸. م. دهقانی، س. جلالی اسد آبادی، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان (۱۳۸۸).
19. P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka, and J Luitz, "WIEN2K: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Vienna University of Technology, Austria (2001).