

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

ظرفیت ترکیبات f -الکترونی از تحلیل محاسبات گرادیانهای میدان الکتریکی

رساله دکتری فیزیک ماده چگال
سعید جلالی اسدآبادی

استاد راهنما
دکتر هادی اکبرزاده



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

رساله دکتری فیزیک ماده چگال آقای سعید جلالی اسدآبادی

تحت عنوان

ظرفیت ترکیبات f-الکترونی از تحلیل محاسبات گرادیانهای میدان الکتریکی

در تاریخ ۱۳۸۱/۱۲/۲۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و اصالت و صحت مطالب رساله مورد تأیید قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای رساله (رئیس هیأت داوران) دکتر هادی اکبرزاده

۲- استاد مشاور دکتر کیوان اسفرجانی

۳- استاد داور دکتر محمد علی شاهزمانیان

۴- استاد داور دکتر محمود پیامی شبستر

۵- استاد داور دکتر سید محمد امینی

۶- استاد داور دکتر منصور حقیقت

سرپرست تحصیلات تکمیلی دکتر منصور حقیقت

سپاسگزاری

نقش تحقیقات برای توسعه کشور بر کسی پوشیده نیست. تحقیقات در حد بالای آن حد بالای مدارج علمی را طلب می کند جایی که دانش آموختگانی نخبه عزم خود را با توکل بر خدا برای اعتلای کشور جزم کرده‌اند. اگرچه بدون این چهار پارامتر اساسی فعالیتهای علمی محقق نخواهند شد، اما پارامترهای دیگری نیز وجود دارند که در این راستا نقشهای مهمی ایفا می‌کنند. اگر محقق را دانشجوی بدانیم که در اقیانوس علم در جستجوی گوهر یا گوهرهایی گرانبهاست، استاد را باید کسی دانست که در این اقیانوس گاهی آرام و گاهی پر تلاطم نقش ارزنده راهنمایی غواص جویایی گوهر را بازی می‌کند. بنابراین استاد را می‌توان مانند یک شمشیر دو لبه فرض کرد، که یک لبه آن اقیانوس را به سمت گوهرهای گرانبها برای دانشجوی مشتاق دانش خواهد شکافت، و لبه دیگر او را در اقیانوس پر تلاطم به ورطه نیستی رهنمون خواهد کرد. استاد دکتر هادی اکبرزاده به حق برای مولف لبه نخست شمشیر بود. این موفقیت چشمگیر را به وی و جامعه علمی کشور تبریک می گویم و از ایشان کمال تشکر و قدر دانی را به عمل می آورم.

در این راستا نقش دکتر استغان کتینیر که ما را با یک زمینه جدید تحقیقاتی آشنا کرد قابل چشم پوشی نیست. ایشان نه تنها نقش استادی عالم را به خوبی ایفا کردند بلکه در طی مراحل تحقیق همواره یار و یاور من بوده‌اند، که این امر سبب می شود که همیشه از ایشان به احترام یاد کنم.

اعتماد به نفس از آن جمله پارامترهایی است که بدون آن فعالیتهای تحقیقاتی در حد متعالی آن امکان پذیر نخواهد بود. از خانواده‌ام که این اعتماد به نفس را همیشه در من زنده نگاه داشته اند کمال سپاس گذاری را به عمل می آورم. در این راستا نقش پدر، مادر، خواهرانم، همسر، دادش حمید، پسر عمه هایم حمید، لقمان و کیومرث کاملاً چشمگیر است. بدین جهت از همه آنها تشکر می کنم و از خداوند می خواهم که موفقیتهای مرا مستمر بدارد تا بتوانم پاسخگوی لطف آنها باشم.

در پایان لازم می دانم از کلیه کسانی که مرا به نحوی در به انجام رسانیدن این تحقیق یاری کرده‌اند تشکر کنم:

رضا ساکی، میشل روتس، آنا دلین، پتر بلاها، پاول نواک، ایگور ملازین، بارونی، کیوان اسفراجانی، اکبر جعفری، مازیار نکویی، محمود اشرفی زاده، سهیلا خادمی، فهیمه سمارة، مسرور، لیلا انصاری، فروغ هنرور، حسین صدری، خانم نمازی، و خانم روشن.

کلیه حقوق مادی مرتبت بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقديم به:

خانوادهام

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	مقدمه
	فصل اول: نظریه تابعی چگالی و تکامل امواج تخت بهبود یافته
۷	۱-۱ نظریه تابعی چگالی
۸	۱-۱-۱ تابعی انرژی کل
۱۰	۱-۱-۲ معادلات تک ذره در یک دستگاه با قطبش اسپینی
۱۴	۱-۱-۳ تقریبهای چگالی موضعی
۱۶	۲-۱ اصل وردش
۱۸	۳-۱ تکامل امواج تخت بهبود یافته
۱۸	۱-۳-۱ روش امواج تخت بهبود یافته
۱۹	۲-۳-۱ توابع پایه در یک پتانسیل موپین-تین
۲۲	۳-۳-۱ پتانسیل کامل بلوری
۲۳	۴-۳-۱ نقش سطح در انرژی جنبشی
۲۵	۵-۳-۱ ویژه مقادیر APW
۲۹	۶-۳-۱ مشکل مجانبی
۲۹	۷-۳-۱ شکلهای خطی سازی شده روش APW
۳۰	۸-۳-۱ خطی سازی سستی: LAPW
۳۳	۹-۳-۱ اربیتالهای موضعی
۳۴	۱۰-۳-۱ روش خطی سازی جدید: APW+lo
۳۶	۱۱-۳-۱ حالتهاى شبه مغزه در روش APW+lo
۳۷	۱۲-۳-۱ مجموعه پایه کوچکتر
۳۸	۱۳-۳-۱ روش ترکیبی LAPW و APW+lo
	فصل دوم: برهمکنشهای فوق ریز
۴۰	۱-۲ تاریخچه
۴۴	۲-۲ انواع برهمکنشهای فوق ریز
۴۶	۳-۲ طیف نمایی موسبار

۴۷	PAC ۴-۲
۵۰	۵-۲ ممانهای الکترو مغناطیسی هسته
۵۱	۱-۵-۲ ممان دو قطبی مغناطیسی هسته
۵۲	۲-۵-۲ ممان چهار قطبی الکتریکی هسته
۵۳	۶-۲ برهمکنشهای فوق ریز الکتریکی در بلور
۵۹	۷-۲ گرادیان میدان الکتریکی
۶۱	۱-۷-۲ خواص تقارنی گرادیان میدان الکتریکی
۶۴	۲-۷-۲ روش محاسباتی گرادیان میدان الکتریکی

فصل سوم: ظرفیت خاکهای نادر در RIn_3 و RSn_3 : آنالیز گرادیانهای میدان الکتریکی

۶۷	۱-۳ تاریخچه مختصر
۶۹	۲-۳ فرمولبندی مساله
۶۹	۱-۲-۳ EFG در مکان X در RX_3
۷۰	۲-۲-۳ تحلیل حاصل از مدل بار نقطه‌ای
۷۲	۳-۲-۳ نارساییهای مدل بار نقطه‌ای
۷۳	۴-۲-۳ طرح چند سوال
۷۴	۳-۳ جزییات محاسباتی
۷۵	۴-۳ محاسبات گرادیان میدان الکتریکی در بلور RX_3
۷۵	۱-۴-۳ V_{zz} در مکان X در EuX_3
۸۰	۲-۴-۳ V_{zz} در مکان ناخالصی Cd در EuX_3
۸۲	۳-۴-۳ نقش الکترونها f
۸۸	۵-۳ بحث و خلاصه
۸۹	۶-۳ نتیجه گیری و چشم انداز
۹۰	۷-۳ ضمیمه: مدل بار نقطه‌ای

فصل چهارم: کفایت پارامتر استونر I در لانتانیدها و برخی از ترکیبات آنها و اثر پارامتر هابارد در ترکیب مجازی UCd_3

۹۳	۱-۴ دیباچه
۹۴	۲-۴ روش SIC-LSD
۹۵	۳-۴ روش LDA+U
۱۰۳	۴-۴ شواهد کفایت LSDA
۱۰۴	۵-۴ اهمیت کفایت LSDA

۱۰۵	۶-۴ پارامتر استونر I
۱۰۸	۷-۴ جزییات محاسباتی
۱۰۹	۸-۴ خواص ساختاری
۱۰۹	۱-۸-۴ خاکهای نادر خالص
۱۱۲	۲-۸-۴ خاکهای نادر در ترکیبات RIn_3 و RSn_3
۱۱۵	۹-۴ گرادیان میدان الکتریکی
۱۱۵	۱-۹-۴ گرادیان میدان الکتریکی در مکان Sn در ترکیبات RIn_3
۱۱۶	۲-۹-۴ گرادیان میدان الکتریکی در مکان ناخالصی ^{111}Cd در ترکیبات RIn_3 و RSn_3
۱۲۱	۳-۹-۴ گرادیانهای میدان الکتریکی در ^{111}Cd در $GdSn_3$: مقایسه نتایج LDA+U و LSDA
۱۲۸	۱۰-۴ تاثیر پارامتر هابارد U بر برهمکنش فوق ریز در ترکیب مجازی UCd_3

فصل پنجم: معرفی برنامه WIEN2K

۱۳۹	۱-۵ ترتیب اجرای برنامه‌ها
۱۴۱	۲-۵ برنامه‌های مرحله آماده سازی
۱۴۱	NN ۱-۲-۵
۱۴۱	SGROUP ۲-۲-۵
۱۴۱	SYMMETRY ۳-۲-۵
۱۴۲	LSTART ۴-۲-۵
۱۴۸	KGEN ۵-۲-۵
۱۴۸	DSTART ۶-۲-۵
۱۵۵	۳-۵ برنامه‌های مرحله حل خودسازگار
۱۵۵	LAPW0 ۱-۳-۵
۱۵۸	ORB ۲-۳-۵
۱۵۹	LAPW1 ۳-۳-۵
۱۶۳	LAPWSO ۴-۳-۵
۱۶۹	LAPW2 ۵-۳-۵
۱۷۳	LAPWDM ۶-۳-۵
۱۷۶	LCORE ۷-۳-۵
۱۷۷	MIXER ۸-۳-۵
۱۸۱	۴-۵ موازی سازی نقاط K

۱۹۵

۱۹۷

۲۰۳

نتیجه گیری

مراجع

چکیده انگلیسی

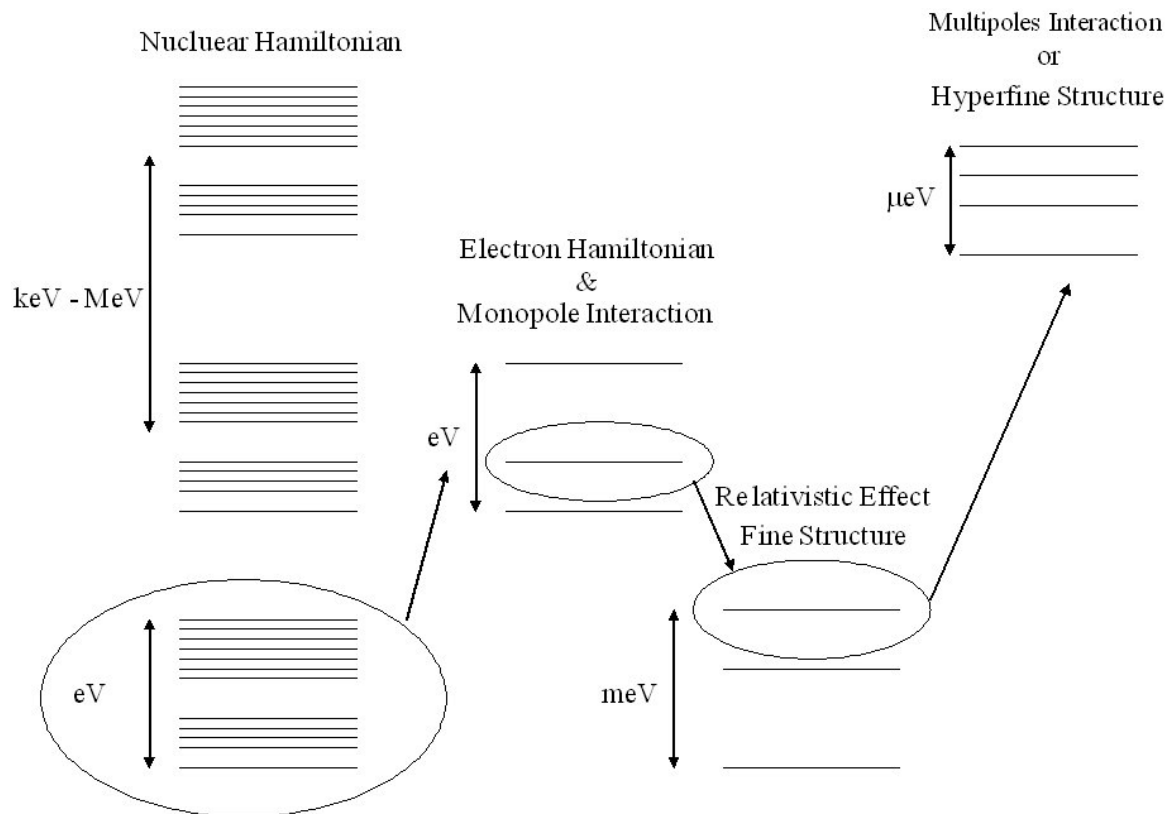
چکیده

در ترکیبات $R\text{In}_3$ و $R\text{Sn}_3$ خاک نادر (R) سه ظرفیتی است، بجز Eu و Yb، که دو ظرفیتی اند. این امر به طور تجربی در سال ۱۹۷۷ به وسیله اندازه گیریهای همبستگی زاویه ای مختل شده در یک ناخالصی ^{111}Cd تعیین شده است. در آن زمان، داده ها با استفاده از مدل بار نقطه ای تعبیر شدند، که اکنون غیر فیزیکی و غیر قابل اعتماد به شمار می آیند. این تعیین ظرفیت را بالقوه سوال برانگیز می کند. ما این داده ها را باز نگری کرده ایم، و آنها را با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن گرادیان میدان الکتریکی با جزئیات مورد بررسی و تحلیل قرار داده ایم. از این محاسبات، یک سازوکار فیزیکی که پاسخگوی تاثیر ظرفیت بر گرادیان میدان الکتریکی است به دست آورده شده است. یک طرح قابل اجرای کلی برای تعبیر گرادیانهای میدان الکتریکی استفاده شده است، که در یک روش شفاف اندازه گرادیان میدان الکتریکی را به خواص شیمیایی دستگاه مربوط می کند. کفایت پارامتر استونر I حاصل از تقریب شیب تعمیم یافته بعلاوه قطبیدگی اسپینی (GGA+SP) با انتخاب خاکهای نادر (R=Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu) در ترکیبات $R\text{In}_3$ و $R\text{Sn}_3$ با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن تخمین زده شده است. گرادیانهای میدان الکتریکی (EFG) محاسبه شده در مکان ناخالصی Cd در این ترکیبات قبل از اعمال قطبیدگی اسپینی (GGA) و بعد از اعمال آن (GGA+SP) با هم و با مقادیر تجربی مقایسه شده اند. نتایج GGA نشان می دهند که الکترونهای 4f نقش خود را در تعیین ظرفیت این خاکهای نادر، غیر از Eu، از طریق آنالیز گرادیان میدان الکتریکی به خوبی ایفا می کنند. نتایج GGA+SP نشان می دهند که مکان نوار اشغال شده 4f خاک نادر Eu نسبت به سطح فرمی پس از اعمال قطبیدگی اسپینی موجب بهبود هیبرید شدن حالت های آن با حالت های اشغال شده $5p_{xy}$ ناخالصی Cd می شود. نتایج ظرفیت کمتری برای خاکهای نادر Eu و Yb نسبت به سایر خاکهای نادر در این سری از ترکیبات پیش بینی می کند. این نتایج با سازوکار پیشنهاد شده ما در مورد نقش الکترونهای f در تعیین ظرفیت سازگار است. این سازوکار پیش بینی می کند که افزایش شکافتگی حالت های 4f خاک نادر Gd در ترکیب GdSn_3 از طریق کنترل جایگزیدگی آنها با پارامتر دافعه کولمبی روی شبکه ای U گرادیان میدان الکتریکی در مکان ناخالصی Cd را بهبود بخشد.

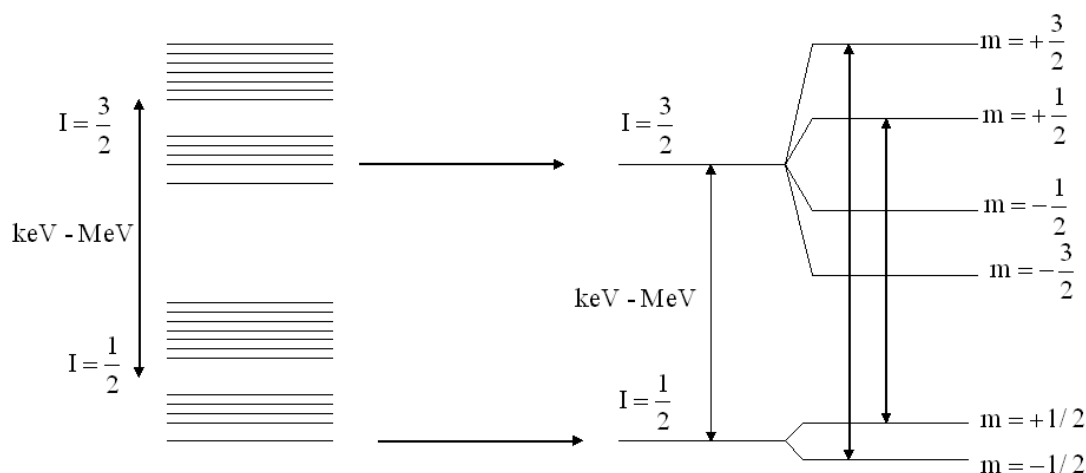
مقدمه

برهمکنش ممان چهار قطبی الکتریکی هسته‌های پرتوزای گاما در یک محیط بلوری با گرادیان میدان الکتریکی ناشی از توزیع بار الکترونی‌های بلور در این رساله بررسی شده است. این نوع برهمکنشهای الکتریکی موجب شکافتگی ترازهای یک دستگاه بس ذره ای می شوند. این شکافتگیها در آزمایشگاه قابل اندازه گیری هستند. ممان چهار قطبی الکتریکی هسته‌های رادیواکتیو که معرف خروج از تقارن کروی توزیع بار هسته‌ای هستند نیز در آزمایشگاه‌های هسته‌ای اندازه گیری می شوند. این در حالی است که گرادیانهای میدان الکتریکی که معرف خروج از تقارن کروی توزیع بار الکترونی‌های بلوری در یک گروه نقطه‌ای معین است فقط به روشهای محاسباتی قابل ارزیابی هستند. بین گرادیانهای میدان الکتریکی، ممان چهار قطبی الکتریکی یک هسته و شکافتگی ترازهای هامیلتونی یک دستگاه بس ذره‌ای یک رابطه معین وجود دارد. این رابطه پل ارتباطی فیزیک حالت جامد و یا به عبارت کاملتر فیزیک ماده چگال و فیزیک هسته‌ای به شمار می‌رود. این پل ارتباطی پس از کشف بزرگ موسبار که امکان تشدید پرتوهای گاما را با قرار دادن هسته‌های پرتوزا در محیطهای بلوری فراهم آورد به دست آمد. محیطهای بلوری کلید موفقیت تشدید پرتوهای گاما بودند زیرا پس زنی هسته‌ها را به خود منتقل کرده و از اتلافهای میلی ریدبرگی پرتوهای گاما جلوگیری می‌کردند. این اتلافهای میلی ریدبرگی ناشی از پس زنی هسته‌های پرتوزا تقریباً هزار برابر از شکافتگیهای فوق ریز ناشی از برهمکنش ممان چهار قطبی الکتریکی هسته با گرادیان میدان الکتریکی در مکان هسته بزرگترند. هامیلتونی یک دستگاه بس ذره‌ای مطابق شکل زیر شامل بخشهای: (الف) انرژی جنبشی هسته‌ها و برهمکنشهای هسته-هسته، (ب) انرژی جنبشی الکترون‌ها و برهمکنشهای الکترون-الکترون، (ج) برهمکنشهای هسته-الکترون، (د) برهمکنشهای نسبیتی اسپین-مدار است. بزرگی انرژیهای نوع (الف) از مرتبه کیلو تا مگا الکترون ولت، نوع (ب) از مرتبه الکترون ولت، نوع (ج) میکرو الکترون ولت تا الکترون ولت، نوع (د) از مرتبه میلی الکترون ولت است. برهمکنشهای نوع (ج) در صورتی که به هسته یک توزیع بار نسبت داده شود قابل بسط‌اند. بزرگی جمله اول بسط از مرتبه الکترون ولت است، که می‌توان آن را در زمره برهمکنشهای نوع (ب) از نظر بزرگی قلمداد کرد. بزرگی جملات مراتب

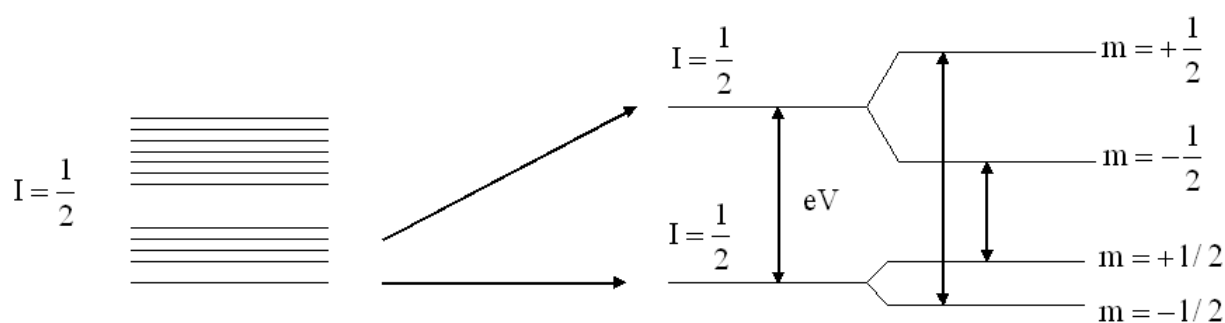
بالتر از میکرو الکترون ولت آغاز می شود، که به همین علت به آنها شکافتگیهای فوق ریز گفته می شود. یعنی منشا شکافتگیهای فوق ریز که از نسبت دادن یک توزیع بار به هستهها قابل لمس می شود به جملات مراتب بالاتر بسط مربوط می شود. اولین جمله غیر صفر در برهمکنشهای الکتریکی جمله چهار قطبی است.



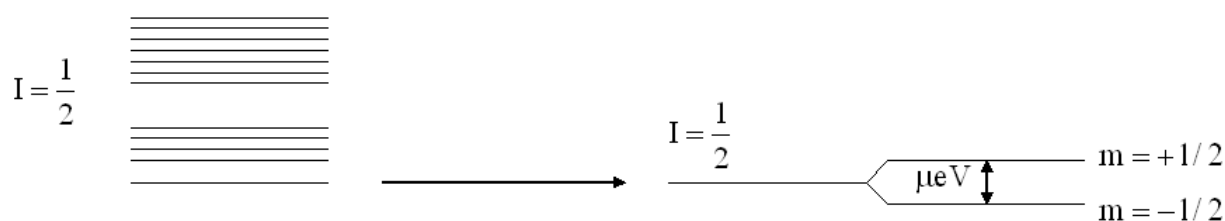
روشهای آزمایشگاهی بسته به نوع (مرتبه بزرگی) انرژی دسته بندی می شوند: (۱) روشهای مگا الکترون ولتی برای طیف نمایی پرتوهای گاما، (۲) روشهای الکترون ولتی برای طیف نمایی نورهای مرئی، (۳) روشهای میکرو الکترون ولتی برای طیف نمایی طول موجهای رادیویی. روشهای تجربی نوع (۱) عبارتند از طیف نمایی موسبار، همبستگی زاویه ای مختل شده (PAC)، و پراکندگی پیش رونده یا روبه جلوی هسته ای. این روشها مطابق شکل زیر زمانی به کار می روند که ویژه مقدار اندازه حرکت زاویه ای کل هسته (نسبت به حالت زمینه یا حالت برانگیخته قبلی) تغییر کرده باشد، چه در این صورت یک پرتو گاما با انرژی کیلو تا مگا الکترون ولت ساطع می شود: بین ترازهای انرژی یک دستگاه بس ذره ای گافهای انرژی از مرتبه کیلو تا مگا الکترون ولتی ناشی از تغییر اسپین هسته ها وجود دارد.



روشهای تجربی نوع (۲) روشهای طیف نمایی لیزری نام دارند، که برای اندازه گیری گذارهای الکترونی ترازهای هامیلتونی یک دستگاه بس ذره‌ای به کار می‌روند. این روشها مطابق شکل زیر زمانی به کار می‌روند که ویژه مقدار اندازه حرکت زاویه‌ای کل هسته تغییر نکرده باشد، چه در این صورت امکان گذارهای الکترون ولتی بین حالت‌های مجاز تعیین شده با ویژه مقدار عملگر اندازه حرکت زاویه‌ای در راستای z وجود دارد.



روشهای تجربی نوع (۳) عبارتند از تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR)، تشدید چهار قطبی هسته‌ای (NQR)، جهت گیری هسته‌ای دما پایین. این روشها مطابق شکل زیر زمانی به کار می‌روند که نه تنها ویژه مقدار اندازه حرکت زاویه‌ای کل هسته تغییر نکرده باشد، بلکه فقط برهمکنشهای ناشی از جملات مراتب بالاتر بسط پتانسیل الکترون-هسته مد نظر باشد:



شوارتز و شیرلی برهمکنشهای فوق ریز اتم رادیواکتیو کدمیوم را در محیطهای بلوری خاکهای نادر رقیق شده در فلزات گذاری به روش PAC اندازه گیری کردند. آنان داده‌های اندازه گیری شده خود را با مدل بار نقطه‌ای تعبیر کردند و در کمال خوش شانس ظرفیت خاکهای نادر را تعیین کردند. آنان خوش شانس بودند زیرا در آن زمان ممان چهار قطبی هسته کدمیوم نصف مقدار واقعی آن به دلیل ضعف اندازه گیری (توسط سایرین) گزارش شده بود. به همین دلیل نتایج آنان با تجربه سازگار به نظر می رسید، ما مقدار واقعی ممان چهار قطبی هسته کدمیوم که امروزه با دقت تعیین شده است را به کار بردیم و در یافتیم که مدل بار نقطه‌ای توانایی لازم برای پیش بینی ظرفیت خاکهای نادر را ندارد. بنابراین در این رساله برای اولین بار ظرفیت خاکهای نادر با محاسبه گرادینهای میدان الکتریکی با یک روش ابتدا به ساکن تعیین شده است. گرادینهای میدان الکتریکی در مکان ناخالصی کدمیوم در سری خاکهای نادر تقریباً ثابت است به جز در دو خاک نادر. ظرفیت این دو خاک نادر کمتر از بقیه خاکهای نادر است. نکته کلیدی این تحقیق تبیین نقش الکترونها به طور قوی همبسته f در ظرفیت خاکهای نادر است. لازم به ذکر است که دانشمندان زیادی بیش از دو دهه گذشته عمر خود را وقف شناخت الکترونها f کرده‌اند. در واقع دستگاه‌های الکترونی به طور قوی همبسته شاخه‌ای از علم فیزیک را به خود اختصاص داده است. رفتار الکترونها f بسیار عجیب و تا کنون رهیافت کاملی برای مطالعه آنها ارایه نشده است. این امر اهمیت این تحقیق را دو چندان می کند زیرا اکنون آن را می توان تلفیقی از سه شاخه فیزیک حالت جامد، فیزیک هسته‌ای و فیزیک دستگاه‌های فرمیونی به طور قوی همبسته دانست. پیچیدگی رفتار الکترونها f به ماهیت دوگانه آنها مربوط می شود. الکترونها f از یک سو جایگزیده‌اند و از سوی دیگر رفتاری شبیه به الکترونها ظرفیت دارند. این که چه تعداد از الکترونها f جایگزیده و چه تعداد توابع موج گسترده‌ای در سطح دریای فرمی دارند موضوعی است که تا کنون پاسخ مطلق به آن داده نشده است. ما در این اینجا با محبوس و در نتیجه جایگزیده کردن الکترونها f در درون ناحیه مغزه ظرفیتهای متفاوتی را آزمایش و سپس به ازای هر ظرفیت گرادینهای میدان الکتریکی را محاسبه کرده‌ایم. با مقایسه نتایج محاسبه شده با تجربه سازوکاری را به دست آورده‌ایم که نقش الکترونها f را در تعیین ظرفیت روشن می کند. سازوکار به دست آمده را برای تعیین کفایت تقریب چگالی اسپینی موضعی (LSDA) در مقایسه با تقریب LDA+U محک زده‌ایم. این محک ضمن تایید سازوکار به دست آمده تقریب LSDA را برای تعیین ظرفیت کافی می‌نماید. این رساله به صورت زیر تنظیم شده است:

فصل اول شامل دو قسمت عمده مروری است: (الف) مقدمه‌ای مختصر بر نظریه تابعی چگالی اسپینی و (ب) نحوه تکامل روش امواج تخت بهبود یافته. در این فصل سعی شده است که تا حد امکان به اختصار و با تاکید بر نکات مهم نحوه برخورد ما با یک دستگاه بس ذره‌ای روشن شود. قسمت (الف) با بیان دو قضیه اساسی نظریه تابعی چگالی شروع شده و با به دست آوردن یک معادله عام هم ارز با معادله تک ذره کوهن و شم با استفاده از اصل وردش خاتمه یافته است. این معادله عام نسبت به انرژی غیر خطی است. در قسمت (ب) روش حل این معادله عام غیر خطی و روشهای مختلف خطی سازی آن مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل دوم انواع برهمکنشهای فوق ریز طبقه بندی شده‌اند و به طور خاص برهمکنش ممان چهار قطبی یک هسته با گرادین میدان الکتریکی در مکان آن هسته مورد مطالعه قرار گرفته است. در این فصل خواص تقارنی تانسور گرادین میدان الکتریکی بررسی شده‌اند تا بدین ترتیب زمینه ارایه فعالیت‌های تحقیقاتی انجام شده در فصول سه، و چهار (که مبنای همه آنها را محاسبات گرادینهای میدان الکتریکی (فصل دو) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (قسمت الف فصل اول) به روشهای متفاوت خطی سازی معادله عام (قسمت ب فصل اول) تشکیل می دهد) فراهم آید. در فصل سه با وارد کردن تعداد زیادی ناخالصی در یک ترکیب خاک نادر و بررسی دقیق چگالی حالت‌های الکترونی ابتدا چند سوال اساسی را طرح و ضمن پاسخ گویی به آنها سازوکاری را ارایه

کرده‌ایم که نقش الکترونهای f را در ظرفیت خاکهای نادر تعیین می‌کند. شالوده این رساله در سازوکار به دست آمده در فصل سه خلاصه می‌شود. این سازوکار در فصل چهار مورد استفاده قرار گرفته است و از طریق آن کفایت پارامتر استونر در قیاس با پارامتر کولمبی هابارد مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل چهار نشان داده شده است که پارامتر کوچک استونر ناشی از قطبش مغناطیسی برای مطالعه دستگاه‌های مورد علاقه ما در مقایسه با پارامتر هابارد ناشی از قطبش مداری کفایت می‌کند. در پایان در فصل پنج برخی از نکات مهم برنامه وین که تمام محاسبات ارایه شده در این رساله با استفاده از آن انجام شده است به طور مختصر توضیح داده شده است.

فصل اول

نظریه تابعی چگالی و تکامل امواج تخت بهبود یافته

۱-۱ نظریه تابعی چگالی

کلیه اطلاعات یک دستگاه پیچیده شامل N ذره در حال برهمکنش می تواند در معادله زیر پکیده شده باشد:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-1-1)$$

این معادله مشهور مستقل از زمان شرودینگر است، که در آن برهمکنشها در عملگر هامیلتونی H عمل کننده روی تابع موج بس ذره ای Ψ لحاظ شده است و E معرف انرژی کل دستگاه است. یک گام قبل از معادله مستقل از زمان (۱-۱-۱) معادله وابسته به زمان شرودینگر است. فرض پایداری دستگاه بس ذره ای با گذشت زمان سبب می شود که بتوان بخش زمانی را از بخشهای مکانی جدا و یک تابع صریح برای تحول زمانی ارایه کرد. پایداری فیزیکی دستگاه توجیه مناسبی برای شروع از معادله (۱-۱-۱) تلقی می شود. هامیلتونی غیر نسبیتی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = T_n + H_{nn} + T + H_{ee} + H_{ne} \quad (2-1-1)$$

که در آن T_n و T به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی هسته‌ها و الکترون‌ها هستند. جملات باقی مانده برهمکنشهای کولمبی هسته-هسته (H_{nn})، الکترون-الکترون (H_{ee}) و هسته-الکترون (H_{ne}) را نشان می‌دهند. معادله (1-1-1) فقط برای اتم هیدروژن (غیر واقعی) در صورتی که به هسته آن مانند یک بار نقطه‌ای نگریسته شود به طور تحلیلی قابل حل است. معادله (1-1-1) برای اتمهای دیگر با تقریب جوابهای قابل قبولی به دست می‌دهد. این معادله حتی برای مولکولهای نه چندان سنگین نیز قابل استفاده است. این معادله برای دستگاه‌های بس ذره‌ای ارایه شده ما در این رساله متشکل از تعداد انبوهی از ذرات در حال برهمکنش قابل استفاده نیست.

روشهای متعددی برای کاهش تعداد ذرات در حال برهمکنش در معادله (1-1-1) وجود دارد. اکثر خواص مواد از ساختار الکترونی آنها سرچشمه می‌گیرد. بعلاوه الکترون‌ها به مراتب سبکتر و سریعتر از هسته‌ها هستند، که به همین دلیل می‌توان هسته‌ها را در چارچوب مرجع الکترون‌ها ساکن فرض کرد. این به تقریب بورن-اپنهایمر شهرت دارد، و به ما اجازه می‌دهد که دو جمله اول معادله (2-1-1) را از سایر جملات آن جدا کنیم به طوری که فقط جملاتی در آن باقی بمانند که الکترون‌ها در آنها سهم دارند. پس از این N معرف تعداد الکترون‌ها خواهد بود، در حالی که هسته‌ها فقط از طریق یک پتانسیل خارجی وارد عمل می‌شوند. کاهش بیشتر یک دستگاه بس ذره‌ای از طریق نظریه پتانسیلهای تناوبی و نظریه گروه‌های تقارنی قابل حصول است. قبل از به کار بردن این نظریات نیاز داریم که خط و مشی دیگری را برای حل معادله شرودینگر اتخاذ کنیم.

نظریه هوهنبرگ و کوهن [۱]، به انضمام کار کوهن و شم [۲] دیدگاه جدیدی برای محاسبه انرژی کل یک دستگاه بس ذره‌ای در حالت کلی و یک دستگاه الکترونی در حالت خاص می‌گشاید. روش آنها تاثیر شگرفی بر فیزیک و شیمی بر جای گذاشته است. این روش نظریه تابعی چگالی (DFT) نام دارد که به خاطر آن در سال ۱۹۹۸ به والتر کوهن جایزه نوبل در شیمی اعطا شد.

۱-۱-۱ تابعی انرژی کل

خواص الکترونی حالت پایه یک دستگاه بس ذره‌ای به طور کامل تعریف می‌شوند اگر **تعداد الکترون‌ها و پتانسیل خارجی** ناشی از هسته‌های ساکن معلوم شده باشند. هوهنبرگ و کوهن [۱] نشان دادند که چگالی حالت زمینه می‌تواند جایگزین این دو کمیت شود، و به واسطه آن همه خواص حالت پایه دستگاه می‌توانند از توزیع الکترون‌ها به دست آیند. در این زیر بخش توجه خود را به دستگاه‌های تبهگن از نظر اسپین الکترون‌ها

معطوف می کنیم، که در آنها چگالی الکترونی با چگالی بار n هم ارز است. البته می دانیم که پی آمد نهایی نظریه تابعی چگالی برای دستگاه‌هایی شامل قطیدگی اسپینی نیز معتبر است [۳] که به آن نظریه تابعی چگالی اسپینی گفته می شود.

رابطه بین تعداد الکترون‌ها و چگالی، $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$ ، بدیهی است، اما اثبات یکتایی پتانسیل خارجی برای یک چگالی خاص مستلزم یک قضیه است [۴]:

قضیه ۱:

پتانسیل یکتای خارجی v_{ext} با چگالی الکترونی حالت زمینه $n(\vec{r})$ با احتساب یک ثابت بدیهی جمع پذیر تعیین می شود. توصیه می شود که خواننده به اثبات شسته رفته این قضیه به عنوان مثالی از یک منطق ساده اما توانا مراجعه کند [۱].

انرژی کل حالت پایه دستگاه با در اختیار داشتن چگالی حالت پایه $n(\vec{r})$ (با استفاده از تقریب بورن-اوپنهایمر) به صورت زیر تعریف می شود:

$$E[n] \equiv T[n] + E_{ee}[n] + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (۳-۱-۱)$$

انرژیهای واقع در طرف راست معادله (۳-۱-۱) به ترتیب متناظر با سه جمله آخر معادله (۲-۱-۱) هستند. قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن یک ابزار مناسب برای محاسبه انرژی کل حالت زمینه از رابطه (۳-۱-۱) به دست می دهد، با بیان این که:

قضیه ۲:

برای یک چگالی آزمایشی $\hat{n}(\vec{r})$ ، به طوری که $\hat{n}(\vec{r}) \geq 0$ و $\int \hat{n}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ باشد، رابطه زیر صادق است:

$$E[n] \leq E[\hat{n}] \equiv T[\hat{n}] + E_{ee}[\hat{n}] + \int v_{ext}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}) d\vec{r}$$

بنابراین تابعی انرژی کل متناظر با یک پتانسیل خارجی با در اختیار داشتن چگالی واقعی حالت زمینه کمینه می شود.

پیامد این قضایا این است که می توان بدون استفاده از هر گونه تقریب از چگالی که فقط به یک مختصه $\vec{r}$ وابسته است به عنوان متغیر اساسی به جای تابع موج که به مختصه‌های زیادی وابسته است استفاده کرد. بعلاوه اگر شکل صریح تابعی زیر

$$F[n] \equiv T[n] + E_{ee}[n] \quad (4-1-1)$$

برای یک دستگاه یافت شود، آنگاه این تابعی برای هر دستگاه بس ذره‌ای دیگری قابل استفاده است. چون $F[n]$ مستقل از v_{ext} تعریف شده است، پس یک تابع جهانی است که از یک دستگاه بس ذره‌ای مستقل از آن که اتمی، مولکولی، یا بلوری باشد به دستگاه بس ذره‌ای دیگر ناورداست. این بدین معنی است که اگر شکل صریح $F[n]$ یافت شود، آنگاه می‌توان از آن در هر دستگاه بس ذره‌ای استفاده کرد.

۱-۲ معادلات تک ذره در یک دستگاه با قطبش اسپینی

یک سال پس از مقاله برجسته نظریه تابعی چگالی [۱]، کوهن و شم [۲] نظریه اولیه چگونگی رفتار با یک دستگاه واقع در یک میدان مغناطیسی را ارایه کردند. چند سال بعد، این نظریه توسط برت و هدین [۳] به دستگاه‌هایی شامل قطبیدگی اسپینی تعمیم داده شد. چون در این رساله قطبیدگی اسپینی از یک نقش محوری برخوردار است، اثر آن را در این زیر بخش مطالعه می‌کنیم. چگالی بار الکترونی با چگالی مغناطیسی $\vec{m}(\vec{r})$ کامل می‌شود. برای این منظور چگالی بار الکترونی تعمیم یافته را به صورت زیر تعریف می‌کنیم [۳]:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2} I + \frac{\vec{m}(\vec{r})}{2} \cdot \vec{\sigma} \quad (5-1-1)$$

که در آن I یک ماتریس 2×2 یکه و $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ماتریسهای پاولی هستند. پتانسیل خارجی معرفی شده در زیر بخش قبل با یک ماتریس چگالی وابسته به اسپین، w_{ext} ، جایگزین خواهد شد. کوهن و شم معادله (۴-۱-۱) را با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهمکنشی، T_0 ، و انرژی کولمبی کلاسیک بین الکترون‌ها، E_C ، به صورت زیر بازنویسی کردند:

$$F[\rho] = T_0[\rho] + E_C[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (6-1-1)$$

تفاوت انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهمکنشی و دستگاه برهمکنشی واقعی، $T - T_0$ ، بعلاوه بخش غیر کلاسیکی انرژی برهمکنشی الکترون-الکترون، $E_{ee} - E_C$ ، را می‌توان در تابعی انرژی (کوچک) تبدلی-همبستگی لحاظ کرد:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_0[\rho]) + (E_{ee} - E_C[\rho]) \quad (7-1-1)$$

ابداع یا معرفی بدعت آمیز T_0 برای یافتن چگالی حالت زمینه در یک پتانسیل خارجی w_{ex} نگاشت مساله برهمکنشی اصلی به یک فرمولبندی دقیق متناظر از الکترونیهای غیر برهمکنشی متاثر از پتانسیل موثر 2×2 زیر تلقی می شود.

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} (E_C[\rho] + E_{xc}[\rho] + w_{ext}[\rho]) \quad (8-1-1)$$

اکنون به نقطه عطفی دست یافته ایم که به جای حل معادله **بس ذره‌ای** شرودینگر (۱-۱-۱) توجه خود را به معادله **تک ذره‌ای** زیر معطوف کنیم:

$$(T + V_{eff})\Psi_\mu = \epsilon_\mu \Psi_\mu \quad (9-1-1)$$

که در آن $T = -\nabla^2$ در واحد اتمی ریدبرگ، Ψ_μ ویژه توابع تک ذره بهنجار شده با ویژه مقادیر ϵ_μ می باشند. چون عملگر هامیلتونی کلی رابطه (۹-۱-۱) در فضای اسپینی هم عمل می کند، توابع موج به صورت اسپینوری زیر نوشته می شوند:

$$\Psi_\mu(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \alpha_\mu(\vec{r}) \\ \beta_\mu(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (10-1-1)$$

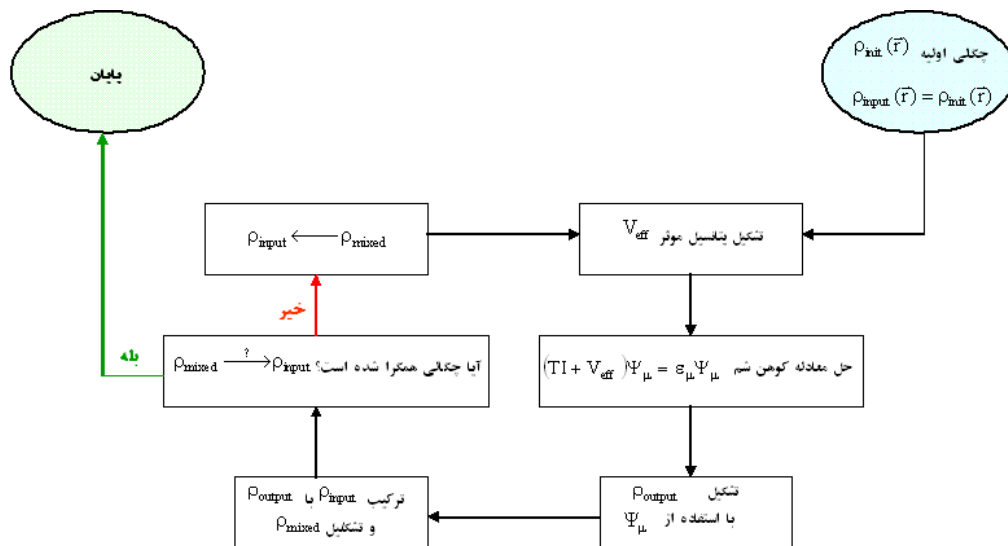
که در آن $\alpha_\mu(\vec{r})$ و $\beta_\mu(\vec{r})$ مولفه‌ها یا تصاویر اسپینی توابع موج $\Psi_\mu(\vec{r})$ هستند. پس از یافتن N تابع موج $\Psi_\mu(\vec{r})$ متناظر با کمترین N ویژه مقدار ϵ_μ از حل معادله (۹-۱-۱)، چگالیهای بار و مغناطیسی به صورت زیر قابل حصول می شوند:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N |\Psi_\mu|^2, \quad \vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N \Psi_\mu^+ \vec{\sigma} \Psi_\mu \quad (11-1-1)$$

بنابراین شکل صریح ماتریس چگالی (۵-۱-۱) را با استفاده از (۱۱-۱-۱) می توان به صورت زیر نوشت:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{pmatrix} |\alpha_\mu(\vec{r})|^2 & \beta_\mu^*(\vec{r})\alpha_\mu(\vec{r}) \\ \alpha_\mu^*(\vec{r})\beta_\mu(\vec{r}) & |\beta_\mu(\vec{r})|^2 \end{pmatrix} \quad (12-1-1)$$

معادلات کوهن شم یعنی مجموعه روابط (۹-۱-۱) و (۱۱-۱-۱) با انتخاب یک چگالی اولیه به طور خودسازگار تا حصول همگرایی مطلوب (شکل ۱-۱) حل می شوند. برای افزایش سرعت و پایداری همگرایی چگالیهای ورودی و خروجی معمولاً مطابق یک الگوی ترکیبی با یکدیگر ترکیب می شوند.



شکل ۱-۱. نمایش چرخه حل خودسازگار نظریه تابعی چگالی.

در حالت خاص اگر قطبیدگی اسپینی دستگاه هم سویه باشد، یعنی چگالی مغناطیسی $\vec{m}(\vec{r})$ موازی یا پادموازی با یک جهت معین باشد، بردارهای پایه می توانند طوری انتخاب شوند که عملگر هامیلتونی قابل نمایش با یک ماتریس قطری 2×2 متناظر با دو پتانسیل متفاوت به ازای جهت‌های بالا و پایین اسپینی باشد. ویژه اسپینورهای متناظر این هامیلتونی قطری یا از نوع $\alpha_\mu(\vec{r})$ یا از نوع $\beta_\mu(\vec{r})$ و نه از نوع ترکیبی آنها می توانند باشند، به همین دلیل دستگاه در این حالت خاص هم سویه به دو دستگاه مستقل یکی برای اسپینهای اکثریت (بالا) و دیگری برای اسپینهای اقلیت (پایین) تفکیک می شود: فقط در دستگاه های هم سویه اصطلاح بالا به جای اکثریت و پایین به جای اقلیت بامسماست. با انتخاب جهت z برای مغناطش ماتریس چگالی قطری به طور کامل با دو

کمیت $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ و $m_z = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ توصیف می شود. دستگاه‌ها در حالت کلی به دو دسته مغناطیسی و غیر مغناطیسی تقسیم بندی می شوند، که ماتریسهای هامیلتونی آنها در زیر نمایش داده شده اند:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{11} \end{pmatrix}$$

دستگاه های مغناطیسی دستگاه های غیر مغناطیسی

دستگاه‌های مغناطیسی خود به دو دسته هم سویه و غیر هم سویه تقسیم بندی می شوند، که نمایشهای ماتریسی هامیلتونی آنها در زیر آورده شده است:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix}$$

غیر هم سویه هم سویه

در اغلب دستگاه‌ها انرژی کمینه در صورت غیر مغناطیسی فرض کردن آنها به دست می آید. اما اگر با یک دستگاه غیر مغناطیسی به شیوه مغناطیسی مثلا از نوع ساده تر هم سویه رفتار شود چه روی خواهد داد؟ در این صورت با تبهگنی اسپینی مواجه خواهیم شد، که عملا معادل همان هامیلتونی قطری دستگاه غیر مغناطیسی است. در حالت تبهگنی اسپینی دو حالت مجزای یک دستگاه هم سویه هم ارز خواهند بود، در نتیجه کافی است که پاسخ یکی از این حالتها به دست، و سپس به طور ساده به هر تابع موج $\alpha(\vec{r})$ دو الکترون نسبت داده شود. در این صورت ماتریس چگالی به عبارت زیر تقلیل می یابد:

$$n(\vec{r})|_{\vec{m}=0} = 2 \sum_{\mu=1}^N |\alpha_{\mu}(\vec{r})|^2 \quad (1-1-13)$$

حل معادله تک ذره (1-1-9) نه تنها چگالیه‌ها، بلکه مقدار انرژی جنبشی را نیز با استفاده از رابطه زیر به دست می دهد:

$$T_0[\rho] = \sum_{\mu=1}^N \langle \Psi_{\mu} | -\nabla^2 I | \Psi_{\mu} \rangle = \sum_{\mu=1}^N \langle \Psi_{\mu} | \epsilon_{\mu} - V_{\text{eff}} | \Psi_{\mu} \rangle \quad (14-1-1)$$

$$= \sum_{\mu=1}^N \left(\epsilon_{\mu} - \langle \Psi_{\mu} | w_{\text{ext}} | \Psi_{\mu} \rangle - \langle \Psi_{\mu} | w_{\text{xc}} | \Psi_{\mu} \rangle \right) - 2E_C[\rho]$$

که در آن،

$$w_{\text{xc}} \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{\text{xc}}(\vec{r})I - \vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma} \quad (15-1-1)$$

در رابطه (15-1-1) بخش غیر مغناطیسی، $v_{\text{xc}}(\vec{r})$ ، از وردش نسبت به چگالی بار به دست آمده است، در حالی که بخش مغناطیسی از وردش نسبت به چگالی مغناطیسی حاصل شده است. با ترکیب روابط (3-1-1)، (6-1-1)، (7-1-1) و (14-1-1) انرژی کل به صورت زیر به دست می آید:

$$E[\rho] = \sum_{\mu=1}^N \left(\epsilon_{\mu} - \langle \Psi_{\mu} | w_{\text{xc}} | \Psi_{\mu} \rangle \right) - E_C[\rho] - E_{\text{xc}}[\rho] \quad (16-1-1)$$

در این مرحله اگر سهم تابعی انرژی تبادلی-همبستگی به طور دقیق معلوم باشد، آنگاه نظریه (اسپینی) تابعی چگالی کامل یا به عبارت بهتر دقیق خواهد بود. اما شکل صریح تابعی تبادلی-همبستگی تا به امروز شناخته شده نیست و باید تقریب زده شود.

۳-۱-۱ تقریبهای چگالی موضعی

وجود برهمکنشهای غیر موضعی در انرژی تبادلی-همبستگی تعریف شده در رابطه (7-1-1) علت عدم موفقیت در یافتن شکل دقیق این تابعی به شمار می رود. اما اگر همبستگی بین الکترونها کم باشد، می توان دو تقریب چگالی موضعی (LSDA) و شیب تعمیم یافته (GGA) را مورد استفاده قرار داد.

باید تاکید شود که قضیه وردش فقط در صورت دقیق بودن تابعی انرژی اعتبار دارد. این بدین معنی است که هیچ تضمینی وجود ندارد که با استفاده از تقریبهای LSDA، GGA یا هر تقریب دیگری (برای تابعی تبادلی-همبستگی) بتوان چگالی متناظر با حالت زمینه یک دستگاه را تعیین کرد. با وجود این، محاسبات متعدد با استفاده

از تقریبهای LSDA و GGA نشان داده اند که بین نتایج محاسبه شده برخی از کمیت‌های مهم فیزیکی و داده‌های تجربی سازگارهای قابل قبولی وجود دارند.

تقریب چگالی موضعی در مقاله هوهنبرگ و کوهن [۱]، پیشنهاد شده بود، اما به صورت یک روش عملی توسط کوهن و شم [۲] ارایه شد. برت و هدین سپس این تقریب را به حالت‌هایی با قطبیدگی اسپینی تعمیم دادند [۳]. انرژی تابعی تبدلی-همبستگی را می‌توان برای یک گاز الکترونی **برهمکنشی** همگن محاسبه کرد. تابعی تبدلی همبستگی یک دستگاه همگن را می‌توان به صورت یک تابع $\epsilon_{xc}(n, m)$ از طریق ارزیابی کردن آن به ازای تعدادی از ترکیبات چگالیهای بار ثابت n و اندازه چگالی مغناطیسی m پارامتریزه کرد [۳، ۵، ۶]. انرژی پارامتریزه شده $\epsilon_{xc}(n, m)$ سپس به منظور تقریب زدن تابعی انرژی تبدلی-همبستگی برای چگالی‌هایی که تغییرات آنها نرم و آرام انجام می‌شود به صورت زیر به کار می‌رود:

$$E_{xc}[\rho] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\rho(\vec{r})}(n, m) d\vec{r} \quad (17-1-1)$$

شاخص بالا خاطر نشان می‌کند که تابع $\epsilon_{xc}^{\rho(\vec{r})}$ باید به ازای $n(\vec{r})$ و $m(\vec{r})$ متناظر با چگالی تعمیم یافته $\rho(\vec{r})$ تعریف شده با معادله (۱۵-۱-۱) ارزیابی شود. در تقریب LSDA برای تابعی تبدلی-همبستگی دو پتانسیل به کار رفته در معادله (۱۵-۱-۱) یعنی پتانسیل غیر مغناطیسی $v_{xc}(\vec{r})$ و پتانسیل مغناطیسی $\vec{b}(\vec{r})$ به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta[n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\rho(\vec{r})}(n, m)]}{\delta n(\vec{r})} \quad \text{و} \quad \vec{b}(\vec{r}) = -\hat{m}(\vec{r}) \frac{\delta[n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\rho(\vec{r})}(n, m)]}{\delta m(\vec{r})} \quad (18-1-1)$$

بنابراین در تقریب LSDA جهت پتانسیل مغناطیسی منطبق بر جهت چگالی مغناطیسی است. از این رو در یک دستگاه هم سویه که در آن جهت مغناطش هم راستا با محور z اختیار شده باشد، جمله پتانسیل مغناطیسی هم ارز با ماتریس قطری $b_z \sigma_z$ است. بنابراین در تقریب LSDA یک دستگاه هم سویه به دو زیر دستگاه مستقل با دو پتانسیل $v_{xc}^{\downarrow}(\vec{r}) = v_{xc} + b_z$ و $v_{xc}^{\uparrow}(\vec{r}) = v_{xc} - b_z$ تقسیم می‌شود.

حال می‌توان ادعا کرد که به هدف مورد نظر این بخش یعنی حل معادله بس ذره ای (۱-۱-۱) دست یافته‌ایم. اگرچه تقریب LSDA برای دستگاه‌هایی با تغییرات آرام چگالی ارایه شده است، اما نتایج این تقریب حتی در مورد دستگاه‌هایی که از این شرط تبعیت نمی‌کنند با نتایج تجربی سازگاری نشان می‌دهند.

نتایج محاسبات متعدد نشان داده است که تقریب LSDA پیوندها را قویتر از آنچه که در طبیعت وجود دارد پیش بینی می کند. به عنوان مثال ثابتهای شبکه محاسبه شده با تقریب LSDA معمولاً به اندازه سه درصد از مقادیر تجربی کوچکترند. این وضعیت می تواند با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) بهبود یابد. نسخه های متعدد GGA را می توان در مراجع [۹-۷] یافت. همان طور که از نام این تقریب بر می آید، تابعی انرژی تبدلی-همبستگی در GGA نه تنها با چگالیهای موضعی بلکه با شیبهای آنها پارامتریزه می شود. یک فرمولبندی کلی GGA باید شامل سه گرادیان چگالی مغناطیسی باشد. اما چون همه نسخه های فعلی GGA برای دستگاه های هم سویه فرمولبندی شده اند، فقط شامل یک گرادیان چگالی مغناطیسی هستند. نتایج GGA در حالت های زیادی نسبت به نتایج LSDA با تجربه سازگاری بیشتری نشان داده اند، به ویژه آن دسته از خواصی که به جزییات چگالیهای موضعی مربوط می شوند مانند قوت پیوندها، خواص مغناطیسی و غیره.

۱-۲ اصل وردش

توابع موج تک ذره یک معادله شبه شرودینگر کوهن-شم (۱-۱-۹) می توانند با حل معادله دیفرانسیل یا از طریق روش کمینه سازی تابعیها به دست آیند. در این بخش فقط نتایج مهم اصل وردش مورد بررسی قرار می گیرند، و علاقه مندان می توانند جهت اطلاعات بیشتر به مرجع [۱۰] مراجعه کنند. به منظور سادگی در اینجا توجه خود را فقط به یک دستگاه تبهگن از نظر اسپین الکترونها معطوف می کنیم. از حساب وردشها می دانیم که اگر بخواهیم مقدار تابعی زیر را

$$J[y] = \int_{x_0}^{x_1} f(y, y', x) dx \quad (1-2-1)$$

در بازه $[x_0, x_1]$ کمینه یا بیشینه کنیم، باید بتوانیم یک تابع y بیابیم به طوری که وردش f نسبت به هر تغییر کوچک در $y(x)$ صفر باشد. در اینجا y یک تابع خوش رفتار و y' مشتق آن نسبت به x است. انتگرالده f تابعی است معلوم از متغیرهای $y(x)$ ، $y' = \frac{dy}{dx}$ ، و x ، ولی بستگی y به x تعیین نشده است، یعنی $y(x)$ مجهول است. این نکته بدان معنی است که گرچه حدود انتگرال از x_0 تا x_1 است، ولی مسیر دقیق انتگرالگیری معلوم نیست. باید مسیر انتگرالگیری طوری تعیین شود که J را کمینه کند. J کمینه خواهد شد اگر وردش f نسبت به $y(x)$ صفر شود، که این امر خود معادل برقراری معادله اویلر-لاگرانژ زیر است:

$$\frac{\delta f}{\delta y} \equiv \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) = 0 \quad (2-2-1)$$

با شروع از معادلات کوهن-شم، در می یابیم که معادله (۱-۱-۹) و مزدوج مختلط آن را می توان به عنوان یک مساله حساب وردشی با تابعی J زیر در نظر گرفت:

$$J_{KS}[\Psi_\mu] = \int_{\Omega} \left\{ \vec{\nabla} \Psi_\mu^* \cdot \vec{\nabla} \Psi_\mu + \Psi_\mu^* (V_{\text{eff}} - \varepsilon_\mu) \Psi_\mu \right\} d\vec{r} \quad (3-2-1)$$

در حاکت کلی انتگرالگیری روی کل فضا انجام می شود، اما در بلور این ناحیه Ω به سلول واحد محدود می شود.

در محاسبات عملی توابع موج Ψ_μ به عنوان تابع وردشی بر حسب یک مجموعه کامل توابع پایه مستقل خطی χ_i بسط داده می شوند.

$$\Psi_\mu = \sum_i C_i^\mu \chi_i \quad (4-2-1)$$

کمیت‌های متغیر اکنون ضرایب بسط C_i^μ می باشند. با قرار دادن معادله (۴-۲-۱) در معادله (۳-۲-۱) خواهیم داشت:

$$J_{KS}[C_i^{\mu*}] = J_{KS}[C_i^\mu] = \int_{\Omega} \sum_{i,j} C_i^{\mu*} C_j^\mu \left\{ \vec{\nabla} \chi_i^* \cdot \vec{\nabla} \chi_j + \chi_i^* (V_{\text{eff}} - \varepsilon_\mu) \chi_j \right\} d\vec{r} \quad (5-2-1)$$

حال کافی است ضرایب بسط C_i^μ که J_{KS} را به ازای یک مجموعه متناهی از توابع پایه χ_i کمینه می کنند تعیین شوند. بنابراین باید وردش انتگرالده $f(C_i^\mu)$ در معادله انتگرالی (۵-۲-۱) را نسبت به $C_i^{\mu*}$ مساوی صفر قرار داد تا یک معادله اوایلر-لاگرانژ متناظر با معادله کوهن-شم به دست آید. مشتق ضرایب C_i^μ در آرگومان انتگرالده f معادله (۵-۲-۱) وارد نشده است، پس از معادله (۲-۲-۱) نتیجه می گیریم که: $\frac{\delta f}{\delta C_i^{\mu*}} = \frac{\partial f}{\partial C_i^{\mu*}}$ به این ترتیب معادله اوایلر-لاگرانژ متناظر با معادله کوهن شم را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\delta f}{\delta C_i^{\mu*}} = \sum_j C_j^{\mu} \{ \tilde{T}_{ij} + V_{ij} - \varepsilon_{\mu} O_{ij} \} = 0 \quad (6-2-1)$$

که در آن از تعریف زیر استفاده شده است:

$$\tilde{T}_{ij} = \int_{\Omega} \vec{\nabla} \chi_i^{\mu*} \cdot \vec{\nabla} \chi_j^{\mu} d\vec{r} \quad (7-2-1)$$

که نباید با عناصر ماتریسی عملگر انرژی جنبشی معمولی $\hat{T} = -\nabla^2$ اشتباه شود. بعلاوه، در (6-2-1) O_{ij} معرف همپوشانی دو پایه χ_i و χ_j است و همچنین داریم که:

$$V_{ij} = \int_{\Omega} \chi_i^{\mu*} V_{\text{eff}} \chi_j^{\mu} d\vec{r} \quad (8-2-1)$$

شرط صفر شدن معادله (6-2-1) هم ارز با معادله عام زیر است:

$$\det \{ \tilde{T} + V - \varepsilon O \} = 0 \quad (9-2-1)$$

۳-۱ تکامل امواج تخت بهبود یافته

۱-۳-۱ روش امواج تخت بهبود یافته

دو نکته در انتخاب پایه‌های بسط اهمیت دارد. اول آن که پایه‌های بسط بهتر است تا آنجا که امکان دارد از نظر ریاضی توابعی ساده باشند تا تشکیل عناصر ماتریسی ساده تر شود. نکته دوم که با نکته اول در تناقض به نظر می رسد آن است که باید تا آنجا که امکان دارد توابع پایه از نظر فیزیکی با شرایط مساله انطباق بیشتری داشته باشند تا ابعاد ماتریسها کوچکتر شوند. بنابراین بین از یک سو انتخاب ساده اما دور از شرایط فیزیکی مساله که منجر به ابعاد بزرگ ماتریسهای به کار رفته در معادله عام (9-2-1) می شود و از سوی دیگر انتخاب پایه‌های مناسب اما پیچیده باید به یک ترازمندی دست یافت.

اسلیتر در سال ۱۹۳۷ این مشکل را حل کرد [۱۱-۱۲]. او با استفاده از تقریب موفین-تین به عنوان نقطه شروع، یک مجموعه توابع پایه به نام امواج تخت بهبود یافته ساخت. این مجموعه شامل امواج تخت، به عنوان پایه برای

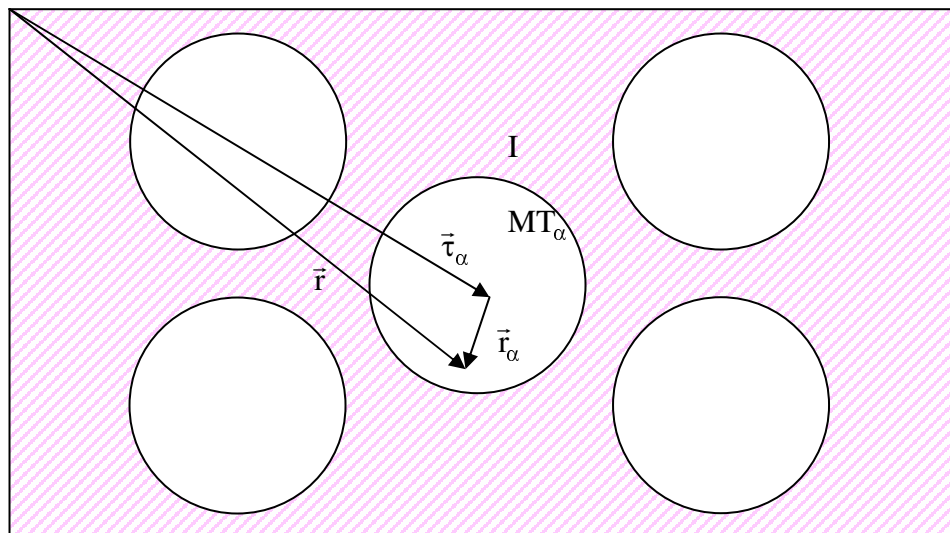
آن ناحیه از فضا که چگالی به آرامی تغییر می کند، و همچنین اربیتالهای اتمی، به عنوان پایه برای آن نواحی از فضا که چگالی شدیدتر تغییر می کند، بود.

۱-۳-۲ نواحی پایه در یک پتانسیل موفین-تین

پتانسیل درون یک جامد به طور پیوسته تغییر می کند، اما می توان دو ناحیه را در آن از یکدیگر تمیز داد. در تقریب موفین-تین بلور به فضای موفین-تین (MT) شامل کرات بدون همپوشانی به مراکز مختصات اتمهای موجود در یاخته بسیط و فضای باقیمانده بین کرات (I) تقسیم می شود. پتانسیل در ناحیه موفین-تین تقارن کروی دارد، در حالی که پتانسیل در ناحیه بین کرات تقریباً تخت یا هموار است. بنابراین تقریب موفین-تین به جای پتانسیل واقعی درون بلور پتانسیل زیر را معرفی می کند:

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V_0 & ; r \in I \\ V(r_\alpha) & ; r \in MT \end{cases} \quad (1-3-1)$$

که در آن V_0 یک عدد ثابت، α شمارنده کرات MT و r_α طول بردار مکان $\vec{r}_\alpha = \vec{r} - \vec{\tau}_\alpha$ مطابق شکل ۱-۲ اند.



شکل ۱-۲. نمایش نواحی کرات موفین-تین (MT) و ناحیه بین کرات (I).

ابتدا حالت حدی گاز همگن بدون برهمکنش را در یک شبکه براوه در نظر می گیریم. پاسخ مساله ذرات بدون برهمکنش در یک پتانسیل ثابت خارجی امواج تخت $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ است. حال اگر هسته ها را در شبکه براوه قرار دهیم، پتانسیل به کرات توسط کرات موفین-تین با یک پتانسیل کروی شکسته می شوند. اما هنوز استفاده از امواج تخت به عنوان پایه در این پتانسیل جدید تناوبی موفین-تین در ناحیه بین کرات (جایی که پتانسیل دیگر ثابت نیست) قانع کننده به نظر می رسد، به ویژه اگر به این نکته توجه کنیم که امواج تخت شرط بلوخ را برآورده می سازند. انتخاب امواج تخت در ناحیه بین کرات دقیقاً کاری بود که اسلیتر انجام داد [۱۱].

یک ویژه حالت درون کرات موفین-تین با پاسخ یک پتانسیل کروی بهتر توصیف می شود:

$$u_l(r_\alpha, E) Y_l^m(\hat{r}_\alpha) \quad (2-3-1)$$

که در آن Y_l^m معرف هماهنگهای کروی با اعداد کوانتومی l و m است، و $\hat{r}_\alpha$ بخش زاویه ای بردار $\vec{r}_\alpha$ است. تابع u_l در معادله شرودینگر شعاعی زیر صدق می کند:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du_l}{dr} \right) + \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} u_l = E u_l \quad (3-3-1)$$

که در آن $V(r)$ پتانسیل کروی رابطه (۱-۳-۱) است. تنها شرط مرزی برای یک انرژی ثابت E آن است که u_l باید در $r=0$ خوش تعریف باشد. هر موج تخت پایه اکنون در درون کرات با یک ترکیب خطی از پاسخهای (۲-۳-۱) بهبود یافته است. اکنون توابع پایه حاصل از دو معادله شرودینگر ناشی از دو نوع پتانسیل متفاوت پیوند می یابند:

$$\chi_i^{APW}(\vec{k}_i) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} & ; \quad r \in I \\ \sum_{l,m;\alpha} A_{lm}^{i\alpha}(\vec{k}_i, E) u_l(r_\alpha, E) Y_l^m(\hat{r}_\alpha) & ; \quad r \in MT \end{cases} \quad (4-3-1)$$

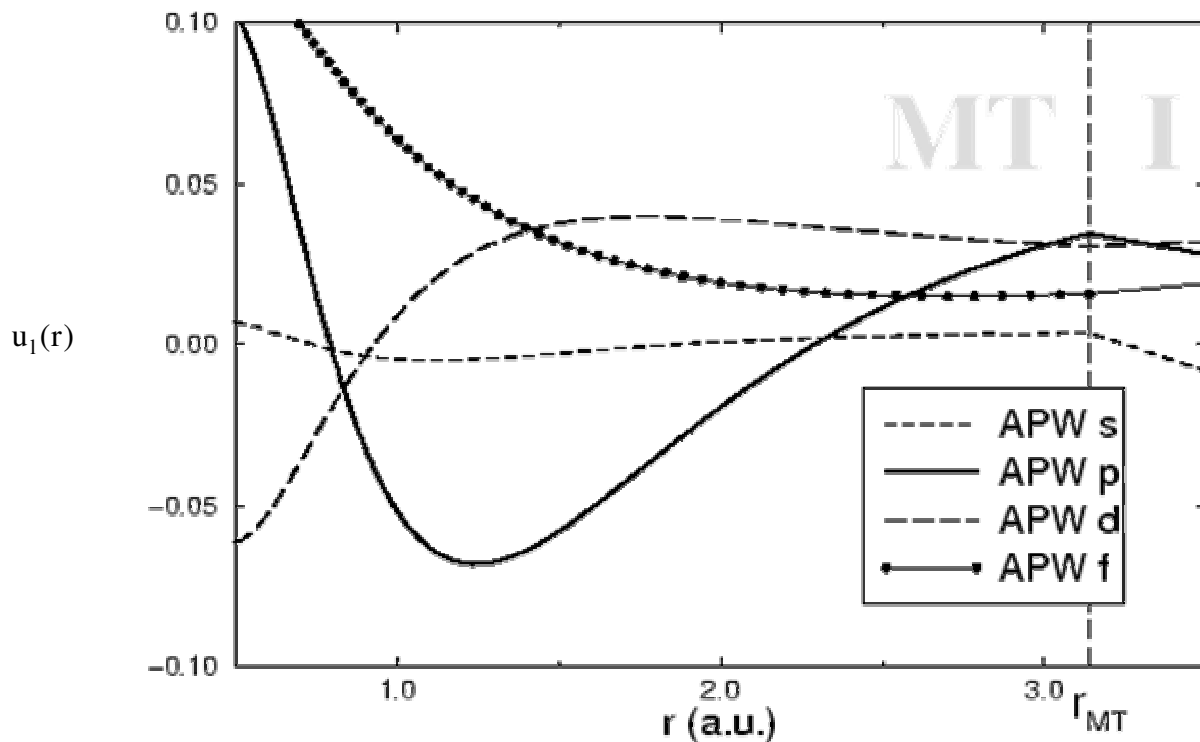
هر تابع پایه به یک نقطه k - و یک بردار شبکه معکوس $\vec{G}_i$ از طریق رابطه $\vec{k}_i = \vec{k} + \vec{G}_i$ ارتباط دارد، که در آن $\vec{k}$ برداری در فضای وارون و $\vec{k}_i$ برداری در ناحیه اول بریلوئن است. یک موج تخت می تواند بر حسب توابع بسط کروی به صورت زیر بسط داده شود:

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k}_i \cdot (\vec{r}_\alpha + \vec{r}_\alpha)} = 4\pi e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l Y_l^{m*}(\hat{k}_i) j_l(k_i r_\alpha) Y_l^m(\hat{r}_\alpha) \quad (5-3-1)$$

حال شکل مناسب رابطه (5-3-1) القا می کند که با استفاده از روابط (5-3-1) و (4-3-1) ضرایب A_{lm} در رابطه (4-3-1) را به گونه ای اختیار کرد که توابع پایه در مرز کرات موفین-تین برهم منطبق شوند، که این انطباق پیوستگی ویژه توابع را هم در پی خواهد داشت:

$$A_{lm}^{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_\alpha} 4\pi i^l Y_l^{m*}(\hat{k}_i) \frac{j_l(k_i r_{MT_\alpha})}{u_l(r_{MT_\alpha}, E)} \quad (6-3-1)$$

توجه کنید که در اینجا تضمینی برای پیوستگی مشتق پایه ها در مرز کرات موفین-تین وجود ندارد، به همین دلیل بعضی از توابع پایه APW در مرز کرات موفین-تین شکستگی دارند.



شکل ۳-۱. انطباق مقدار تابع موج شعاعی u_l بر مقدار حاصل از بخش شعاعی تابع موج بسط یافته بر حسب توابع بسل کروی در مرز کره موفین-تین Γ_{MT_α} . به شکستگی توابع موج (ناشی از عدم پیوستگی مشتق توابع موج) در مرز کرات توجه شود. این شکل از مرجع [۱۳] اخذ شده است.

۳-۳-۱ پتانسیل کامل بلوری

کلیه نتایجی که در این رساله ارائه شده است از محاسبات پتانسیل کامل (FP) به دست آمده اند. پتانسیل کامل یعنی پتانسیل موفین-تینی که درون کرات به آن بخش غیر کروی نیز اضافه شده باشد و مهمتر اینکه پتانسیل غیر ثابتی نیز برای ناحیه بین کرات در نظر گرفته شود. این تصحیحات در پتانسیل گاه تصحیحات غیر موفین-تینی پتانسیل نیز نامیده می شوند.

تصحیحات غیر موفین-تینی در انتخاب توابع پایه در ناحیه درون کرات بی تاثیر است، اما توابع u_l تعریف شده با معادله (۳-۳-۱) نمی توانند جوابهای دقیق درون کرات را به دست بدهند. یک راه حل برای مساله استفاده از پتانسیل کامل در روش APW محاسبه u_l ها با استفاده از پتانسیل واقعی بلور در ناحیه بین کرات است. اما سوال این است که بهره محاسبه دقیق توابع بهبود یافته u_l چقدر است؟ انتظار داریم که بهره محاسبه دقیق توابع بهبود یافته u_l در قیاس با استفاده از توابع پایه موفین-تین و ردش یافته در پتانسیل کامل کوچک باشد.

در روشهای خطی شده APW مانند LAPW و APW+lo نیز توابع پایه ابتدا از یک روش وردشی حاصل و سپس برای تولید پاسخهای مناسب در یک بازه انرژی حول انرژی خطی سازی مورد استفاده قرار می گیرند.

توابع پایه‌ای که به این ترتیب به دست می‌آیند به اندازه کافی انعطاف پذیر هستند که هم در یک پتانسیل موفین-تین و هم در پتانسیلی که تصحیحات غیر موفین-تینی در آن لحاظ شده باشد مورد استفاده قرار گیرند.

۴-۳-۱ نقش سطح در انرژی جنبشی

حال می‌خواهیم اصل وردش را بر بسط توابع موج در روش APW اعمال کنیم:

$$\Psi_{\mu} = \sum_i C_i^{\mu} \chi_i^{APW} \quad (۷-۳-۱)$$

جمع‌بندی روی بردارهای شبکه وارون $\vec{G}_i$ است و C_i^{μ} ضرایب وردشی هستند. به دلیل ناپیوستگی مشتق توابع پایه در مرز کرات موفین-تین که سبب شکستگی توابع پایه می‌شود باید در محاسبه رابطه (۵-۲-۱) دقت بیشتری مبذول شود.

یاخته بسیط ما دربردارنده دو ناحیه سطحی است. که یکی را مرز سلول واحد، S_{Ω} ، و دیگری را مرز کرات موفین-تین، S_{MT} ، مشخص می‌کنند. انتگرال حجمی رابطه (۷-۲-۱) روی این دو ناحیه را با استفاده از قضیه گرین می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \chi_i^* \cdot \vec{\nabla} \chi_j d\vec{r} &= \int_{MT} \chi_i^{MT*} (-\nabla^2) \chi_j^{MT} d\vec{r} + \int_I \chi_i^{I*} (-\nabla^2) \chi_j^I d\vec{r} \\ &+ \oint_{S_{\Omega}} \{ \chi_i^{MT*} \vec{\nabla} \chi_j^{MT} + \chi_i^{I*} \vec{\nabla} \chi_j^I \} d\vec{S}_{\Omega} \\ &+ \oint_{S_{MT}} \{ \chi_i^{MT*} \vec{\nabla} \chi_j^{MT} - \chi_i^{I*} \vec{\nabla} \chi_j^I \} d\vec{S}_{MT} \end{aligned} \quad (۸-۳-۱)$$

که در آن $d\vec{S}_{\Omega}$ عمود بر دیواره‌های سلول واحد و به سمت خارج از آن است. به ازای یک کره موفین-تین معین $d\vec{S}_{MT}$ عمود بر سطح آن کره و به سمت خارج از آن است: جهت $d\vec{S}_{\Omega}$ اگر درون کره مد نظر باشد (χ^{MT}) به سمت ناحیه بین کرات ولی اگر ناحیه بین کرات مد نظر باشد (χ^I) در جهت مخالف یعنی به سمت درون کره خواهد بود. بنابراین انتگرالگیری روی سطح S_{MT} از ناحیه بین کرات می‌تواند با عنصر سطحی $d\vec{S}_I = -d\vec{S}_{MT}$ انجام شود.

انتگرال سطحی روی S_Ω صفر است، زیرا به ازای هر نقطه روی مرز سلول واحد نقطه دیگری با انتقال به اندازه بردار شبکه وجود دارد که مزدوج این نقطه باشد به طوری که $d\vec{S}_\Omega$ در آن با $d\vec{S}_\Omega$ در نقطه اول در جهتهای مخالف هم باشند. سلول واحد نسبت به عملگر انتقال متقارن است بنابراین انتگرالگیری سطحی روی نقاط مزدوج یکدیگر را حذف خواهند کرد.

با توجه به آن که در مرز کرات موافق-تین داریم که $\chi_i^I = \chi_i^{MT}$ ، پس انتگرال سطحی S_{MT} را می توان به صورت زیر نوشت:

$$S_{ij} = \oint_{S_{MT}} \chi_i^{MT*} \{ \vec{\nabla} \chi_j^{MT} - \vec{\nabla} \chi_i^I \} d\vec{S}_{MT} \quad (9-3-1)$$

انتگرال فوق در روش APW در حالت کلی صفر نمی شود، زیرا در روش APW تضمینی برای پیوستگی مشتق بردارهای پایه در مرز کرات وجود ندارد.

حال دو طریق هم ارز برای نوشتن معادله عام جود دارد: معادله عام را می توان به صورت زیر

$$\det \{ \tilde{T} + V - \epsilon_\mu O \} = 0 \quad (10-3-1)$$

با قبول تعریف $(V-2-1)$ ، یا با استفاده از عملگر انرژی جنبشی $T = -\nabla^2$ با یک جمله سطحی اضافی می توان به صورت زیر نوشت:

$$\det \{ T + S + V - \epsilon_\mu O \} = 0 \quad (11-3-1)$$

دو فرمولبندی $(10-3-1)$ و $(11-3-1)$ می توانند مستقل از یکدیگر در دو ناحیه با دو پتانسیل متفاوت مورد استفاده قرار گیرند. مثلاً در ناحیه بین کرات بهتر است از رابطه ساده $\vec{\nabla} \chi_j^I \cdot \vec{\nabla} \chi_i^{I*} = \vec{k}_i \cdot \vec{k}_j \chi_i^{I*} \chi_j^I$ با انتخاب فرمولبندی $(10-3-1)$ استفاده شود، در حالی که در دستگاه مختصات کروی استفاده از عملگر انرژی جنبشی $T = -\nabla^2$ و انتخاب فرمولبندی $(11-3-1)$ مناسبتر است. در صورت اخیر دترمینان عام را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\det\{T + S^{MT} + V - \varepsilon_\mu O\} = 0 \quad (12-3-1)$$

که در آن:

$$S_{ij} = \oint_{S_{MT}} \chi_i^{MT*} \vec{\nabla} \chi_j^{MT} \cdot d\vec{S}_{MT} \quad (13-3-1)$$

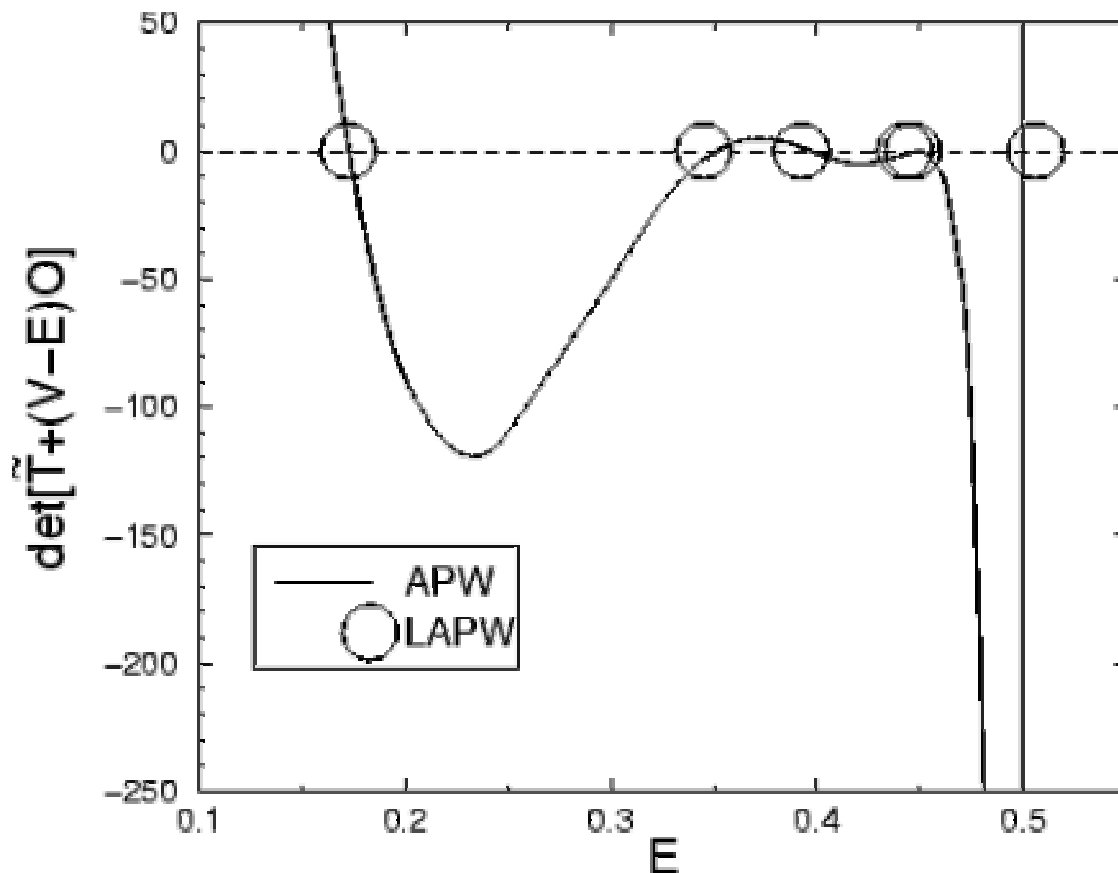
در اینجا باید تاکید شود که جمله سطحی در معادله (12-3-1) یک جمله اضافی ناشی از شکستگی پایه های بسط در مرز کرات به دلیل عدم پیوستگی مشتق آنها نیست، بلکه این جمله سطحی به طور طبیعی از عبارت وردشی (5-2-1) وارد شده است: روابط (9-3-1) و (13-3-1) با هم اشتباه نشوند.

5-3-1 ویژه مقادیر APW

در روش APW آزادی اختیار در انتخاب انرژی E در معادله شعاعی شرودینگر (3-3-1) وجود دارد، به طوری که هر تابع بهبود یافته $u_1(r, E)$ متناظر با یک ویژه حالت دقیق با انرژی E ناشی از پتانسیل موافق-تین می شود. این تابع شعاعی $u_1(r, E)$ همچنین می تواند به طور موثری در یک توصیف وردشی از حالت متناظر پتانسیل کامل مورد استفاده قرار گیرد. اما آیا به ازای هر انرژی E یک ویژه حالت فیزیکی به دست خواهد آمد؟ پاسخ منفی است، زیرا معادله شعاعی (3-3-1) فقط به ازای E های مناسب در یک پتانسیل داده شده توابع فیزیکی $u_1(r, E)$ به دست می دهد. این بدین معنی است که اگر E انرژی فیزیکی متناظر با پتانسیل داده شده نباشد آنگاه $u_1(r, E)$ نیز یک عضو به اندازه کافی مناسب از مجموعه توابع پایه به حساب نمی آید. بنابراین برای آن که تعداد عناصر مجموعه توابع پایه خیلی زیاد نشود بهتر است که فقط $u_1(r, E)$ هایی را نگاه داشت که E آنها به یکی از ویژه مقادیر واقعی دستگاه نزدیکتر باشد. این امر توابع پایه روش APW را وابسته به انرژی می کند. پس نمایشهای ماتریسی نیز وابسته به انرژی می شوند (روابط (7-2-1) و (8-2-1) را ببینید). بنابراین معادله عام نیز به انرژی بستگی دارد که معادل با غیر خطی بودن این معادله به صورت زیر است:

$$\det\{\tilde{T}(E) + V(E) - EO(E)\} = 0 \quad (14-3-1)$$

حل سستی معادله عام یعنی جستجوی ویژه مقادیر یا E های APW که دترمینان (14-3-1) را صفر کنند از نظر محاسباتی پرهزینه است، زیرا این روش معادل با محاسبه تعداد زیادی دترمینان به ازای E های مختلف و انتخاب آن E هایی است که بتوانند دترمینان (14-3-1) را (با یک دقت محاسباتی از پیش تعیین شده) صفر کنند.



شکل ۱-۴. تغییرات اندازه دترمینان معادله عام بر حسب انرژی در روش APW: صفرهای دترمینان انرژیهای حاصل از روش APW را تعیین می کنند. انرژیهای حاصل از روش APW و روش LAPW باهم مقایسه شده اند. این شکل از مرجع [۱۳] اخذ شده است.

اگر چه مشکل وابسته بودن مجموعه پایه APW به انرژی با نسخه‌های خطی شده روش APW مانند روشهای LAPW و APW+lo تا حد زیادی برطرف می شود، اما این روشها نیز در برطرف کردن این مشکل محدودیت دارند. محدودیت عمده روشهای خطی سازی شده از آنجا ناشی می شود که مجموعه پایه این روشها هم به طور کامل مستقل از انرژی نیستند، بلکه مجموعه پایه های آنها آنقدر انعطاف پذیرند که بازه‌های گسترده تری از انرژی را حول انرژیهای خطی سازی شده خودشان پوشش دهند. این بدین معنی است که بازه بسیار گسترده انرژی در روش APW به زیر بازه‌های کوچکتر به نام پنجره‌های انرژی در روشهای خطی سازی شده APW تقسیم می شود به طوری که هر پنجره انرژی پایه‌های مستقل از انرژی خود را در بردارند. محاسبات خطی سازی شده ممکن است به پاسخهای غلط در مورد نحوه هیبرید شدن ویژه حالتها منجر شود اگر پنجره های مختلف انرژی همپوشانی داشته باشند: این مشکلی است که در روش وابسته به انرژی APW روی نمی دهد.

الیزابت جوستد به منظور احیا ویژه مقادیر دقیق روش APW و همچنین کاهش هزینه‌های محاسباتی یک روش میانبر ارائه کرده است [۱۴]. تفکر اصلی الیزابت در ارائه این روش استفاده از اطلاعات اضافی حاصل از ویژه مقادیر ماتریس معادله عام واقع در سمت چپ معادله (۱-۳-۱۴) یعنی $M \equiv [T + V - EO]$ است. ویژه مقادیر ماتریس M می‌توانند به عنوان ویژه مقادیر-فراتر مساله اصلی (فرا-ویژه مقادیر) در نظر گرفته شوند. ویژه مقادیر-فراتر از حل معادله ویژه مقدار زیر به دست می‌آیند:

$$[M - m_v O] = 0 \Leftrightarrow [M' - m_v I] = 0 \quad (1-3-15)$$

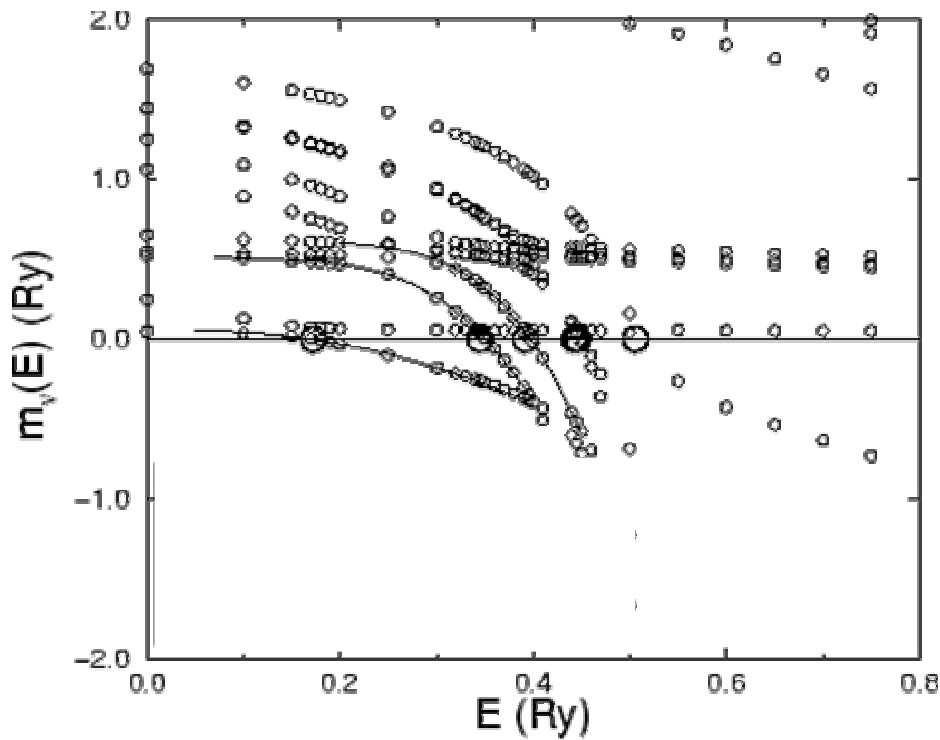
در اینجا m_v فرا-ویژه مقادیر، O همپوشانی توابع پایه APW، I ماتریس یکه و $M' \equiv O^{-1/2} M O^{-1/2}$ است. ماتریس M' همواره می‌تواند با یک ماتریس یکانی P ساخته شده از بردارهای ویژه متناظر با مقادیر ویژه m_v به صورت زیر قطری شود:

$$P^{-1} M' P = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 & . & . & . \\ 0 & m_2 & 0 & . & . & . \\ 0 & 0 & m_3 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{pmatrix} \quad (1-3-16)$$

مقادیر ویژه مطلوب دترمینان عام اکنون می‌توانند با رابطه زیر به فرا-ویژه مقادیر مربوط شوند:

$$\prod_v m_v = \det[M'] = \det[O^{-1/2} M O^{-1/2}] = \frac{\det[M]}{\det[O]} \quad (1-3-17)$$

چون $\det[O]$ مخالف صفر است، پس $\det[M] = 0$ متناظر است با حداقل یک فرا-مقدار ویژه صفر، $m_v = 0$. ریشه دوم $\det[M] = 0$ متناظر با یک فرا-ویژه مقدار صفر دیگر می‌شود و الی آخر. بنابراین می‌توان به ازای یک نقطه k -داده شده در ناحیه اول بریلوین ویژه مقادیر ϵ_μ روش APW را از طریق جستجوی ریشه‌های معادله فرا-ویژه مقدار $m_v(E) = 0$ نیز به دست آورد.



شکل ۱-۵. فرا-ویژه مقادیر محاسبه شده به ازای انرژیهای متفاوت. خط پر منحنی برازش یافته از نقاط محاسبه شده به منظور تخمین فرا-ویژه مقادیر در انرژیهایی که محاسبات برای آنها انجام نشده است را نشان می دهد. دوایر توخالی روی محور افقی نتایج APW را نشان می دهند، که هر یک نتایج APW بر یک فرا-ویژه مقدار منطبق است. این شکل از مرجع اخذ شده است [۱۲].

بعلاوه، فرا-ویژه مقادیر توابع خوش تعریفی از انرژی هستند که می توان آنها را به دقت با چند جمله ایهای ساده به دست آورد. بنابراین مساله پرزحمت وابستگی ویژه مقادیر APW به انرژی به جستجوی ریشه های یک چند جمله تبدیل شده است.

متأسفانه همه ریشه های معادله $m_v(E) = 0$ متناظر با ویژه مقادیر APW نیستند. در تعداد محدودی از انرژیها، صفر شدن فرا-ویژه مقادیر انرژی، $m_v(E) = 0$ ، ناشی از بینهایت شدن دترمینان ماتریس همپوشانی است (معادله (۱۷-۳-۱) را ببینید)، که مسلماً چنین حالتی به Eهای مطلوب APW نخواهند انجامید. خوشبختانه چنین حالتی به راحتی قابل تمیز هستند، زیرا در چنین حالتی مشتق مرتبه اول فرا-ویژه مقادیر مثبت است:

$$\left. \frac{dm_v}{dE} \right|_{m_v=0} > 0 \quad (18-3-1)$$

در حالی که سافرن و اسلیتر نشان داده‌اند که برای تمام انرژیهای متناظر با مقادیر ویژه APW مشتق اول باید منفی باشد:

$$\left. \frac{dm_v}{dE} \right|_{m_v=0} = \left. \frac{d(E' - E)}{dE} \right|_{E'=E} = -1 \quad (19-3-1)$$

که در آن E' جوابهای وردشی معادله عام تعمیم یافته $[H(E) - E'O(E)]c = 0$ است [۱۵-۱۶]: c معرف بردارهای ویژه‌اند. این حالت‌های غیر فیزیکی متناظر با حالت‌هایی نیز هستند که در آنها مشکل مجانبی روی می‌دهد، یعنی جایی که $u_1(R_{MT}, E) = 0$.

۱-۳-۶ مشکل مجانبی

یافتن ویژه مقادیر انرژی APW با مشکلی به نام مشکل مجانبی توأم است. توابع پایه وابسته به انرژی APW به ازای تعداد زیادی انرژی محاسبه می‌شوند، که گاهی به ازای بعضی از E ها $u_1(R_{MT}, E)$ در مرز کرات موفین-تین بسیار کوچک و یا صفر می‌شوند. با توجه به معادله (۱-۳-۶) این وضعیت مجانبی معادل با بزرگ شدن ضرایب بسط $A_{lm}^{i\alpha}$ می‌شود، که این امر موجب گسستگی توابع پایه از یکدیگر در مرز کرات موفین-تین می‌شود.

خوشبختانه این مشکل خیلی عمومیت ندارد و به ندرت روی می‌دهد. افزایش عدد کوانتومی اصلی افزایش تعداد صفرهای تابع موج را به دنبال دارد که این امر خود سبب افزایش احتمال واقع شدن یکی از گره‌های تابع موج در مرز کرات می‌شود.

۱-۳-۷ شکل‌های خطی سازی شده روش APW

معادله عام به ازای یک مجموعه پایه کاملاً مستقل از انرژی، نسبت به انرژی خطی است:

$$\det[\tilde{T} + V - \varepsilon_\mu O] = 0 \quad (20-3-1)$$

در این صورت یافتن تمام ویژه مقادیر فقط با یک بار قطری کردن رابطه (۱-۳-۲۰) به سادگی انجام پذیر است. از طرفی چون نوسانات توابع موج به شدت تحت تاثیر تغییرات انرژی قرار دارند، بنابراین برای توصیف تمام ویژه

مقادیر در یک بازه گسترده انرژی، مجموعه پایه کاملاً مستقل از انرژی باید یک مجموعه خیلی بزرگ باشد تا بتواند آن بازه گسترده انرژی را پوشش دهد.

یک راه حل برای مشکل فوق تقسیم بازه گسترده انرژی به پنجره‌های کوچکتری از انرژی است که فقط در آنها امواج تخت بهبود یافته مستقل از انرژی باشند. این تقسیمبندی معادله عام (۱-۳-۲۰) را در این پنجره‌های کوچکتر مستقل از انرژی می‌سازد، که به همین دلیل به چنین روشهایی نسخه‌های خطی سازی شده روش APW می‌گویند: اصطلاح خطی سازی انرژی هم ارزش کاهش وابستگی توابع پایه APW به انرژی است.

در زیر بخشهای (۱-۳-۸) و (۱-۳-۹) به توصیف دو طریق خطی سازی انرژی در روش APW پرداخته می‌شود. در روش اول خطی سازی از طریق تغییر توابع پایه در نواحی درون کرات موافین-تین انجام می‌شود، در حالی که در روش دوم وابستگی به انرژی از طریق معرفی یک تابع پایه مکمل کاهش می‌یابد. روش دوم روش کارآمدتری نسبت به روش اول است زیرا در روش دوم تعداد پایه‌ها افزایش بیشتر نیافته بلکه همان پایه‌های روش APW مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۳-۸ خطی سازی سنتی: LAPW

آندرسون در سال ۱۹۷۵ اولین روش خطی سازی APW را به نام روش LAPW ارایه کرد [۱۷]. روش LAPW با جزییات بیشتر در مرجع [۱۸] توصیف شده است، که ما در اینجا فقط به طرح نکات مختصری از این روش بسنده می‌کنیم. توابع پایه روش LAPW شبیه توابع پایه APW در معادله (۱-۳-۴) هستند، اما با یک تفاوت در نواحی درون کرات موافین-تین:

$$\chi_i^{\text{LAPW}}(\vec{k}_i) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} & ; \quad r \in I \\ \sum_{l,m;\alpha} \left(A_{lm}^{i\alpha}(\vec{k}_i, E_1) u_l(r_\alpha, E_1) + B_{lm}^{i\alpha}(\vec{k}_i, E_1) \dot{u}_l(r_\alpha, E_1) \right) Y_l^m(\hat{r}_\alpha) & ; r \in MT \end{cases} \quad (۱-۳-۲۱)$$

یعنی در روش LAPW پایه‌های وابسته به انرژی APW در نواحی کرات موافین-تین با یک ترکیب خطی از

$$u_l(r, E) \Big|_{E_1} \text{ و مشتق اول آن نسبت به انرژی } \frac{\partial u_l(r)}{\partial E} \Big|_{E_1} \text{ ارزیابی شده در } \dot{u}_l(r, E) \text{ **انرژی ثابت** خطی}$$

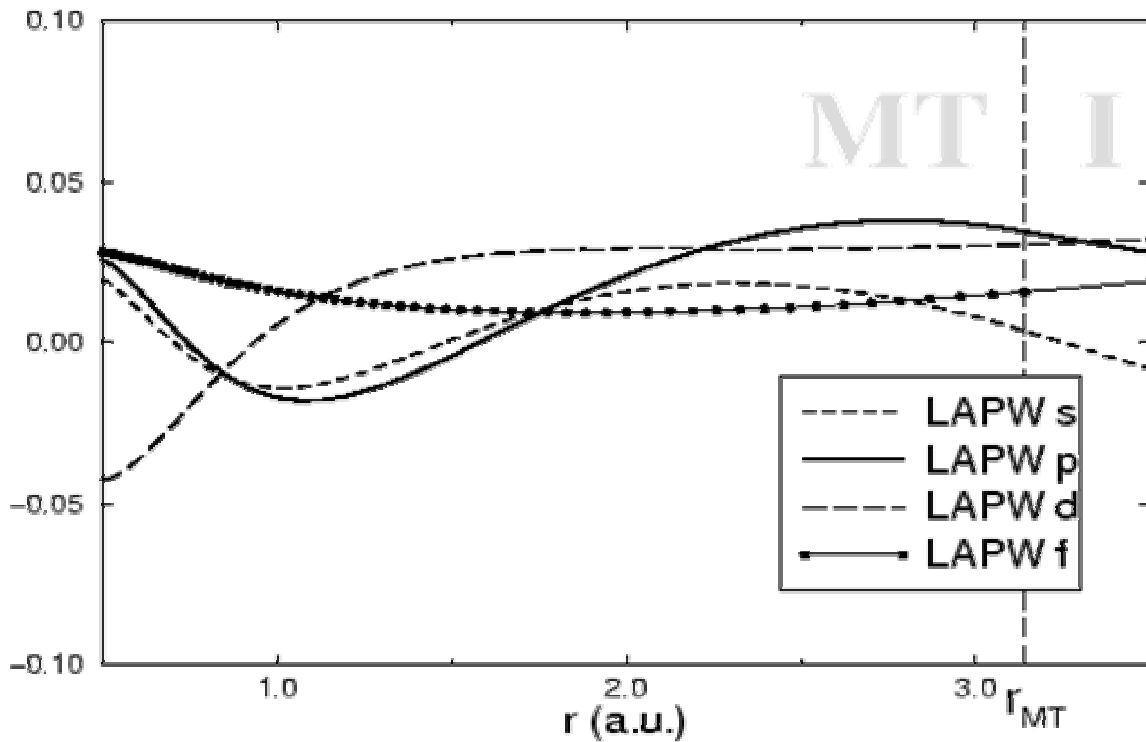
سازی E_1) جایگزین شده اند. پایه‌های بسط روش LAPW در ناحیه کرات موفین-تین بسط تیلور تابع $u_1(r, E)$ حول انرژی ثابت خطی سازی E_1 را تداعی می کنند:

$$u_1(r, E) = u_1(r, E_1) + \dot{u}_1(r, E_1)(E - E_1) \quad (۲۲-۳-۱)$$

به طوری که این پایه‌های جدید به اندازه کافی انعطاف پذیر به نظر می رسند که بتوانند تمام ویژه مقادیر حول انرژی ثابت خطی سازی E_1 را تولید کنند.

از طرفی، ضرایب بسط $A_{lm}^{i\alpha}$ و $B_{lm}^{i\alpha}$ در رابطه (۲۱-۳-۱) تا مرحله‌ای که $u_1(r, E)$ (روش APW) به صورتی که در رابطه (۲۲-۳-۱) بیان شده است بسط تیلور داده می شود ثابت نشده‌اند و وابستگی به انرژی را به طور ضمنی در بردارند. اما این ضرایب نیز وابستگی خود را به انرژی به محض اعمال شرطهای پیوستگی u_1 و مشتق آن نسبت به انرژی در مرز کرات موفین-تین از دست می دهند. از دست دادن وابستگی به انرژی متغیر E ، مقید شدن ضرایب بسط به انرژی ثابت خطی سازی E_1 و مقادیر ثابت و معین ضرایب بسط در مرز کرات موفین-تین ناشی از پیوستگی تابع موج شعاعی و مشتق آن نسبت به انرژی دو پی آمد مهم به دنبال خواهد داشت:

(الف) پیوستگی مشتق توابع موج شعاعی در مرز کرات موفین-تین موجب هموار شدن رفتار توابع موج حاصل از روش LAPW در گذار از مرز کرات موفین-تین می شود (شکل ۱-۶ را ببینید). عدم وجود شکستگی توابع موج در مرز کرات خود سبب می شود که در روش LAPW جمله سطحی داده شده در رابطه (۱-۳-۹) صفر شود.



شکل ۱-۶. انطباق مقدار بخش شعاعی پایه LAPW بر مقدار حاصل از بخش شعاعی تابع موج بسط یافته بر حسب توابع بسل کروی در مرز کره موپین-تین $\Gamma_{MT\alpha}$. توابع موج به دلیل تأمین پیوستگی مشتق آنها در مرز کرات موپین-تین رفتاری نرم بدون شکستگی در قیاس با شکل ۱-۳ دارند. این شکل از مرجع [۱۳] اخذ شده است.

(ب) بخشیدن استقلال انرژی به ضرایب $A_{lm}^{i\alpha}$ و $B_{lm}^{i\alpha}$ و مقید کردن ضرایب بسط از طریق اعمال دو شرط پیوستگی بر تابع موج شعاعی و مشتق آن امکان هر گونه انعطاف پذیری را از این ضرایب دریغ می کند. در این صورت این ضرایب توان خود را در انطباق هر چه بیشتر با شرایط فیزیکی مساله از دست می دهند. تعداد قیود بیشتر در صورتی کارسازند که توابع پایه به شرایط فیزیکی مساله هر چه نزدیکتر باشند. u_1 یک تابع فیزیکی است حال آنکه $\dot{u}_1$ ما را از شرایط فیزیکی مساله دور می کند. یعنی ما در روش LAPW بهای استقلال از انرژی را با وارد کردن تابع غیر فیزیکی $\dot{u}_1$ پرادخته ایم. مقایسه شکل‌های (۱-۳) و (۱-۶) که برای یک نمونه خاص در شرایط یکسان به ترتیب با روش‌های APW و LAPW به دست آمده‌اند نشان می دهند که چگونه در ناحیه درون کرات توابع موج متفاوت از یکدیگرند. به بیان دیگر در روش LAPW بهای استقلال از انرژی با از دست دادن شکل دقیق توابع موج درون کرات پرداخته شده است.

بنابراین برای آنکه بتوان از روش LAPW حداقل نتایجی به خوبی نتایج APW درون کرات به دست آورد باید مجموعه توابع پایه را با انتخاب تعداد بیشتری پایه افزایش دهیم تا نقص دور بودن پایه‌های روش LAPW از شرایط فیزیکی مساله را جبران کرده باشیم. به بیان دیگر اگر بخواهیم نتایج حاصل از LAPW را با نتایج APW مقایسه کنیم باید ابعاد ماتریس معادله عام را در روش LAPW بزرگتر از ابعاد ماتریس معادله عام در روش APW اختیار کنیم. این امر به همگرایی کندتر LAPW ناشی از بیشتر بودن توابع پایه می انجامد که یک مساله قدیمی شناخته شده‌ای از همان ابتدای استفاده از این روش بوده است [۱۹]. با این وجود هیچ تردیدی وجود ندارد که روش LAPW روش وابسته به انرژی APW را تا حد زیادی از نظر محاسباتی بهبود بخشیده است، چون در روش LAPW معادله عام فقط یک بار قطری می شود که در عمل اثبات شده است که در اغلب موارد همین یکبار قطری کردن برای حصول نتایج خوب کافی است.

۱-۳-۱۹ اربیتالهای موضعی

در روش LAPW اربیتالهای موضعی به منظور بررسی حالت‌های شبه مغزه معرفی شده اند [۲۰، ۱۸]. توابع پایه روش‌های APW یا LAPW در نواحی کرات از جمع روی تمام اعداد کوانتمی l و m و همچنین جمع روی تمام اتمها به دست می آیند و به بردار $\vec{k}_i$ از طریق شرط یا شرایط پیوستگی در مرز کرات مربوط می شوند:

$$\chi_i^{APW} = \chi_i^{APW}(\vec{k}_i, E) \text{ و } \chi_i^{LAPW} = \chi_i^{LAPW}(\vec{k}_i, E_1) \text{ در حالی که یک اربیتال موضعی مستقل از } \vec{k}_i \text{ و در نتیجه } \vec{G}_i \text{ است. اربیتال موضعی فقط به یک اتم تعلق دارد: جمع‌بندی روی اتمها لازم نیست. اعداد کوانتمی } l \text{ و } m \text{ یک اربیتال موضعی معین هستند: جمع‌بندی روی } l \text{ و } m \text{ لازم نیست.}$$

اربیتالهای موضعی روش LAPW شامل یک تابع موج شعاعی اضافی ارزیابی شده در یک انرژی خطی سازی جدید E_2 است:

$$\chi_i^{LO} = \begin{cases} 0 & ; r \in I \\ \left(A_{lm}^{i\alpha} u_l(r_\alpha, E_1) + B_{lm}^{i\alpha} \dot{u}_l(r_\alpha, E_1) + C_{lm}^{i\alpha} u_l(r_\alpha, E_2) \right) Y_l^m(\hat{r}_\alpha) & ; r \in MT \end{cases} \quad (23-3-1)$$

با انتخاب E_2 در ناحیه شبه مغزه مجموعه پایه LAPW+LO می تواند برای توصیف الکترونهای جایگزیده در ناحیه شبه مغزه و همچنین الکترونهایی غیر جایگزیده در ناحیه ظرفیت با همان اعداد کوانتمی l و m ولی با عدد

کوانتومی اصلی متفاوت مورد استفاده قرار گیرد. با انتخاب E_2 در ناحیه ظرفیت مجموعه پایه LAPW+LO می تواند توصیف الکترونیهای غیر جایگزیده در ناحیه ظرفیت را بهبود بخشد.

چون اربیتالهای جایگزیده خارج از کرات صفرند به آنها جایگزیده گفته می شود. سه ضریب موجود در رابطه (۳-۳-۱) با اعمال شرط بهنجارش و این قیود که مقدار و شیب اربیتال موضعی باید در مرز کرات صفر باشند تعیین می شوند. بنابراین یک اربیتال موضعی به امواج تخت در ناحیه بین کرات متصل نمی شود. با این روش که تا حدودی تعداد توابع پایه را افزایش می دهد، همه الکترونهای اعم از شبه مغزه و ظرفیت می توانند با دقت مورد بررسی قرار گیرند. حالتیهای شبه مغزه به این ترتیب بر یکدیگر متعامدند.

۱-۳-۱ روش خطی سازی جدید: APW+lo

در حالت کلی، رفتار هموار توابع موج در ناحیه بین کرات می تواند با یک مجموعه کوچک از امواج تخت توصیف شود. در نتیجه این نمایش امواج در ناحیه درون کرات است که تعداد امواج تخت افزوده شده مورد نیاز را تعیین می کند. بنابراین انتخاب نمایش مناسب توابع موج در ناحیه درون کرات می تواند تعداد امواج تخت افزوده شده را کاهش دهد.

روش LAPW انتخاب مناسب روش APW را از بنیاد تخریب می کند، زیرا در روش LAPW جوابهای دقیق u_1 پتانسیل موافق-تین با یک ترکیب خطی از u_1 و u_1^* جایگزین می شوند. در نتیجه اندازه مجموعه پایه های LAPW نسبت به APW افزایش می یابد.

آیا استقلال انرژی مجموعه پایه (و در پی آن معادله عام) بدون افزایش انرژی قطع توابع موج امکان پذیر است؟ چنین مجموعه ای از توابع پایه هم دارای امتیاز روش LAPW (استقلال انرژی) خواهد بود و هم از امتیاز دقت روش APW بهره خواهد برد.

الیزابت و همکاران ایشان پاسخ این سوال را با موفقیت دادند [۱۳]. آنها یک روش جدید برای خطی سازی کردن روش APW بدون تغییر شکل توابع افزایش ارایه کردند. توابع پایه روش APW+lo همان طور که از نام آن بر می آید به دو مجموعه توابع پایه مکمل تعلق دارند. **مجموعه پایه اصلی شامل توابع پایه اولیه APW است، با این تفاوت که این توابع پایه در انرژی خطی سازی E_1 ارزیابی می شوند نه در انرژی ثابت E .** می دانیم که این توابع پایه فقط می توانند ویژه حالتیهای دارای ویژه مقادیری نزدیک به E_1 را توصیف کنند. بنابراین با اضافه کردن اربیتالهای موضعی به شکل زیر انعطاف پذیری بیشتری به پایه ها در تغییر انرژی داده می شود:

$$\chi_i^{lo} = \begin{cases} 0 & ; r \in I \\ \left(A_{lm}^{i\alpha}(\vec{k}_i, E_1) u_1(r_\alpha, E_1) + B_{lm}^{i\alpha}(\vec{k}_i, E_1) \dot{u}_1(r_\alpha, E_1) \right) Y_1^m(\hat{r}_\alpha) & ; r \in MT \end{cases} \quad (24-3-1)$$

که در آن نماد lo به جای LO استفاده شده است تا تاکید شود که ارییتالهای موضعی lo با ارییتالهای موضعی LO که برای توصیف حالت‌های شبه مغزه مورد استفاده قرار می گیرند تفاوت دارند: در روش APW+lo هنوز امکان تعریف ارییتالهای موضعی LO وجود دارد. هر ارییتال موضعی در مرز کرات، Γ_{MT} ، صفر است:

$$\frac{B_{lm}^{i\alpha}}{A_{lm}^{i\alpha}} = - \frac{u_1(E_1, r)}{\dot{u}_1(E_1, r)} \bigg|_{r=\Gamma_{MT}} \quad (25-3-1)$$

بنابراین هیچ قیدی روی مشتق توابع پایه وجود ندارد و به همین دلیل باید جمله سطحی در انرژی جنبشی در نظر گرفته شود.

ارییتالهای موضعی در انرژی خطی سازی مشابهی با انرژی خطی سازی توابع پایه اصلی، E_1 ، ارزیابی می شوند، که به این ترتیب تعداد پارامترهای انرژی به یک پارامتر E_1 با ازای هر عدد کوانتومی l محدود می شود. وانگهی، نتایج یک روش خطی سازی نباید به انتخاب دقیق انرژیهای خطی سازی (در صورتی که معقول انتخاب شده باشند) بستگی داشته باشد.

اکنون می توان مجموعه پایه APW+lo را به صورت زیر تعریف کرد:

$$\chi_i = \begin{cases} \chi_i^{APW} & ; i \leq N_{APW} \\ \chi_i^{lo} & ; i > N_{APW} \end{cases} \quad (26-3-1)$$

که در آن N_{APW} یک عدد صحیح است. در نگاه اول، چون روشهای LAPW و APW+lo شامل توابع شعاعی مشابهی هستند، ممکن است این دو روش معادل به نظر برسند اگر هر دو شامل u_1 و $\dot{u}_1$ تا یک عدد کوانتومی l باشند. اما این طور نیست. در روش LAPW توابع موج در درون کرات بر حسب $u_1 Y_1^m$ بسط داده می شوند و به این بسط ترکیب خطی $(u_1 + b \dot{u}_1) Y_1^m$ اضافه می شود. در روش LAPW وضعیت متفاوت است. در روش

LAPW توابع موج در درون کرات بر حسب $(au_1 + bu_1)Y_1^m$ بسط داده می شوند که در آن ضرایب a و b با اعمال شرایط پیوستگی بر تابع موج شعاعی و مشتق آن تعیین (ثابت) می شوند. بنابراین یک تابع موج که به خوبی با ارییتال اتمی $u_1Y_1^m$ توصیف می شود نمی تواند با یک ارییتال منفرد $(au_1 + bu_1)Y_1^m$ توصیف شود مگر آنکه یکی از ضرایب آن یعنی a یا b صفر باشند.

۱-۳-۱۱ حالت‌های شبه مغزه در روش APW+lo

حالت‌های توصیف شده شبه مغزه در زیر بخش ۱-۳-۹ را می توان در روش APW+lo نیز با اضافه کردن یک مجموعه دیگر (مجموعه دوم) از ارییتال‌های موضعی مورد ارزیابی قرار داد. این مجموعه دوم ارییتال‌های موضعی را با LO نمایش می دهیم تا با مجموعه اول ارییتال‌های موضعی lo اشتباه نشود. در این صورت برای رفع هر گونه ابهامی بهتر است این روش را روش APW+lo+LO نامید. پایه های LO در روش APW+lo به صورت زیر تعریف شده اند:

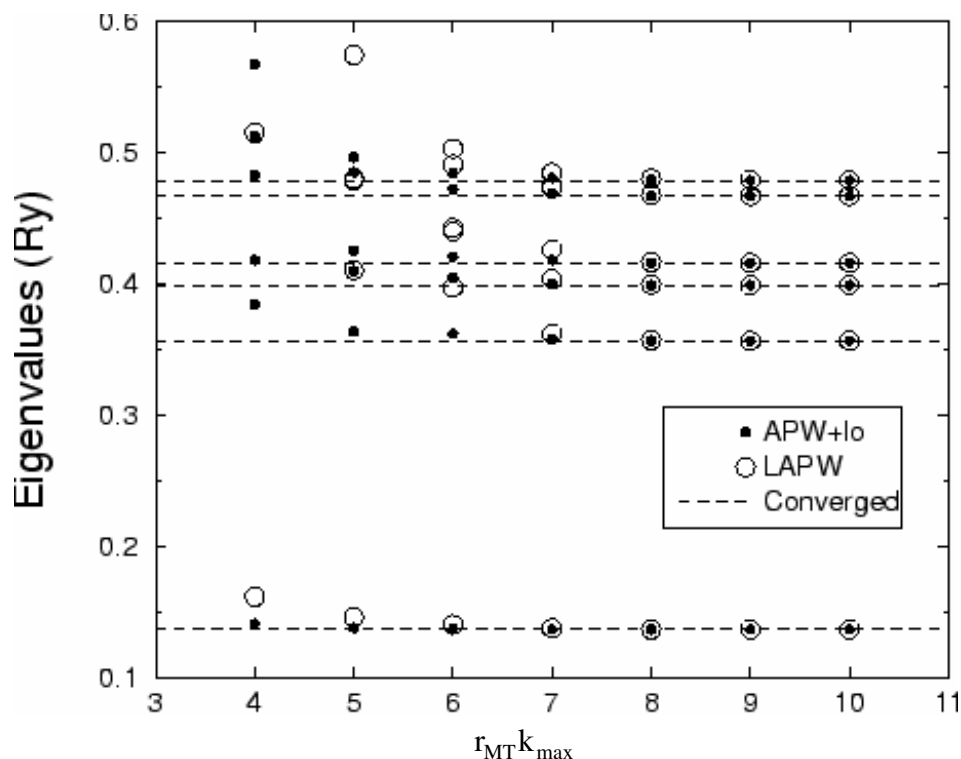
$$\chi_i^{LO} = \begin{cases} 0 & ; r \in I \\ (A_{lm}^{i\alpha} u_1(r_\alpha, E_1) + C_{lm}^{i\alpha} u_1(r_\alpha, E_2)) Y_1^m(\hat{r}_\alpha) & ; r \in MT \end{cases} \quad (27-3-1)$$

ارییتال‌های موضعی معرفی شده در رابطه (۲۷-۳-۱) شامل یک تابع موج شعاعی دوم با انرژی خطی سازی E_2 است که می تواند در ناحیه شبه مغزه اختیار شود. مانند تمام توابع پایه دیگر در روش APW+lo ارییتال‌های موضعی LO در مرز کرات بدون هیچ قیدی بر مشتق مرتبه اول صفر می شوند.

ارییتال‌های موضعی (۲۴-۳-۱) و (۲۷-۳-۱) دو وظیفه متفاوت را انجام می دهند تا روش APW جدید (روشی که در آن به جای E متغیر از E_1 ثابت استفاده شده است) را بهبود بخشند. با رابطه (۲۴-۳-۱) توصیف الکترون‌های ظرفیت در یک بازه گسترده تر انرژی بهبود می یابد، در حالی که با رابطه (۲۷-۳-۱) توصیف الکترون‌ها در ناحیه شبه مغزه بهبود می یابد. این بدین معنی است که شاید به جای لفظ روش جدید APW+lo لفظ $lo+(APW)$ مناسبتر به نظر برسد. اما این طور نیست، زیرا با استفاده از فقط پایه‌های APW در انرژی‌های متغیر نمی‌توان نتایج خوبی به دست آورد، بلکه پایه های lo برای بهبود نتایج ضرورتا باید اضافه شوند. به همین دلیل پایه های lo و روش جدید APW باهم روش جدید APW+lo نامیده می شوند.

۱-۳-۱۲ مجموعه پایه کوچکتر

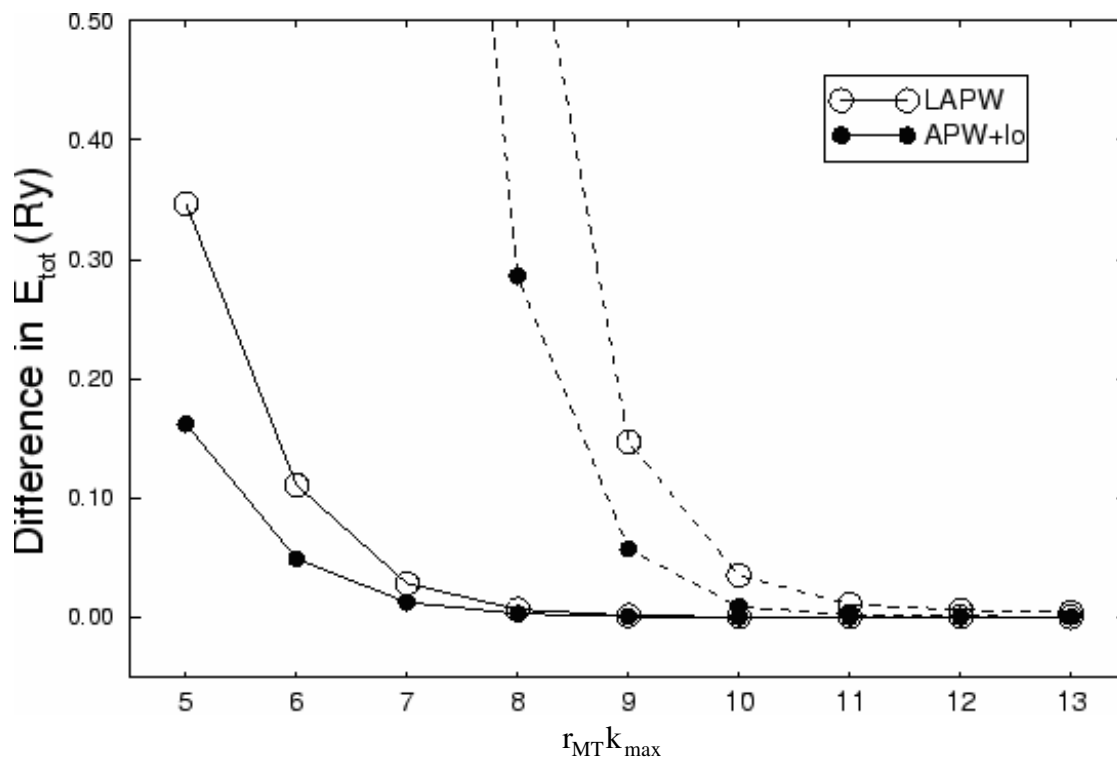
انرژیهای کل خودسازگار با اعمال پتانسیل کامل حاصل از دو مجموعه توابع پایه APW+lo و LAPW با هم مقایسه شده اند [۱۳]. نتایج نشان می دهند که روش APW+lo با یک مجموعه کوچکتر توابع پایه نسبت به روش LAPW قادر به تعیین انرژی کل با دقت 1 mRy است. پایه های APW با اربیتالهای موضعی وابسته به اعداد کوانتومی به طور فیزیکی مهم 1 کامل می شوند. ویژه مقادیر حاصل از روشهای LAPW و APW+lo برای یک نمونه با هم و با نتایج دقیق مقایسه شده اند.



شکل ۱-۳-۱۲. مقایسه ویژه مقادیر مس حاصل از روش APW+lo (دایرههای توپر) و LAPW (دایرههای توخالی) با نتایج دقیق حاصل از APW (خط چین) بر حسب $r_{MT} k_{max}$ که معرف تعداد امواج تخت برای بسط توابع موج است. این شکل از مرجع [۱۲] اخذ شده است.

شکل ۱-۳-۱۲ نشان می دهد که ویژه مقادیر حاصل از هر دو روش APW+lo و LAPW به سمت یک مقدار همگرا می شوند. این امر ثابت می کند که شکستگی امواج در مرز کرات موافق-تین در روش APW+lo مساله را تحت الشعاع قرار نمی دهد. نتایج فوق برای دستگاههای پکیده، یعنی دستگاههایی که ناحیه بین کرات آنها کوچک است به دست آمده اند. لذا نتایج به مراتب بهتری را می توان برای دستگاههای ناپکیده (باز) که در آنها ناحیه بین کرات بخش قابل توجه تری از یاخته بسیط را به خود اختصاص داده است انتظار داشت.

خطوط تو پر در شکل ۸-۱ تفاوت انرژیهای کل حاصل از دو روش APW+lo و LAPW نسبت به انرژی حالت مرجع $r_{MT}k_{max} = 13$ را به ازای $r_{MT}k_{max}$ های متفاوت نشان می دهند. خطوط خط چین صد برابر انرژیهای محاسبه شده (نسبت به حالت مرجع $r_{MT}k_{max} = 13$) را برای وضوح بیشتر نشان می دهند. نتایج نشان می دهند که روش APW+lo به انرژی قطع کمتری در قیاس با روش LAPW برای حصول یک همگرایی مطلوب در انرژی کل نیازمند است. این بدین معنی است که ابعاد ماتریس معادله عام در روش APW+lo کوچکتر است.



شکل ۸-۱. خطوط تو پر تفاوت انرژیهای کل حاصل از دو روش APW+lo و LAPW نسبت به انرژی حالت مرجع $r_{MT}k_{max} = 13$ را به ازای $r_{MT}k_{max}$ های متفاوت برای ترکیب CuO_2 نشان می دهند. خطوط خط چین صد برابر انرژیهای محاسبه شده (نسبت به حالت مرجع $r_{MT}k_{max} = 13$) را برای وضوح بیشتر نشان می دهند. این شکل از مرجع [۲۱] اخذ شده است.

۱۳-۳-۱ روش ترکیبی LAPW و APW+lo

محاسبات APW+lo از اربیتالهای موضعی مکمل برای اعداد کوانتومی مهم l (s, p, d, f) استفاده می کند. روشهای APW+lo و LAPW در اغلب حالات به سمت یک مقدار میل می کنند. اما همیشه این طور نیست، مثلاً در مورد ترکیب Cu_2O اختلاف انرژی کل این دو روش حدود 4 mRy گزارش شده است [۲۱]. در چنین

حالاتی نشان داده شده است که افزایش اعداد کوانتومی اریتهالهای موضعی در روش APW+lo سبب می شود که اختلاف انرژی این دو روش تا حد یک توافق خوب کاهش یابد. عدد کوانتومی l به ازای هر اتم $2l+1$ پایه به پایه های قبلی اضافه می کند. بنابراین اهای بزرگتر تعداد پایه ها را بیشتر افزایش می دهند. فلذا امتیاز روش APW+lo با اضافه کردن اهای بیشتر خدشه دار می شود.

بنابراین برای بعضی از ترکیبات پکیده شامل تعداد زیادی اتم در یاخته بسیط بهتر است از ترکیب روشهای LAPW و APW+lo استفاده شود. در چنین دستگاه های پکیده ای حتی درون کرات موفین-تین انحراف از پاسخهای اتم منزوی به علت تاثیر شدید توابع موج اتمهای همسایه بر یکدیگر مهمتر می شود و بنابراین روش LAPW موثرتر به نظر می رسد.

فصل دوم

برهمکنشهای فوق ریز

۲-۱ تاریخچه

ردلف لودویگ موسبار در ۱۹۵۸ امکان تشدید گسیل و جذب پرتو گاما از هسته ها را کشف کرد. در آن زمان تشدید گسیل و جذب پرتوهای گاما از هسته ها غیر ممکن می نمود. زیرا پژوهشگران بر این باور بودند که به دلیل قانون بقا اندازه حرکت، گسیل و جذب هسته ها با اتلاف بخش از انرژی پرتوی گاما به دلیل پس زنی هسته ها همراه خواهد بود. بنابراین امکان جذب مجدد این پرتوی گسیلی تضعیف شده توسط یک هسته دیگر و گسیل مجدد آن از این هسته از بین می رود. این به معنی از بین رفتن امکان تشدید پرتوی گاما است. اندازه حرکت و انرژی پس زنی هسته از روابط زیر به دست می آیند [۲۲-۲۳]:

$$\vec{P} = \hbar \vec{k} \quad (۱-۱-۲)$$

$$E_r = \frac{p^2}{2M} = \frac{(E_e - E_g)^2}{2Mc^2} \quad (۲-۱-۲)$$

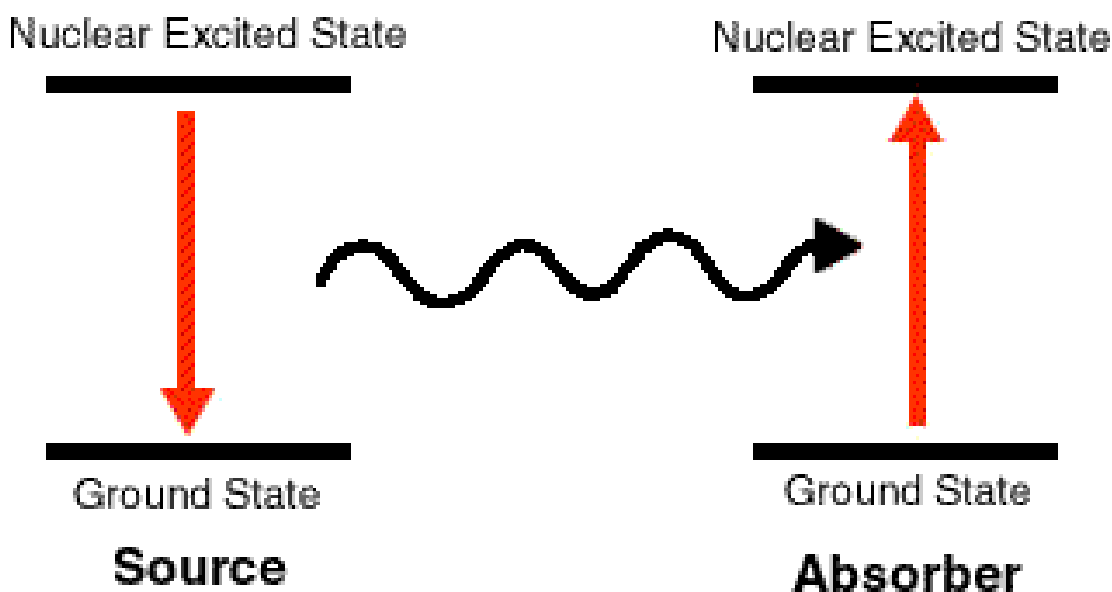
که در آنها، $\hbar$ ثابت پلانک، $\vec{P}$ و $\vec{k}$ اندازه حرکت خطی و بردار موج متناظر پس زنی هسته، E_r انرژی پس زنی هسته، M جرم هسته، c سرعت نور، E_g انرژی تراز زمینه هسته، و E_e انرژی تراز برانگیخته هسته اند. از یک سو انرژی فوتون گسیل شده از یک هسته به اندازه E_r از انرژی گذار بین حالت زمینه و برانگیخته کمتر است. از سوی دیگر این فوتون گسیل شده برای آنکه بتواند یک هسته دیگر را برانگیخته کند باید بتواند ابتدا پس زنی آن را تامین و سپس به اندازه تفاضل حالتهای زمینه و برانگیخته به هسته جذب کننده انرژی بدهد. برای یک پرتوی گاما با انرژی 10 keV انرژی پس زنی E_r از مرتبه meV است. این انرژی پس زنی خیلی کوچک به نظر می رسد، اما همین انرژی کوچک چندین مرتبه از پهنای انرژی تشدید ذاتی W بیشتر است:

$$W = \hbar\tau \quad (3-1-2)$$

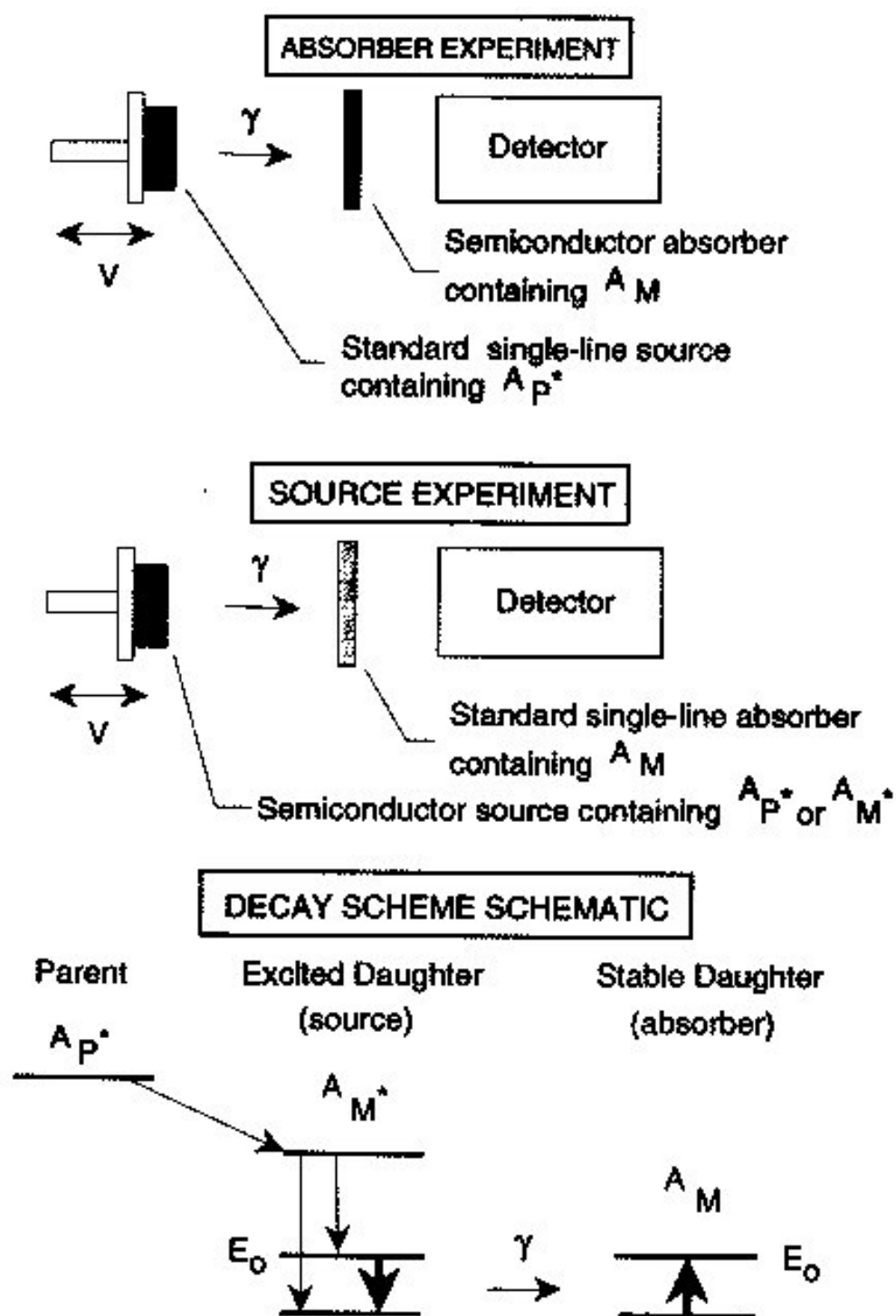
که در آن τ طول عمر حالت برانگیخته است. بنابراین می توان گفت علت آنکه چرا پس از اتلاف انرژی ناشی از پس زنی هسته امکان جذب مجدد از بین می رود این است که ترازهای هسته ای بسیار به هم نزدیکند یا به عبارتی دیگر خطوط جذب هسته ای فوق ریزند.

با این وجود موسبار در ۱۹۵۸ نشان داد که اگر اتمهای جذب کننده و گسیل کننده به عنوان ناخالصی وارد یک شبکه بلوری شوند، آنگاه اثر پس زنی هسته ها ناچیز خواهد شد. علت ناچیز شدن اثر پس زنی هسته ها آن است که اتمهای ناخالصی پس از میهمان شدن در بلور میزبان آنچنان محکم در نقاطی از شبکه بلور میزبان می نشینند که گویی اتمهای میزبان اتمهای ناخالصی را به عنوان میهمانانی دایمی در شبکه خود پذیرفته اند. بنابراین پس زنی یک هسته پس از گسیل پرتوی گاما به تمام بلور منتقل می شود (جرم M هسته در رابطه (۲-۱-۲) با جرم بلور جایگزین می شود) و بدین ترتیب اتلاف انرژی پرتوی گسیلی گاما ناچیز می شود ($E_r \ll W$). بنابراین اکنون امکان جذب این پرتوی گسیلی گاما توسط هسته یک اتم ناخالصی دیگر (دقیقا از همان نوع و در همان بلور) مهیا می شود. عمل جذب هسته اتم ناخالصی جدید را تحریک کرده و هسته تحریک شده با گسیل یک پرتو گامای دیگر خود را به حالت پایه می رساند. این عمل به طور زنجیره ای در بلور تکرار می شود. بنابراین بلور را می توان به عنوان یک تشدیدگر پرتوی گاما دانست. در واقع این کشف بزرگ موسبار بود که بلور جامد را به عنوان محیطی مناسب برای گرفتن انرژی پس زنی هسته ها به خود و در نتیجه تشدید پرتوی گاما معرفی کرد. موسبار خود در مونیخ به دنیا آمد و در سن ۲۹ سالگی در یکی از موسسه های مونیخ از رساله دکتری خود دفاع کرد. او در سال ۱۹۶۰ به موسسه صنعتی کالیفرنیا رفت. در سال ۱۹۶۱ به دلیل همین کشف به وی جایزه نوبل اعطا شد.

اثر موسبار بیان می کند که اگر اتمهابه طور محکم در ساختارهای بلوری نگاه داشته شده باشند تابشهای گامای گسیل شده هسته های آنها آنقدر نزدیکند که بتوان آنها را ناشی از هسته هایی بدون پس زنی دانست. این اثر ایجاب می کند که فوتون گسیل شده دقیقا آن بسامدی را داشته باشد که متناظر با انرژی گذار بین ترازهای هسته ای حالت زمینه و حالت برانگیخته باشد. در این صورت این فوتون قابل جذب توسط هسته ای دیگر از همان نوع و در همان بلور خواهد بود (شکلهای ۱-۲ و ۲-۲). ترازهای هسته ای فوق ریزند بنابراین کوچکترین تغییر در انرژی موجب تخریب تشدید خواهد شد. از سوی دیگر این حساسیت خیلی زیاد نسبت به تغییر انرژی سبب می شود که بتوان آزمایشی را برای تعیین ترازهای فوق ریز هسته ها ترتیب داد.



شکل ۱-۲. شکل صوری گسیل یک پرتو گاما از یک هسته و جذب آن توسط هسته دیگر. بسامد فوتون گسیل شده باید دقیقا با تفاضل انرژی یک حالت برانگیخته از حالت زمینه هسته جذب کننده سازگار باشد. به همین دلیل باید هسته جذب کننده از نوع هسته گسیل کننده باشد. فاصله ترازهای هسته ای خیلی نزدیک به هم (فوق ریز) می باشند. بنابراین این دو هسته یکسان باید در یک جامد بلوری واقع باشند تا اثر پس زنی هردو ناچیز و مساوی هم باشد.



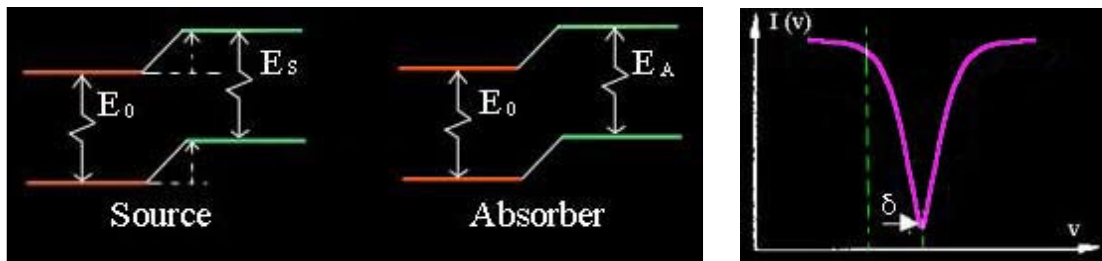
شکل ۲-۲. شکل صوری طیف نمایی موسبار.

تغییرات کوچک انرژی، میدانهای مغناطیسی در هسته، و تقارن گروه نقطه ای نقاط شبکه، سبب جابه جایی یا شکافتگی خطوط جذب می شوند. کلیه تغییراتی از انواع فوق (یا انواع دیگر) در محیط هسته که منجر به یک تغییر مشاهده پذیر هسته ای شوند برهمکنشهای فوق ریز هسته ای نامیده می شوند.

۲-۲ انواع برهمکنشهای فوق ریز

(الف) جابه جایی ایزومری هسته ای یا برهمکنش تک قطبی الکتریکی:

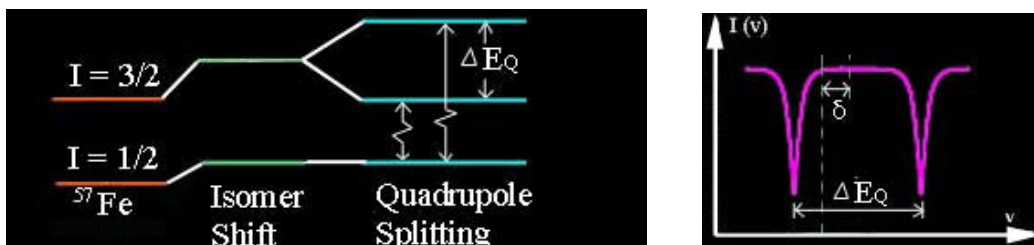
جابه جایی ایزومری از برهمکنش کولمبی ممان تک قطبی هسته و چگالی بار الکترونی در مکان هسته سرچشمه می گیرد. این جابه جایی (نه شکافتگی) کوچک است. جابه جایی ایزومری ترازهای هسته ای از این امر نشأت می گیرد که انرژی یک هسته با ابعاد متناهی به چگالی الکترونی در مکان هسته بستگی دارد. بنابراین جابه جایی ایزومری به ماده ای که هسته در آن مورد مطالعه قرار می گیرد نیز بستگی دارد. بعلاوه اندازه جابه جایی ایزومری تراز زمینه با اندازه جابه جایی ایزومری یک تراز برانگیخته تفاوت دارد. بنابراین حالتی گسیل کننده پرتوهای گاما در حالت کلی می تواند با حالتی جذب کننده پرتوهای گاما تفاوت داشته باشد.



شکل ۲-۳. شکل سمت چپ جابه جایی ایزومری هسته گسیل کننده $(E_S - E_0)$ و جابه جایی ایزومری هسته جذب کننده $(E_A - E_0)$ را نشان می دهد. شکل سمت راست طیف حاصل از این جابه جایی را نشان می دهد.

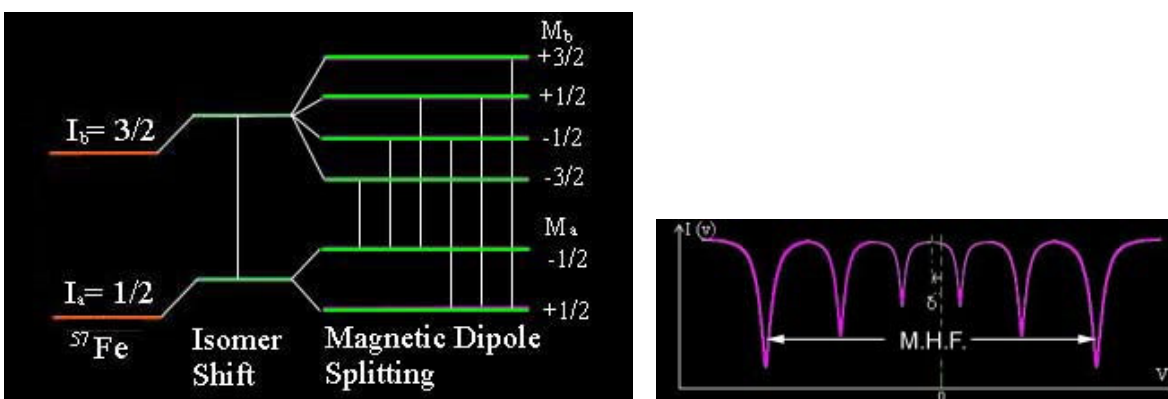
(ب) شکافتگی چهار قطبی هسته ای یا برهمکنش چهار قطبی الکتریکی:

شکافتگی چهار قطبی از برهمکنش گرادیان میدان الکتریکی (EFG) در مکان هسته و ممان چهار قطبی الکتریکی، eQ ، هسته نتیجه می شود. به طور دقیقتر، مولفه اصلی تانسور قطری شده گرادیان میدان الکتریکی، V_{zz} ، در مکان هسته ترازهای هسته ای را به زیر ترازهای هسته ای در اثر برهمکنش با ممان چهار قطبی الکتریکی هسته شکافته می کند.



شکل ۲-۴. شکل سمت چپ شکافتگی حالت $I=3/2$ (ΔE_Q) هسته آهن را در اثر برهمکنش چهارقطبی الکتریکی با گرادیان میدان الکتریکی نشان می دهد. شکل سمت راست طیف حاصل از این جا به جایی را نشان می دهد. (I ویژه مقدار اندازه حرکت زاویه ای کل هسته ای است)

(ج) **اثر هسته ای زیمن** یا برهمکنش دو قطبی مغناطیسی یا برهمکنش فوق ریز مغناطیسی: ممان دو قطبی مغناطیسی با میدان مغناطیسی اعمال شده B برهمکنش می کند و سبب شکافتگی ترازهای هسته ای می شود.



شکل ۲-۵. شکل سمت چپ شکافتگی حالت های $I=3/2$ و $I=1/2$ هسته آهن را در اثر برهمکنش ممان دو قطبی مغناطیسی با یک میدان مغناطیسی نشان می دهد. شکل سمت راست طیف حاصل از این جا به جایی را نشان می دهد.

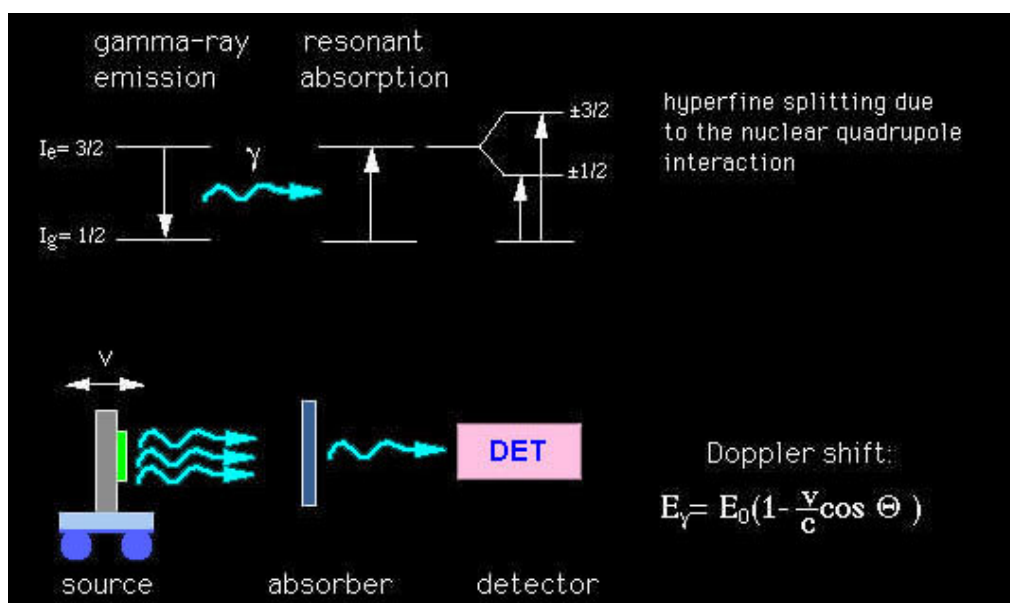
(د) **اثرات نسبیتی** یا برهمکنشهای نسبیتی: برهمکنشهای نسبیتی نیز می توانند سبب شکافتگیهای فوق ریز هسته ها شوند. برهمکنشهای نسبیتی با تغییر دما، فشار، و میدانهای گرانشی تغییر می کنند.

۲-۳ طیف نمایی موسبار

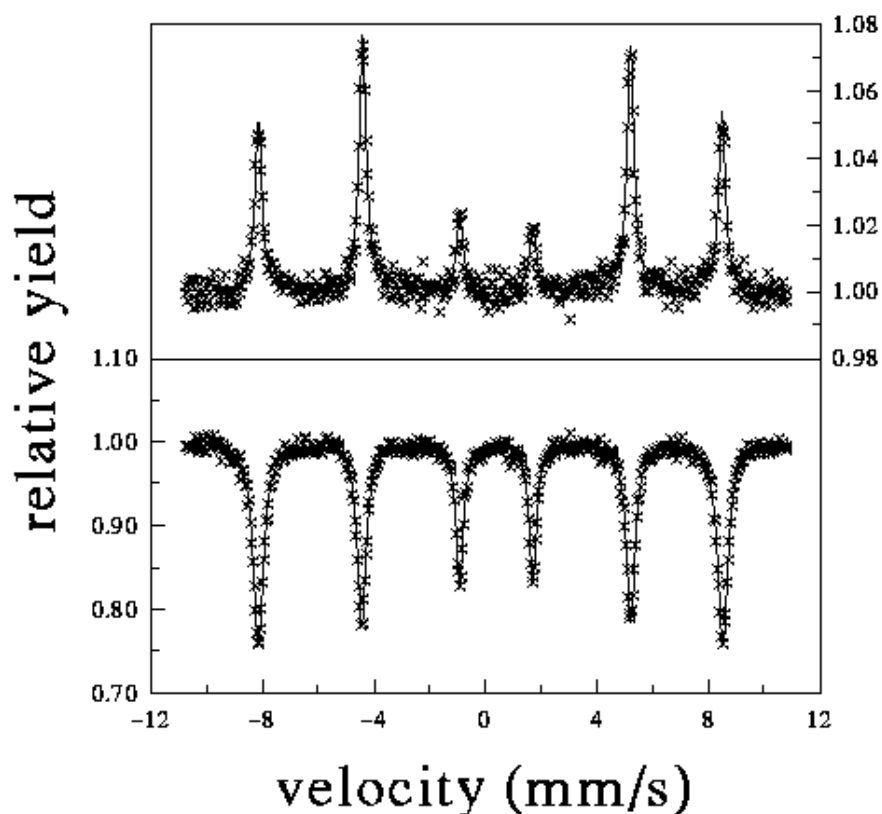
انواع برهمکنشهای فوق ریز برشمرده شده در بخش ۲-۲ را می توان به طور تجربی با آزمایش طیف نمایی موسبار (MS) مورد ارزیابی قرار داد. در آزمایش موسبار انرژی هسته های گسیل کننده (چشمه) را به وسیله اثر دوپلر نسبت به هسته های جذب کننده (هدف) تغییر می دهند. اگر چشمه به سمت هدف با سرعت نسبی v حرکت کند، جابه جایی انرژی با رابطه زیر داده می شود (شکل ۲-۶):

$$\Delta E = (E_e - E_g) \frac{v}{c} \quad (2-3-1)$$

سرعتهایی از مرتبه mm/sec یا cm/sec برای پوشش برهمکنشهای فوق ریز کافی است. طیف نمایی موسبار عبارت است از رسم تعداد پرتوهای گامای جذب شده (تعداد قله های شکل بالا یا دره های شکل پایین ۲-۷) بر حسب سرعت بین چشمه و جذب کننده.



شکل ۲-۶. نمایش حرکت چشمه نسبت به جذب کننده با سرعت $v \cos \Theta$ در آزمایش موسبار.



شکل ۲-۷. تعداد گاماهای جذب شده بر حسب سرعت نسبی بین گسیل کننده و جذب کننده.

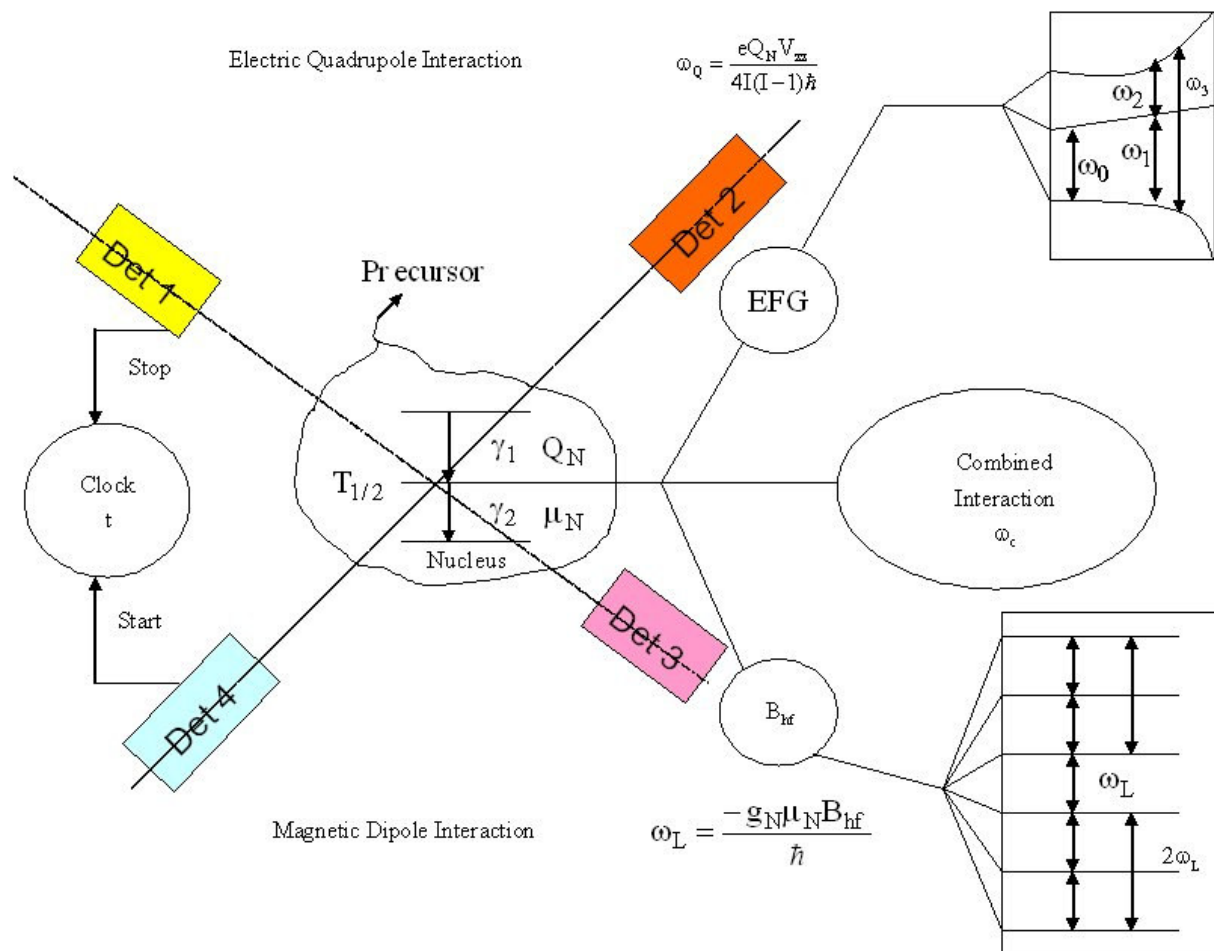
PAC ۴-۲

همبستگی زاویه ای مختل شده (PAC) یک روش طیف نمایی فوق ریز است. صنعت طیف نمایی PAC نسبت به موسبار پیچیده تر است. در یک آزمایش نوعی PAC، یک هسته برانگیخته به حالت زمینه خود با تابش دو پرتوی گاما با یک طرح همبستگی زاویه ای مشخص واپاشی می کند. اگر هسته ها در یک ماده چگال (بلور جامد) موجود و یا به عنوان ناخالصی وارد شده باشند، میدانهای الکتریکی و مغناطیسی ماده چگال احاطه کننده هسته ها (چگالی الکترونی درون بلور نزدیک هسته ها) می توانند با هسته ها برهمکنش کنند و موجب اختلال در طرح همبستگی زاویه ای مشخصه شوند. وابستگی اختلال طرح همبستگی زاویه ای مشخصه به زمان بین دو تابش پرتوی گاما از هسته برانگیخته اطلاعات بارزشی را در مورد محیط چگال اطراف هسته به دست می دهد.

طیف نمایی PAC عبارت است از آشکارسازی دو پرتو گامای گسیل شده در فواصل زاویه ای مختلف آشکارسازها و تعیین اختلاف زمانی بین گسیل آنها.

به طور نوعی، چهار آشکارساز سوسوزن در فواصل زاویه ای ۹۰ درجه طوری در یک صفحه قرار می گیرند که

چشمه گسیل کننده زوج پرتوهای گاما را در وسط خود مطابق شکل ۲-۸ در بر داشته باشند. طول عمر پرتوهای گامای گسیل شده از مرتبه ns یا μs است بین ممان چهارقطبی الکتریکی هسته Q_N و گرادیان میدان الکتریکی (EFG) یک برهمکنش وجود دارد که موجب شکافتگی ترازهای هسته ای می شود. هر شکافتگی متناظر با یک بسامد برهمکنشی چهارقطبی است، $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$ ، که آنها را با $\omega_Q = f(I)eQ_N V_{zz} / \hbar$ نمایش می دهند. که در آن V_{zz} بزرگترین مولفه تانسور EFG و $f(I)$ یک تابع معلوم از ویژه مقدار اندازه حرکت زاویه ای کل هسته اند. از طرف دیگر بین ممان مغناطیسی هسته ای μ_N و میدان فوق ریز مغناطیسی B_{hf} هم می تواند یک برهمکنش وجود داشته باشد. این برهمکنش در مواد مغناطیسی همواره وجود دارد و سبب شکافتگی فوق ریز ترازهای هسته ای می شود. هر شکافتگی در اینجا متناظر با یک بسامد لارمور $\omega_L = g_N \mu_N B_{hf} / \hbar$ است، که در آن μ_N ممان دوقطبی و g_N ضریب g -هسته اند. اگر ماده مغناطیسی باشد و تقارن گروه های نقطه ای نقاطی از شبکه که هسته های رادیواکتیو در آنجا حضور دارند کمتر از تقارن مکعبی باشد، آنگاه هر دوی این برهمکنشها به طور همزمان روی می دهند. بنابراین در این موارد با یک برهمکنش ترکیبی مواجه خواهیم بود. این نوع برهمکنش به صورت یک برهمکنش ترکیبی با یک بسامد ترکیبی ω_c روی می دهند. این بسامد ترکیبی (نه لزوماً خطی) به صورت $\omega_c = \alpha \omega_L + \beta \omega_Q$ متناظر با یک شکافتگی ترکیبی ناشی از برهمکنش گرادیان میدان الکتریکی با ممان چهارقطبی الکتریکی هسته و همچنین برهمکنش میدان مغناطیسی فوق ریز با ممان دوقطبی مغناطیسی هسته است. ضرایب ترکیب α و β اعداد ثابتی نبوده و از یک ماده به ماده دیگر تغییر می کنند. در این گونه موارد تعیین اثر و سهم این دو نوع برهمکنش فوق ریز اما متفاوت در شکافتگی ترازهای هسته ای به طور تجربی امکان پذیر نیست و مستلزم محاسبات عددی است.



شکل ۲-۸. دیاگرام روش طیف نمایی همبستگی زاویه ای مختل شده (PAC) با یک آرایه متشکل از چهار آشکار ساز سوسوزن. شکل مرکزی: ماده تابش کننده پرتوهای گاما با طول عمری از مرتبه ns یا μs . شکل بالا سمت راست: ممان چهارقطبی Q_N در حال برهمکنش با گرادیان میدان الکتریکی (EFG) و نتیجه این برهمکنش یعنی بسامد برهمکنشی چهارقطبی ω_Q . V_{zz} بزرگترین مولفه تانسور EFG است. شکل پایین سمت راست: ممان هسته ای μ_N در حال برهمکنش با میدان فوق ریز مغناطیسی B_{hf} موجود در ترکیبات مغناطیسی و نتیجه این برهمکنش یعنی بسامد لارمور ω_L . در اغلب حالات هر دوی این برهمکنشها به طور همزمان به صورت یک برهمکنش ترکیبی با یک فرکانس ترکیبی ω_c روی می دهند که فقط به صورت عددی می توان آنها را ازهم جدا و به تفکیک راجع به اثر آنها بحث کرد.

۲-۵ ممانهای الکترومغناطیسی هسته

شکافتگیهای فوق ریز ترازهای هسته ای از برهمکنشهای ممانهای هسته ای با یک خاصیت حالت جامدی روی می دهند. بین هریک از شکافتگیهای فوق ریز، ممانهای هسته ای و خواص حالت جامدی روابطی وجود دارند که پلهای ارتباطی فیزیک ماده چگال و فیزیک هسته ای به شمار می روند. موضوع کلی و اصلی این فصل توصیف کمی این پلهای ارتباطی است. در بخشهای گذشته این پلهای ارتباطی به طور کیفی توصیف شدند و همچنین دو روش آزمایشگاهی موسبار و PAC برای اندازه گیری شکافتگیهای فوق ریز ارائه شدند. در عمل خواصی که به ماده چگال مربوط می شوند مانند گرادیان میدان الکتریکی به طور مستقیم قابل اندازه گیری نیستند، اما خواص هسته ای (ممانهای الکترومغناطیسی هسته) قابل اندازه گیری هستند. در جمع بندی می توان گفت که هر پل ارتباطی فیزیک ماده چگال با فیزیک هسته ای از سه قسمت تشکیل شده است: (الف) شکافتگیهای فوق ریز هسته ای، (ب) خواص هسته ای (ممانهای الکترومغناطیسی هسته ها) و (ج) خواص ماده چگال، که در آنها برهمکنش بین قسمتهای (ب) و (ج) سبب شکافتگیهای فوق ریز در ترازهای هسته ای می شوند. قسمتهای (الف) و (ب) به طور تجربی قابل اندازه گیری اند، اما قسمت (ج) به صورت عددی با نظریه تابعی چگالی قابل بررسی است. خط و مشی اصلی این رساله محاسبه یکی از خواص ماده چگال (به طور خاص گرادیان میدان الکتریکی) و مقایسه آن با مقادیر تجربی است. این مقایسه فقط در صورت کمی کردن روابط بین قسمتهای (الف)، (ب) و (ج) امکان پذیر است. در این بخش ممانهای الکترومغناطیسی هسته (قسمت (ب) از پل ارتباطی) تعریف می شوند و در بخش ۲-۶ به کمی کردن رابطه بین برهمکنش ممان چهار قطبی الکتریکی هسته با گرادیان میدان الکتریکی در مکان هسته پرداخته خواهد شد. این نوع برهمکنش مورد علاقه کلید اصلی ورود به فصلهای بعدی خواهد بود.

چون نیروی الکترومغناطیسی خیلی ضعیفتر از نیروی قوی هسته ای است، ما می توانیم از برهمکنشهای الکترومغناطیسی با هسته برای شناسایی (تجربی) ساختار هسته بدون آنکه نیروهای قوی هسته ای به طور جدی تحت تاثیر قرار گیرند استفاده کنیم. اغلب دو ممان الکترومغناطیسی اندازه گیری می شوند، که نشان می دهند چگونه مغناطش (جریان) و بار در هسته توزیع شده اند. ممانی که به توزیع مغناطیسی در هسته مربوط می شود ممان دو قطبی یا مغناطیسی M_2 نام دارد. ممانی که به توزیع بار در هسته مربوط می شود ممان چهار قطبی Q نام دارد.

۲-۵-۱ ممان دو قطبی مغناطیسی هسته

ممان مغناطیسی مداری و ممان مغناطیسی ذاتی متناظر وابسته به اسپین S برای یک الکترون با بار $-e$ ، جرم m ، و اندازه حرکت زاویه ای L با روابط زیر داده می شوند:

$$\mu_L = -\frac{e}{2m}L \quad (۱-۵-۲)$$

$$\mu_g = -g\frac{e}{2m}S \quad (۲-۵-۲)$$

بنابراین برای یک الکترون با اسپین $1/2$ می توان رابطه (۲-۵-۲) را به صورت زیر خلاصه کرد:

$$\mu_s = -\frac{1}{2}g\mu_B \quad (۳-۵-۲)$$

که در آن $g=2.00000$ و $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.247 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. روابط مشابهی را می توان برای پروتون و نوترون نیز نوشت:

$$\mu_P = -g_P \frac{e}{2m_P}S_P = \frac{1}{2}g_P\mu_n \quad (۴-۵-۲)$$

$$\mu_N = -g_N \frac{e}{2m_P}S_N = \frac{1}{2}g_N\mu_n \quad (۵-۵-۲)$$

که در آنها μ_n مگنتون هسته است، که مشابه با مگنتون بر تعریف می شود، با این تفاوت که به جای جرم الکترون از جرم پرتون استفاده شده است: در رابطه (۵-۵-۲) فرض شده است که جرم نوترون تقریباً با جرم پرتون مساوی باشد: $m_N \approx m_P$. ضرایب g برای پرتون و نوترون به طور تجربی اندازه گیری شده که با ضریب g الکترون متفاوت و به ترتیب برابر اند با: $g_P = +5.5856$ و $g_N = -3.8262$. ضریب g -الکترون از معادله نسبیتی دیراک برابر 2 به دست آمده است که با مقدار تجربی آن ($g=2.00000$) نیز سازگار و گویای بنیادی بودن ذره الکترون است. ضرایب g پرتون و نوترون گویای ساختار داشتن این دو ذره است. عملگر ممان مغناطیسی کل را می توان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\mu_J = -g_J \frac{e}{2m_p} J = g_J \mu_n J \quad (۶-۵-۲)$$

با به کار بردن رابطه فوق توقع داریم که ممان مغناطیسی حالت‌های زوج-زوج هسته‌ها به دلیل قانون بقا پاریته صفر باشند: $J^\pi = 0^+$. برای حالت‌های زوج-فرد هسته‌ها می‌توان ممان مغناطیسی کل را با به کار بردن مدل لایه‌ای برای هسته‌ها محاسبه کرد و نتایج را با مقادیر تجربی مقایسه نمود.

۲-۵-۲ ممان چهارقطبی الکتریکی هسته

ممان چهارقطبی الکتریکی هسته کمیتی است که خروج از تقارن کروی هسته‌ها را نشان می‌دهد. ممان چهار قطبی الکتریکی هسته ذاتی یا غیر ذاتی است. منشا ممان چهار قطبی الکتریکی غیر ذاتی هسته اسپین هسته است. ممان ذاتی چهار قطبی الکتریکی فقط در چارچوبی قابل مشاهده است که در آن چارچوب اسپین هسته صفر باشد، که در آنجا به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Q_0 = \int_{\text{all space}} \rho_n(\vec{r})(3z^2 - r^2) d^3 r \quad (۷-۵-۲)$$

که در آن محور z در امتداد محور تقارن اسپین هسته در نظر گرفته شده است و چگالی توزیع بار هسته ای $\rho_n(\vec{r})$ به بردار شعاعی $\vec{r}$ بستگی دارد. منتها در چارچوب آزمایشگاه یک کمیت وابسته به اسپین I ، یعنی $Q(I)$ اندازه گیری می‌شود. ممان چهار قطبی الکتریکی غیر ذاتی $Q(I)$ و ممان چهار قطبی الکتریکی ذاتی هسته با رابطه زیر به هم مربوط شده اند:

$$Q(I) = \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{(I+1)(2I+3)} Q_0(m_I) \quad (۸-۵-۲)$$

که در آن m_I تصویر اسپین کل هسته روی محور تقارن است.

۲-۶ برهمکنشهای فوق ریز الکتریکی در بلور

هامیلتونی یک دستگاه بس ذره ای شامل یک جمله برهمکنشی به صورت زیر

$$H^{e-I} = \sum_{i,\alpha} V_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha) \quad (۱-۶-۲)$$

برای توصیف برهمکنش بین الکترونهای درون بلور است. انرژی پتانسیل کولمبی $V_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)$ بین یک الکترون در مکان $\vec{r}_i$ و یک یون در مکان $\vec{R}_\alpha$ در صورت نقطه ای فرض کردن آنها عبارت است از:

$$V_{e-I} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (۲-۶-۲)$$

که در آن Z عدد اتمی، ϵ_0 قابلیت گذردهی خلأ است. الکترونهای در بلور به صورت یک ابر الکترونی با چگالی الکترونی $\rho_e(\vec{r})$ توزیع شده اند، که می توان هر حالت الکترونی را با $|\Psi_e\rangle$ نمایش داد. برای مطالعه برهمکنشهای فوق ریز هسته ای اولین گام در نظر گرفتن ساختار غیر نقطه ای برای هسته هاست. قدم دوم انتخاب یک مدل مناسب هسته ای است. در اینجا مدل لایه ای برای مطالعه هسته ها اختیار می گردد و هر حالت هسته ای با $|I, m_I\rangle$ و یا به اختصار با $|I\rangle$ نمایش داده می شود. هر حالت هسته ای متناظر با یک ابر پروتونی است که خود می تواند متناظر با یک چگالی پروتونی یا چگالی هسته ای $\rho_n(\vec{r})$ فرض شود: نوترونهای از نظر بار الکتریکی خنثی هستند و در این توزیع سهمی ندارند. چون نیروی الکترومغناطیسی خیلی ضعیفتر از نیروی قوی هسته ای است، ما می توانیم فضای حالتی هسته ای $|I\rangle$ را مستقل از فضای حالتی الکترونی $|\Psi_e\rangle$ در نظر بگیریم:

$$|\Psi_e, I\rangle = |\Psi_e\rangle \otimes |I\rangle \quad (۳-۶-۲)$$

که در آن $\otimes$ نماد ضرب مستقیم دو فضای مستقل هسته ای و الکترونی است. این استقلال ایجاب می کند که اعداد کوانتومی الکترونی اعداد کوانتومی خوبی برای توصیف حالتی الکترونی و اعداد کوانتومی هسته ای مستقل از اعداد کوانتومی الکترونی اعداد کوانتومی خوبی برای توصیف حالتی هسته ای به حساب آیند: برهمکنش مستقیم فضای حالتی هسته ای با فضای حالتی الکترونی موجب مخلوط شدن اعداد کوانتومی این دو فضا نمی

شود. برای توصیف شکافتهای فوق ریز ابتدا باید هامیلتونی دستگاه متشکل از الکترون و هسته را بدانیم و سپس ویژه مقادیر آن را حساب کنیم.

با وجود اینکه اغلب توابع موج الکترونی تمایل به نفوذ در هسته را ندارند، ولی بعضی از توابع موج الکترونی در هسته نفوذ می کنند. به عنوان مثال احتمال حضور الکترونهاى اربیتال s در درون هسته غیر صفر است حتی اگر هسته به عنوان یک بار نقطه ای در نظر گرفته شود زیرا تابع موج الکترون-s در مبدا صفر نیست. همچنین الکترونهاى اربیتال $p_{1/2}$ می توانند به درون هسته نفوذ کنند: اربیتال $p_{1/2}$ از شکافتهای اربیتال p در اثر برهمکنش نسبیتی اسپین-مدار که خود یک برهمکنش ریز از مرتبه meV محسوب می شود به وجود می آید. در شکل ۹-۲ یک توزیع بار هسته ای غوطه ور در یک توزیع بار الکترونی نمایش داده شده است. شکل بالایی ۹-۲ مربوط به وضعیتی است که توابع موج الکترونی با توابع موج هسته ای هم پوشانی ندارند. شکل پایینی ۹-۲ حالتی را نشان می دهد که الکترونها اجازه نفوذ در هسته را دارند.

انرژی پتانسیل توزیع بارهای نشان داده شده در شکل ۹-۲ را می توان به صورت زیر نوشت:

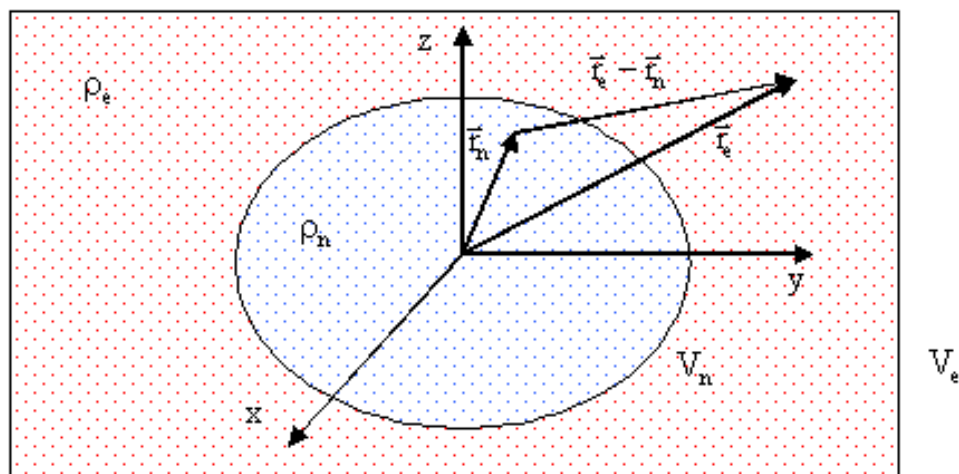
$$E = -\frac{e^2 z}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_n(\vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} dv_n dv_e \quad (4-6-2)$$

حال می توان با توجه به روابط زیر:

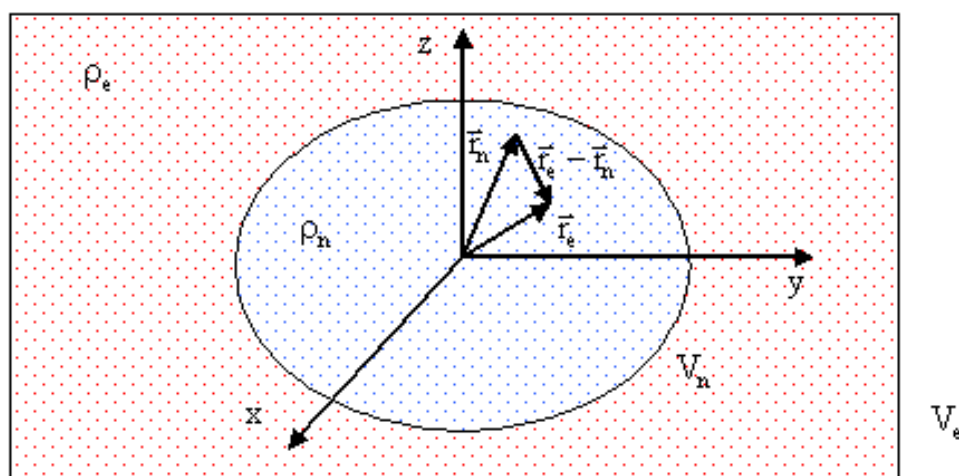
$$\langle I | I \rangle = \int_{v_n} \rho_n dv_n \quad ; \quad \langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = \int_{v_e} \rho_e dv_e \quad (5-6-2)$$

و همچنین استقلال فضاهای الکترونی و هسته ای انرژی داده شده در رابطه (۴-۶-۲) را به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$E = -\frac{e^2 z}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \Psi_e \left| \otimes \left\langle I \left| \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} \right| I \right\rangle \otimes \right| \Psi_e \right\rangle \quad (6-6-2)$$



non - overlap



overlap

شکل ۲-۹. نمایش صوری یک توزیع بار هسته ای غوطه ور در یک توزیع بار الکترونی. شکل بالا: توابع موج الکترونی با توابع موج هسته ای هم پوشانی ندارند (توابع موج الکترونی به درون هسته نفوذ نمی کنند). در این حالت جا به جایی ایزومری وجود ندارد و شکافگیهای الکتریکی می تواند ناشی از برهمکنشهای چهار قطبی و بالاتر باشند. شکل پایین: توابع موج الکترونی با توابع موج هسته ای هم پوشانی دارند (توابع موج الکترونی به درون هسته نفوذ می کنند). در این حالت جا به جایی ایزومری وجود دارد و شکافگیهای الکتریکی می تواند ناشی از برهمکنشهای تک قطبی و بالاتر باشند.

رابطه (۶-۶-۲) ویژه مقادیر عملگر هامیلنونی زیر را در فضای ضرب مستقیم $|I\rangle \otimes |\Psi_e\rangle$ تصویر می کند:

$$H = -\frac{e^2 Z}{\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} \quad (۷-۶-۲)$$

برای تعیین شکافتگیهای الکتریکی رابطه فوق را بر حسب هماهنگیهای کروی بسط می دهیم.

$$H = -\frac{e^2 Z}{\epsilon_0} \left(\sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_n^l}{r_e^{l+1}} \frac{1}{2l+1} Y^l(\theta_e, \phi_e) \cdot Y^l(\theta_n, \phi_n) \right) \quad (۸-۶-۲)$$

در بسط فوق به طور ضمنی (با انتخاب r_e به عنوان r -بزرگتر، r_n و r_e به عنوان r -کوچکتر، r_n خود را به شکل بالایی ۲-۹ محدود کرده ایم. این بدان معنی است که فرض کرده ایم الکترونها به درون هسته نفوذ نمی کنند. اما این فرض تا چه اندازه صحت دارد؟ در اینجا فقط به اختصار شرح می دهیم که این فرض در صورتی که علاقه مند به جابه جایی ایزومری باشیم یعنی جایی که برهمکنش تک قطبی اهمیت دارد اعتبار خود را از دست می دهد. اندازه این خطا کوچک است چون (الف) ناحیه خارج از هسته به مراتب بزرگتر از ابعاد هسته است و (ب) کسر الکترونهای خارج از هسته به مراتب بزرگتر از تعداد الکترونهای نفوذ کننده به درون هسته است. بنابراین می توان آن را با روش اختلال تخمین زد، $\frac{e^2 Z}{6\epsilon_0} |\Psi_e(\vec{r}=0)|^2 \langle r_n \rangle^2$ ، که می توان آن را به عنوان یک جمله تصحیحی برای جمله تک قطبی در نظر گرفت و فرض کرد که چند قطبیهای بالاتر عاری از خطاند. بنابراین با توجه به اینکه ما فقط به برهمکنش چهار قطبی الکتریکی با گرادیان میدان الکتریکی علاقه مندیم فرض عدم نفوذ الکترونها در هسته مشکل ساز به نظر نمی رسد و فقط سبب جابه جایی همه ترازها به یک اندازه معین می شود. شکلهای ۳-۵، ۳-۵ و ۵-۵ نشان می دهند که چگونه جابه جایی ایزومری فقط سبب جابه جایی همه ترازها به یک انرژی ثابت می شوند و در نتیجه تاثیری در تفاضل ترازهای انرژی (شکافتگیهای چند قطبیهای مراتب بالاتر) ندارند. جابه جایی با اندازه یک مقدار ثابت همه ترازها اثبات می کند که تصحیح نفوذ هسته فقط در تک قطبی الکتریکی سهم دارد و اثر آن بر چند قطبیهای مراتب بالاتر ناچیز است.

پس با پذیرش اعتبار رابطه (۸-۶-۲) آن را به صورت زیر تا مرتبه چهار قطبی بسط می دهیم:

$$H = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_e} - \frac{1}{5} \frac{e^2 Z}{\epsilon_0} \frac{r_n^2}{r_e^3} Y^2(\theta_e, \phi_e). Y^2(\theta_n, \phi_n) \quad (9-6-2)$$

مقدار چمشداشتی هامیلتونی (۹-۶-۲) شکافتگیهای الکتریکی را تا مرتبه چهار قطبی به دست خواهد داد:

$$E = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_e} - \frac{1}{5} \frac{e^2 Z}{\epsilon_0} \left\langle \Psi_e \left| \otimes \left\langle I \left| \frac{r_n^2}{r_e^3} Y^2(\theta_e, \phi_e). Y^2(\theta_n, \phi_n) \right| \Psi_e \right\rangle \otimes \left| I \right\rangle \right\rangle \quad (10-6-2)$$

که در آن از شرط بهنجارش توابع الکترونی و هسته ای استفاده شده است. جا به جایی ایزومری از جمع جمله اول رابطه فوق با جمله تصحیحی ناشی از نفوذ الکترونها به درون هسته به صورت زیر بیان می شود:

$$E_{\text{total_monopole}} = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\langle r_e \rangle} + \frac{e^2 Z}{6\epsilon_0} |\Psi_e(\vec{r}=0)|^2 \langle r_n \rangle^2 \quad (11-6-2)$$

رابطه فوق مقدار کمی جابه جایی ایزومری به طور کیفی نشان داده شده در شکلهای ۳-۵، ۴-۵، و ۵-۵ را به دست می دهد. چون رابطه (۱۱-۶-۲) به اعداد کوانتومی هسته ای بستگی ندارد این رابطه همچنین عنوان جابه جایی در مقابل شکافتگی را با معنی جلوه می دهد زیرا برهمکنش تک قطبی موجب موجب شکافتگی نمی شود، بلکه فقط سبب جابه جایی کلیه ترازهای انرژی می شود (تراز زمینه و ترازهای برانگیخته به یک اندازه جا به جا می شوند). البته در عمل جابه جایی تراز زمینه دقیقاً مساوی جابه جایی تراز برانگیخته نیست، اما این تفاوت آنقدر کوچک است که می توان فرض کرد ترازها شکافته نشده و فقط جا به جا شده اند. کوچک بودن این تفاوت بالا بودن دقت تقریب بکار رفته در نفوذ الکترونها به درون هسته را نشان می دهد. با بیان دو نکته زیر بحث پیرامون تک قطبی الکتریکی را خاتمه می دهیم: (الف) اثر ایزوتوپی: هسته ایزوتوپیهای متفاوت شعاعهای r_n متفاوت دارند که به جا به جایی های متفاوت هم می انجامد (ب) جابه جایی ایزومری موسبار: هسته یک ایزوتوپ با دو ابر الکترونی متفاوت درون هسته $|\Psi_e(\vec{r}=0)|^2$ (های متفاوت) به جابه جاییهای متفاوت می انجامد. برای به دست آوردن رابطه کمی برهمکنش چهار قطبی توجه خود را به جمله دوم رابطه (۱۰-۶-۲) به صورت زیر معطوف می کنیم:

$$E_{\text{total_quadrupole}} = -\frac{1}{5} \frac{e^2 Z}{\epsilon_0} \langle \Psi_e | \frac{Y^2(\theta_e, \phi_e)}{r_e^3} | \Psi_e \rangle \langle I | r_n^2 Y^2(\theta_n, \phi_n) | I \rangle \quad (12-6-2)$$

$$= \frac{1}{5} \langle \Psi_e | \frac{-e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \frac{Y^2(\theta_e, \phi_e)}{r_e^3} | \Psi_e \rangle \langle I | eZ\sqrt{4\pi} r_n^2 Y^2(\theta_n, \phi_n) | I \rangle$$

رابطه (۱۲-۶-۲) شکافتگی انرژی ناشی از برهمکنش یک بخش الکترونی به نام عملگر تانسور گرادیان میدان الکتریکی به صورت زیر:

$$\hat{V}_q^2(\vec{r}_e) = \frac{-e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \frac{Y^2(\theta_e, \phi_e)}{r_e^3} \quad (13-6-2)$$

با یک بخش هسته ای به نام عملگر تانسور چهارقطبی الکتریکی به صورت زیر:

$$e\hat{Q}_q^2(\vec{r}_n) = eZ\sqrt{4\pi} r_n^2 Y^2(\theta_n, \phi_n) \quad (14-6-2)$$

را به دست خواهد داد. واحد گرادیان میدان الکتریکی V/m^2 است و واحد چهارقطبی الکتریکی هسته ای m^2 است که غالباً برحسب بارن ($1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$) داده می شود. محاسبه عناصر ماتریسی $\langle \Psi_e | V_q^2(\vec{r}_e) | \Psi_e \rangle$ و $\langle I | eQ_q^2(\vec{r}_n) | I \rangle$ کار ساده ای است اما ما را از مسیر اصلی خود دور می کند که به همین دلیل در اینجا فقط به ذکر شکافتگی ناشی از برهمکنش این عناصر باهم مطابق رابطه (۱۲-۶-۲) بسنده می کنیم:

$$E_{\text{total_quadrupole}} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ \left(3m_I^2 - I(I+1) \right) + \frac{\eta}{2} \left((I-m_I)(I+m_I+1)\delta_{m_I', m_I+1} + (I+m_I)(I-m_I+1)\delta_{m_I', m_I-1} \right) \right\} \quad (14-6-2)$$

که در آن، m_I ویژه مقدار عملگر اسپین هسته در راستای z ، I ویژه مقدار اسپین کل هسته، Q مقدار چشمداشتی ممان چهارقطبی الکتریکی، η پارامتر عدم تقارن، و V_{zz} مولفه اصلی تانسور گرادیان میدان الکتریکی است، که

به دلیل اهمیت آن بخش بعد را به توصیف گرادیان میدان الکتریکی اختصاص داده ایم. همان طور که در بخش زیر ۱-۵-۲ گفته شد Q خروج از تقارن کروی هسته ها را نشان می دهد. با توجه به رابطه (۸-۵-۲) به راحتی در می یابیم که $Q=0$ است، اگر $I=0$ یا $I=1/2$ باشد. در نتیجه تمام عناصر ماتریسی چهار قطبی الکتریکی صفرند، فلذا سهمی در انرژی نخواهند داشت. از نظر فیزیکی این بدین معنی است که جهت مرجعی برای قراردادن چنین هسته هایی در یک گرادیان میدان الکتریکی وجود ندارد زیرا با گرادیان میدان الکتریکی نمی توانند برهمکنش کنند. کمترین اسپینی که به ازای آن شکافتگی انرژی ناشی از برهمکنش چهار قطبی الکتریکی هسته و گرادیان میدان الکتریکی می تواند روی دهد عبارت است از: $I=1$.

رابطه (۱۴-۶-۲) در صورتی که پارامتر عدم تقارن η صفر باشد به شکافتگی چهار قطبی زیر منجر شود:

$$\Delta E = E_{m_I} - E_{m'_I} = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (m_I^2 - m_I'^2) \quad (15-6-2)$$

در کارهای تجربی مرسوم است که شکافتگی ارایه شده در رابطه (۱۵-۶-۲) را با یک بسامد متناظر کرده و نتایج را به صورت زیر ارایه کنند:

$$v = \frac{eQV_{zz}}{h} = \frac{2I(2I-1)}{\pi} \omega \quad (16-6-2)$$

۷-۲ گرادیان میدان الکتریکی

گرادیان میدان الکتریکی (EFG) یک تانسور مرتبه دو به صورت $V_q^2(\vec{r}_e)$ است. با عملگر این تانسور در فضای کروی آشنا شدیم (رابطه ۱۳-۶-۲ را ببینید). این تانسور پنج مولفه مستقل به ازای $q = -2, -1, 0, 1, 2$ دارد. اما گاه تعریف یک کمیت فیزیکی در چارچوب دکارتی مفید به نظر می رسد. دو رهیافت برای تعریف تانسور گرادیان میدان الکتریکی در دستگاه مختصات کارتری وجود دارد: (الف) تبدیل مستقیم رابطه (۱۳-۶-۲) از دستگاه مختصات کروی به دکارتی و (ب) از ابتدا روندی که به رابطه (۱۳-۶-۲) منجر شد را در دستگاه کارتری دنبال کنیم. رهیافت (الف) به روابط زیر بین مولفه های کروی و دکارتی عملگرهای گرادیان میدان الکتریکی می انجامد:

$$\hat{V}_0^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \hat{V}_{zz} \quad (17-2)$$

$$\hat{V}_{\pm 1}^2 = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (\hat{V}_{xz} \pm i\hat{V}_{yz}) \quad (2-7-2)$$

$$\hat{V}_{\pm 2}^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (\hat{V}_{xx} - \hat{V}_{yy} \pm i2\hat{V}_{xy}) \quad (3-7-2)$$

رهیافت (ب) یعنی نوشتن انرژی الکترواستاتیکی $E = \int \rho_n(\vec{r}) V_e(\vec{r}) d^3r$ توزیع بار هسته $\rho_n(\vec{r})$ در یک پتانسیل الکترونی $V_e(\vec{r})$ و سپس بسط تیلور این انرژی معمولاً در کتب مقدماتی الکترومغناطیس به بسط بر حسب چند قطبیه‌های الکتریکی شهرت دارد.

در هر حال همان طور که از نام گرادیان میدان الکتریکی هم بر می آید مولفه V_{xz} آن به صورت مشتق مولفه x میدان الکتریکی ناشی از الکترونهاى ظرفیت در مکان هسته نسبت به راستای z تعریف می شود. در یک نماد گذاری صوری می توان آن را به صورت زیر نمایش داد:

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial E_{\alpha}(\vec{r})}{\partial \beta} \right|_{\vec{r}=0} = \left. \frac{\partial^2 V_e(\vec{r})}{\partial \alpha \partial \beta} \right|_{\vec{r}=0} \quad (4-6-2)$$

که در آن $\alpha, \beta = x, y, z$ و $V_e(\vec{r})$ پتانسیل ناشی از الکترونهاى ظرفیت در $\vec{r}$ است. پنج مولفه مستقل تانسور EFG معمولاً به صورت زیر انتخاب می شوند:

(۱) اندازه EFG که به صورت V_{zz} تعریف می شود، در واقع مولفه zz -گرادیان میدان الکتریکی در دستگاه مختصاتی است که در آن EFG **قطری** باشد (دستگاه مختصات محورهای اصلی، که در آن $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$).

$$V_{zz} = \lim_{r_e \rightarrow 0} V_{zz}(r_e) = \lim_{r \rightarrow 0} 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle \Psi_e | V_0^2 | \Psi_e \rangle \quad (5-7-2)$$

از ترکیب روابط (۱-۷-۲)، (۲-۶-۱۳) و رابطه $Y^2(\theta_e, \varphi_e) = Y_0^2(\theta_e, \varphi_e) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta_e - 1)$ خواهیم داشت که:

$$V_{zz} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{-e}{2\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \int_{\vec{r}_e=0}^r \rho_e(\vec{r}_e) \frac{2P_2(\cos\theta_e)}{r_e^3} d\vec{r}_e \quad (6-7-2)$$

که در آن $P_2(\cos\theta_e)$ چند جمله ای لژاندر مرتبه دو است.

(۲) پارامتر عدم تقارن $\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$; $(0 \leq \eta \leq 1)$ که در این صورت با استفاده از پارامتر η و با در نظر گرفتن فقط عناصر قطری تانسور گرادیان میدان الکتریکی (دستگاه محورهاى اصلی) می توان روابط (۱-۷-۲)، (۲-۷-۲) و (۳-۷-۲) را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\langle \Psi_e | \hat{V}_0^2 | \Psi_e \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \quad (7-7-2)$$

$$\langle \Psi_e | \hat{V}_{\pm 1}^2 | \Psi_e \rangle = 0 \quad (8-7-2)$$

$$\langle \Psi_e | \hat{V}_{\pm 2}^2 | \Psi_e \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{zz} \quad (9-7-2)$$

(۳-۵) سه زاویهٔ اویلر که دستگاه محورهاى اصلی را نسبت به دستگاه مختصات آزمایشگاه تعیین می کند.

۱-۷-۲ خواص تقارنی گرادیان میدان الکتریکی

قضیه ۱:

اگر امکان وجود گرادیان میدان الکتریکی غیر صفر در یک نقطه از فضای حقیقی متناظر با یک گروه نقطه ای شامل حداقل یک محور دوران سه-گانه وجود داشته باشد، آنگاه گرادیان میدان الکتریکی به طور محوری حول محور دوران متقارن خواهد بود: $\eta = 0$.

اثبات: دو دستگاه مختصات S1 و S2 را در نظر بگیرید. مولفه های یک تانسور مرتبه دو در دستگاه مختصات S1 (مثلا تانسور گرادیان میدان الکتریکی)، $V_q^2(S1)$ ، به مولفه هایش در دستگاه مختصات S2 مطابق رابطه زیر تبدیل می شوند:

$$V_q^2(S2) = \sum_{q'} D_{q'q}^2(\alpha, \beta, \gamma) V_{q'}^2(S1) \quad (10-7-2)$$

که در آن $D_{q'q}^2(\alpha, \beta, \gamma)$ عناصر ماتریس دوران و α, β, γ زوایای اوپلرند. حال یک محور دوران n -گانه را در نظر بگیرید و فرض کنید که بر محور z دستگاه $S1$ منطبق باشد. مولفه های $V_q^2(S2)$ که از دوران دستگاه مختصات $S1$ به اندازه $\frac{2\pi}{n}$ حول محور z به دست می آید هم ارز خواهد بود با $V_q^2(S1)$:

$$V_q^2(S2) = \sum_{q'} D_{q'q}^2\left(\alpha = \frac{2\pi}{n}, \beta, \gamma\right) V_{q'}^2(S1) = V_q^2(S1) \quad (11-7-2)$$

از طرفی می دانیم که:

$$D_{q'q}^2(\alpha, 0, 0) = e^{-iq\alpha} \delta_{q'q} \quad (12-7-2)$$

از ترکیب روابط (11-7-2) و (12-7-2) خواهیم داشت:

$$e^{-iq\frac{2\pi}{n}} V_q^2(S1) = V_q^2(S1) \Rightarrow e^{-iq\frac{2\pi}{n}} = 1 \quad (13-7-2)$$

و بنابراین نتیجه می گیریم که:

$$q = nk; \quad k = 0, \pm 1, \pm 2; \quad |q|_{\max} = 2 \quad (14-7-2)$$

نتیجه (14-7-2) به استنتاجهای زیر به ازای یک n معلوم می انجامد:

(الف) اگر یک محور تقارن ۱-گانه داشته باشیم ($n=1$)، آنگاه $k = 0, \pm 1, \pm 2$ که هم ارز با وجود هر پنج مولفه گرادیان میدان الکتریکی است.

(ب) اگر یک محور تقارن ۲-گانه داشته باشیم ($n=2$)، آنگاه $k = 0, \pm 1$ که هم ارز با عدم وجود مولفه $V_{\pm 2}^2$ گرادیان میدان الکتریکی است (رابطه (۸-۷-۲) را ببینید). در این صورت می توان محور دوران دو-گانه را منطبق بر محور z دستگاه مختصات اصلی انتخاب کرد.

(ج) اگر یک محور تقارن ۳-گانه یا بیشتر داشته باشیم ($n \geq 3$)، آنگاه $k = 0$ که هم ارز با وجود فقط مولفه V_0^2 گرادیان میدان الکتریکی است. بنابراین از $V_{\pm 2}^2 = 0$ و رابطه (۹-۷-۲) نتیجه می گیریم که گرادیان میدان الکتریکی دارای تقارن محوری حول محور تقارن است: $\eta = 0$.



این قضیه نه تنها برای بلورها بلکه برای مولکولها نیز صادق است زیرا اثبات آن فقط بر مبنای خواص گروه نقطه ای بدون اتکا به خواص گروه فضایی انجام شده است.

قضیه ۲:

اگر یک نقطه از فضای حقیقی متناظر با یک گروه نقطه ای شامل بیش از دو محور دوران مجزا ($n \geq 3$) -گانه باشد،

آنگاه گرادیان میدان الکتریکی در آن نقطه از فضا صفر است.

مطابق حالت (ج) قضیه ۱ در اینجا هر دو محور دوران یک دستگاه محورهای اصلی تعیین می کنند که در آن گرادیان میدان الکتریکی دارای تقارن محوری باشد. فقط مولفه V_0^2 گرادیان میدان الکتریکی می تواند در هر دو دستگاه غیر صفر باشد. این مولفه V_0^2 باید مطابق رابطه (۱۱-۷-۲) در هر دو دستگاه یکسان باشد: $V_0^2(S1) = V_0^2(S2)$. چون در انتخاب محورهای x و y در هر دو دستگاه آزادی اختیار وجود دارد، رابطه بین مولفه غیر صفر V_0^2 در هر دو دستگاه می تواند به صورت زیر باشد:

$$V_0^2(S1) = D_{00}^2(0, \beta, 0) V_0^2(S2) \quad (15-7-2)$$

که در آن،

$$D_{00}^2(0, \beta, 0) = P_2(\cos \beta) = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \quad (16-7-2)$$

از ترکیب روابط (۱۵-۷-۲) و (۱۶-۷-۲) و با توجه به یکسان بودن مولفه های گرادیان میدان الکتریکی در هر دو دستگاه، $V_0^2(S1) = V_0^2(S2)$ ، باید به ازای هر β داشته باشیم که:

$$V_0^2(S1) = P_2(\cos \beta) V_0^2(S1) \quad (17-7-2)$$

چون غیر ممکن است که به ازای هر β رابطه $P_2(\cos\beta) = 1$ همواره برقرار باشد، نتیجه می گیریم که رابطه (۷-۷-۱۷) فقط در صورتی همواره به ازای هر β صادق خواهد بود اگر گرادیان میدان الکتریکی در هر دو دستگاه صفر باشد:

$$V^2(S1) = V^2(S2) = 0 \quad (۷-۷-۱۸)$$



این قضیه نیز نه تنها برای بلورها بلکه برای مولکولها نیز صادق است زیرا اثبات آن فقط بر مبنای خواص گروه نقطه ای بدون اتکا به خواص گروه فضایی انجام شده است. اما اگر خود را به بلورها محدود کنیم می توان گفت که فقط در گروه نقطه ای مکعبی گرادیان میدان الکتریکی باید به دلیل تقارن صفر باشد. عکس قضیه ۲ صادق نیست: صفر بودن گرادیان میدان الکتریکی لزوماً ایجاب نمی کند که دو محور ($n \geq 3$) -گانه وجود داشته باشد.

دو قضیه فوق را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

"تانسور EFG صفر است اگر هسته در مکانی با تقارن گروه نقطه ای مکعبی واقع باشد. اگر تقارن این گروه نقطه ای کمتر از مکعبی باشد اما شامل حداقل یک محور دوران n -گانه $n \geq 3$ باشد، آنگاه $\eta = 0$ خواهد شد. در این صورت گفته می شود که EFG دارای تقارن محوری حول آن محور تقارن است (این محور تقارن بر محور z دستگاه محور اصلی منطبق است): جهت های واقع در صفحه عمود بر این محور (صفحه xy -) نامتمایز از یکدیگرند."

به عنوان مثال در ساختار $AuCu_3$ تقارن گروه نقطه ای متعلق به مکان Cu کمتر از مکعبی و عبارت است از $4/mmm$ و شامل یک محور دوران چهارگانه عمود بر صفحه Au - است. از طرفی تقارن گروه نقطه ای متعلق به مکان Au در ساختار $AuCu_3$ مکعبی است. ساختار $AuCu_3$ ساختار مورد علاقه ما در این مطالعه است. بنابراین توقع داریم گرادیان میدان الکتریکی در مکان Au صفر و در مکان Cu مخالف صفر ولی با $\eta = 0$ به دست آیند.

۷-۷-۲ روش محاسباتی گرادیان میدان الکتریکی

فرمول کلی (۷-۶-۲) کلید اصلی محاسبه عددی گرادیانهای میدان الکتریکی را به دست می دهد. این رابطه بیان می کند که در صورت در اختیار داشتن چگالی الکترونها گرادیان میدان الکتریکی از یک انتگرال گیری ساده به دست می آید. چگالی الکترونی کمیت اساسی نظریه تابعی چگالی است، که پس از حل خودسازگار معادلات

کوهن-شم در اختیار خواهد بود. چگالی الکترونی از یک روش به روش دیگر بسته به انتخاب پایه های بسط ظاهری متفاوت خواهد داشت. در روش LAPW چگالی در درون کرات بر حسب اربیتالهای اتم منزوی و در خارج از کرات بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند. ضرایب بسط چگالی می توانند به صورت زیر بیان شوند:

$$\rho_{LM}(r) = \sum_{E_{nk} < E_F} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} R_{lm}(r) R_{l'm'} G_{Ll'}^{Mmm'} \quad (19-7-2)$$

که در آن $R_{lm}(r) = A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}(r)$ معرف توابع موج شعاعی یک حالت با انرژی E_{nk} است، و $G_{Ll'}^{Mmm'}$ ضرایب گانت هستند. مطابق رابطه (۲-۶-۱۳) برای محاسبه گرادیان میدان الکتریکی کفایت می کند. در صورت وجود تقارن محوری فقط جملاتی که در آنها $M=0$ باشد در گرادیان میدان الکتریکی سهم دارند. برای حالت $L=2$ و $M=0$ فقط ترکیبات $d-d$ ، $p-p$ و $s-d$ مجازند. پتانسیل نیز مانند چگالی در روش LAPW در درون کرات بر حسب اربیتالهای اتم منزوی و در خارج از کرات بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند. برای یک چگالی بار داده شده پتانسیل کولمبی به طور عددی با حل معادله پواسن به شکل یک مساله مقدار مرزی با استفاده از روش وینرت به دست می آید. در حالت تقارن محوری و در نزدیکی هسته یعنی با شرط حدی $r \rightarrow 0$ آن قسمت از پتانسیل که می تواند گرادیان میدان الکتریکی را تعیین کند به شکل مجانبی زیر است:

$$V(r \rightarrow 0) = r^2 V_{20} \left[\frac{4\pi}{5} \right]^{1/2} P_2(\cos \theta) \quad (20-7-2)$$

ضریب بسط پتانسیل در رابطه فوق، V_{20} عبارت است از:

$$V_{20}(r=0) = \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_{MT}} \frac{\rho_{20}}{r^3} r^2 dr - \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_{MT}} \frac{\rho_{20}}{r^3} \left(\frac{r}{R_{MT}} \right)^5 r^2 dr + 4\pi \sum_{\vec{K}} V(\vec{K}) j_2(KR_{MT}) Y_{20}(\vec{K}) \quad (21-7-2)$$

که در آن R_{MT}, j_2 به ترتیب تابع بسل کروی مرتبه دو و شعاع کره موفین-تین است. گرادیان میدان الکتریکی به ضریب داده شده بسط پتانسیل در رابطه فوق به صورت زیر مربوط می شود:

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{V_{20}(r)}{r^2} \right] \quad (22-7-2)$$

بنابراین می توان از جملات معادله (۲۱-۷-۲) با عنوان گرادیان میدان الکتریکی یاد کرد: جمله اول در معادله فوق EFG ظرفیت و جمع دو جمله دوم و سوم آن EFG شبکه نامیده شده‌اند. علت این نامگذاری آن است که جمله اول ناشی از چگالی الکترونی غیرکروی الکترونهاى ظرفیت (و شبه مغزه) درون کره‌های موفین-تین است، و دو جمله آخر که از جمع چند قطبیه‌ها به وجود آمده‌اند که در قیاس با مدل قدیمی نقطه‌ای باید کمیتی شبیه به سهم شبکه در تولید گرادیان میدان الکتریکی باشد. اندازه‌های سهم EFG ظرفیت و در نتیجه سهم EFG شبکه در رابطه (۲۱-۷-۲) به اندازه شعاع کره موفین-تین بستگی دارند، و بنابراین دقیقاً هم‌ارز با سهم‌های ظرفیت و شبکه مطابق تعریف متعارف و قدیمی گرادیان میدان الکتریکی نیستند.

فصل سوم

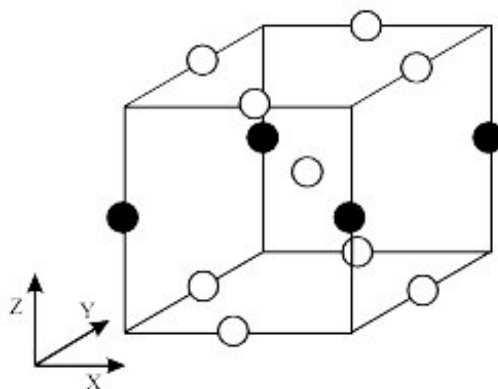
ظرفیت خاکهای نادر در RIn_3 و RSn_3 : آنالیز گرادیانهای میدان الکتریکی

در ترکیبات RIn_3 و RSn_3 خاک نادر (R) سه ظرفیتی است، بجز Eu و Yb، که دو ظرفیتی اند. این نتیجه به طور تجربی در سال ۱۹۷۷ به وسیله اندازه گیریهای همبستگی زاویه ای مختل شده در یک ناخالصی ^{111}Cd تعیین شده است. در آن زمان، داده ها با استفاده از مدل بار نقطه ای تعبیر شدند، که امروزه غیر فیزیکی و غیر قابل اعتماد به شمار می آیند و این امر تعیین ظرفیت را بالقوه سوال برانگیز می کند. ما این داده ها را باز نگری کردیم، و آنها را با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن گرادیان میدان الکتریکی با جزییات مورد بررسی و تحلیل همه جانبه قرار دادیم. از این محاسبات یک سازوکار فیزیکی مناسب که پاسخگوی تاثیر ظرفیت بر گرادیان میدان الکتریکی است به دست آورده شد. در نهایت توانستیم با ارائه یک تصویر جامع از اربیتالهای الکترونی بلور اندازه گرادیانهای میدان الکتریکی را به طور شفاف به پیوندهای شیمیایی بلور مربوط کنیم.

۳-۱ تاریخچه مختصر

بسیاری از خاکهای نادر (R) با عناصر X گروه IIIa یا IV ترکیبات پایدار RX_3 در ساختار $AuCu_3$ را تشکیل می دهند (شکل ۱). این ترکیبات می توانند به عنوان یک فلز sp-عنصری تلقی شوند که خاکهای نادر فلزی حاوی الکترونهای f به طور همگن و رقیق در درون آنها توزیع شده اند و لذا مدل‌های مناسبی برای مطالعه

برهمکنش بین الکترونهاي f و sp به حساب می آیند. برای مثال، با بررسی این ترکیبات می توان پیشبینیهای مدل RKKY را در باره ظهور مغناطش در اتمهای مغناطیسی R در یک ماده حاوی اتمهای غیرمغناطیسی X ارزیابی کرد [۲۴]. سوال دیگری که توجه زیادی را به خود جلب کرده است ظرفیت عناصر خاک نادر در این ترکیبات است.



شکل ۳-۱. ساختار RX_3 در نمایشی کمتر متعارف با X در مرکز یاخته بسیط، به منظور نمایش تقارن مکان X. سیاه R= و سفید X=.

خاکهای نادر در حالت خالص سه ظرفیتی اند، بجز Eu و Yb، که دو ظرفیتی اند. در ترکیبات نیز، اغلب خاکهای نادر سه ظرفیتی اند، غیر از Sm، Eu، Tm، و Yb، که در بعضی پیکربندیها دو ظرفیتی و در بعضی دیگر سه ظرفیتی ظاهر می شوند. حال سوال اصلی این است که ظرفیت خاک نادر در ترکیب RX_3 چه مقدار است؟ ظرفیتهای متفاوت می توانند از دل اندازه گیریهای ثابت شبکه نیز استخراج شوند: یونهای R^{2+} بزرگتر از R^{3+} هستند که به یک ثابت شبکه بزرگتر منجر می شود. در حالی که این اثر (ثابت شبکه بزرگتر) برای خاکهای نادر خالص ده درصد است [۲۵]، لیکن وقتی که R رقیق شود مقدار آن کاهش می یابد. برای $R=(Eu, Yb)$ در RIn_3 و RSn_3 ، یک افزایش کوچک کمتر از دو درصد در قیاس با ترکیبات دیگر می تواند دیده شود [۲۷-۲۶]. این افزایش کوچک ثابت شبکه گواهی بر دو ظرفیتی بودن Eu و Yb در این ترکیبات خاص تلقی شده است. وابستگی دمایی ساسپتیبیلیتی Yb در $YbIn_3$ این ایده را حمایت کرد [۲۸]. سرانجام سوال مطرح شده در بالا پس از کنکاشهای متعدد سرانجام وقتی که شوارتز و شیرلی [۲۷] در ۱۹۷۷ گرادیان میدان الکتریکی (EFG) در مکان ناخالصی ^{111}Cd را در RIn_3 و RSn_3 اندازه گیری کردند بار دیگر با قوت بیشتری پاسخ داده شد (زیربخش ۳-۲-۱ را ببینید). گرادیان میدان الکتریکی به ازای $R=(Eu, Yb)$ یک افت شدید پنجاه درصدی (در مکان ناخالصی ^{111}Cd) نسبت به خاکهای نادر دیگر نشان داد، که با یک مدل ساده بار نقطه ای توانست به یک

تغییر ظرفیت وابسته شود. این اثر آنقدر برجسته بود که اندازه گیریهای شوارتز و شیرلی ش.ش. به عنوان نسخه اصلی تعیین ظرفیت به وسیله گرادیانهای میدان الکتریکی از آن زمان به بعد در نظر گرفته شده اند [۲۹-۳۰].

نقطه ضعف جدی در تحلیل ش.ش. تکیه آنها بر مدل بار نقطه ای است. اگرچه در آن زمان این تنها مدل برای تعبیر EFG بود، اما امروزه امکان تحلیل اینگونه نتایج براساس روشهای کارآمد و دقیق ابتدا به ساکن وجود دارد (مثلاً، مراجع ۳۱-۳۶ را ببینید). هدف محوری ما در این فصل بازنگری داده های تجربی ش.ش. با استفاده از روش ابتدا به ساکن ساختار الکترونی است. ماتریس ارائه شده توسط ش.ش. را در مورد ظرفیت مورد ارزیابی مجدد قرار خواهیم داد و نشان می دهیم که چگونه این روش تحلیل بینش ما را در باره EFG افزایش می دهد. خاطر نشان خواهد شد که چگونه این درک جدید ما می تواند برای پاسخ به بعضی از سوالات نظیر در ترکیبات آکتانیدی نیز مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۲ فرمولبندی مساله

۳-۲-۱ EFG در مکان X در RX_3

در اینجا، ما با مولفه اصلی V_{zz} تانسور EFG سروکار خواهیم داشت. تانسور گرادیان میدان الکتریکی یک تانسور بی رد متقارن از مرتبه دو با پنج مولفه مستقل است، که از مشتقات دوم پتانسیل الکتریکی ناشی از الکترونها در مکان هسته تشکیل یافته است. تعبیر فیزیکی مولفه اصلی این تانسور، V_{zz} ، این است که این مولفه با انحراف از تقارن مکعبی توزیع بار الکترونی (ظرفیت) در نزدیکی یک هسته خاص X_0 ($\leq 0.2 \text{ \AA}$) متناسب است. این هسته خاص یا متعلق به یک اتم معمولی بلور و یا یک اتم ناخالصی است که با غلظت اندکی به بلور افزوده شده است. برای یک توزیع بار با تقارن مکعبی یا بالاتر V_{zz} صفر است. مقدار V_{zz} در نقطه X_0 به وسیله خواص شیمیایی نزدیکترین اتمهای احاطه کننده X_0 تعیین می شود. ساختار $AuCu_3$ در شکل ۱، در یک چینش نامتعارف با یک اتم X در مرکز یاخته نشان داده شده است. دوازده اتم دیگر در این شکل (چهار اتم R و هشت اتم X) نزدیکترین همسایگان X هستند. تقارن نقطه ای در مکان X از نوع $4/mmm$ می باشد، که کمتر از مکعبی است لذا V_{zz} در مکان X مخالف صفر خواهد بود. اگر در تمام بلور یک اتم منفرد X با یک اتم دیگر X_0 جایگزین شود، تقارن نقطه ای در مکان X_0 نیز همان $4/mmm$ باقی خواهد ماند هر چند که مقدار V_{zz} تغییر خواهد کرد: برهمکنش $X_0 \leftrightarrow (R, X)$ متفاوت از برهمکنش اولیه $X \leftrightarrow (R, X)$ است، که این خود اندازه (اما نه تقارن) توزیع بار حوالی X_0 را تغییر می دهد. در اصل، ما بیش از یک اتم X را با ناخالصی X_0 جایگزین می کنیم، اما تجمع X_0 به اندازه کافی کم خواهد بود که از برهمکنشهای بین ناخالصیهای متفاوت جلوگیری کند. در شرایط آزمایشگاهی این بدان معنی است که ناخالصیهای X_0 می تواند با غلظتی از مرتبه ppm به درون

RX_3 صورت پذیرد و V_{zz} در X_0 اندازه گیری شود (که متفاوت از V_{zz} در X خواهد بود)، و هنوز مطلبی که برای ترکیب خالص RX_3 معتبر باشد آموخته شود. روشهای آزمایشگاهی که می توانند V_{zz} را تعیین کنند عبارتند از طیف نمایی موسبار (MS)، طیف نمایی همبستگی زاویه ای مختل شده (PAC)، طیف نمایی تشدید چهار قطبی هسته ای (NQR)، و چند روش دیگر [۳۷]. البته V_{zz} نمی تواند به طور مستقیم اندازه گیری شود. کمیتی که به طور تجربی قابل اندازه گیری است شکافتگی فوق ریز الکتریکی ΔE_{hf} است: شکافتگی در ترازهای انرژی هسته ای و الکترونی متناسب است با حاصل ضرب V_{zz} و ممان چهار قطبی هسته ای Q . اگر برای هسته X_0 مقدار Q را از فیزیک هسته ای بدانیم، آنگاه خاصیت ماده چگالی V_{zz} می تواند با استفاده از ΔE_{hf} به طریق زیر به دست آید:

$$\Delta E_{hf} = f(I)eQV_{zz} \quad (1-3)$$

e بار الکترون، $f(I)$ یک تابع معلوم از اسپین هسته. Q بر حسب بارن ($1b = 10^{-28} \text{ m}^2$) و V_{zz} بر حسب V/m^2 اندازه گیری می شوند. در اینجا تمام V_{zz} ها بر حسب 10^{21} V/m^2 داده می شوند. آنها می توانند به شکافتگیهای موسبار ^{119}Sn ، $eQV_{zz}/2(\text{mm/s})$ ، با ضرب کردن در 0.124914 و به بسامدهای ^{111}Cd PAC، $eQV_{zz}/h(\text{MHz})$ ، با ضرب کردن در 20.0693 تبدیل شوند.

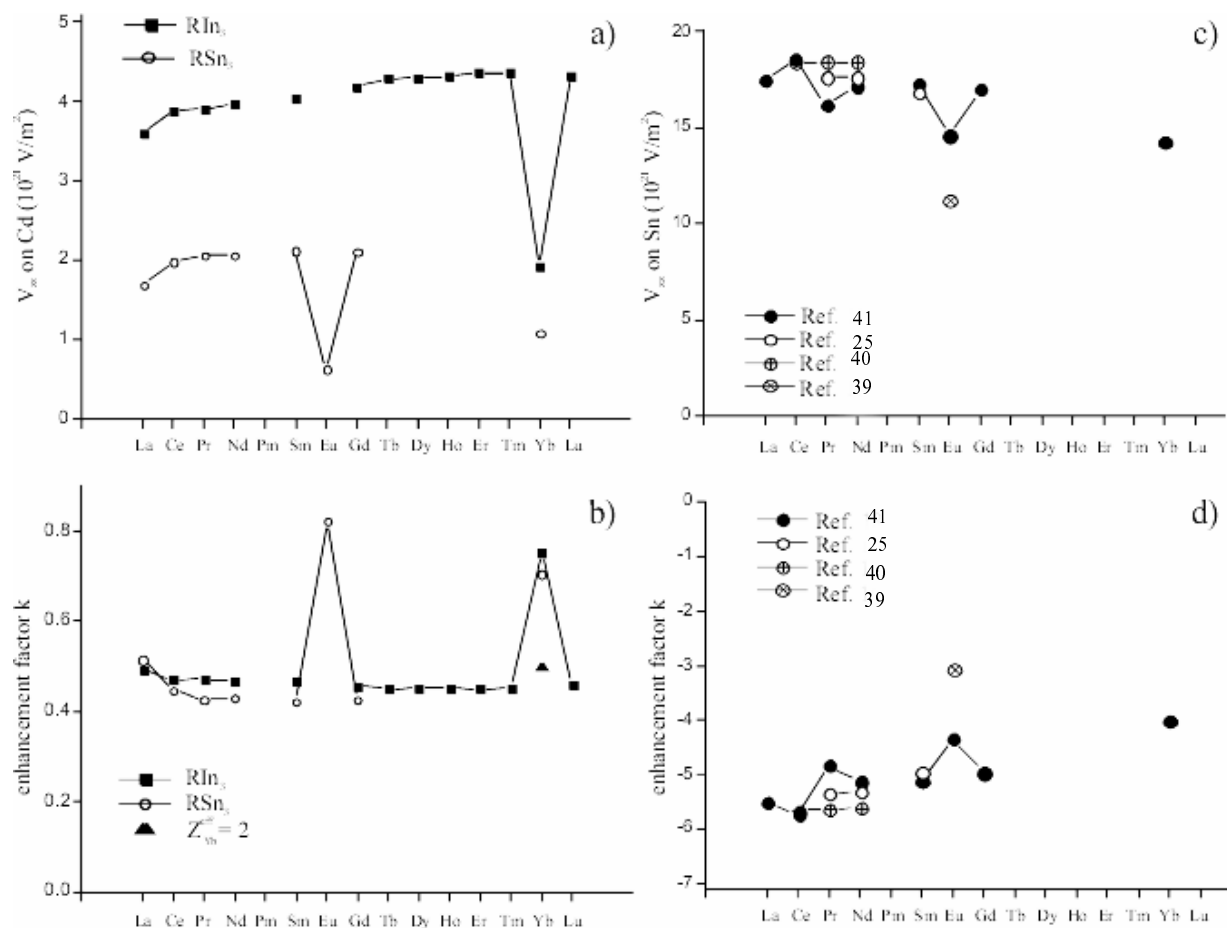
۳-۲-۲ تحلیل حاصل از مدل بار نقطه ای

ش.ش. در ۱۹۷۷ با استفاده از روش همبستگی زاویه ای مختل شده (PAC)، V_{zz} را در مکان یک ناخالصی ^{111}Cd ($X_0=0$) در تعداد زیادی تا آنجا که توانستند از ترکیبات $R\text{Sn}_3$ و $R\text{In}_3$ تولید کنند اندازه گیری کردند [۲۷]. این نتایج در شکل ۳-۲ الف نشان داده شده اند. افت شدید این کمیت در ترکیبات Eu و Yb (EuIn_3) نتوانست تولید شود) به وضوح قابل مشاهده اند. ش.ش. این نتایج را با استفاده از مدل بار نقطه ای تحلیل کردند. ایشان برای ممان چهار قطبی ^{111}Cd از مقدار پیش بینی شده آن زمان $Q=0.44b$ استفاده کردند، که خیلی متفاوت از مقدار دانسته شده امروزی $Q=0.83b$ است [۳۸]. این آنالیز مبتنی بر مدل بار نقطه ای علیرغم بکارگیری مقدار غیر دقیق Q به دلیل حذف اثرات ناشی از خطاهای متعدد تصادفاً با تجربه سازگار درآمد. با بکارگیری مقدار دقیق ممان چهار قطبی، خط فکری آنها می تواند به صورت زیر باز فرمولبندی شود.

اگر یک انتخاب معقول برای بارهای موثر انجام شود، مثلاً $Z_R^{\text{eff}} = 3$ ("سه ظرفیتی") و $Z_{\text{In}}^{\text{eff}} = 1$ ،

ضریب غنی سازی الکترونی k می تواند از روی V_{zz} اندازه گیری شده به دست آید. این نتیجه در شکل ۳-۲ ب بر اساس داده های ش.ش. نشان داده شده است. چون خواص شیمیایی همه لانتانیدها تقریباً مشابه اند لذا تغییرات خیلی زیاد k به صورت تابعی از R توقع نمی رود. نتایج نسبتاً یکسان k در شکل ۳-۲ ب، به غیر از

$R=(Eu, Yb)$. مویید همین ادعاست. پرش ناگهانی بازا Eu و Yb در این شکل نشان از یک تغییر ناگهانی در خواصی نظیر ظرفیت خاک نادر موجود در این ترکیبات است. اگر به مقادیر V_{zz} در شکل ۳-۲-الف نگاه شود، مشاهده می شود که V_{zz} برای $YbIn_3$ به حدود نصف مقدار مربوط به دیگر ترکیبات In کاهش می یابد. این نتیجه با فرض $Z_{Yb}^{eff} = 2$ ("دو ظرفیتی") سازگار است، چرا که $Z_{Yb}^{eff} - Z_{In}^{eff} = 1$ نصف $Z_R^{eff} - Z_{In}^{eff} = 2$ است. بعلاوه، اگر مقدار k بازا $Z_{Yb}^{eff} = 2$ تعیین شود، آنگاه این مقدار k نیز کم و بیش بر مقادیر نظیر در دیگر خاکهای نادر منطبق می شود (مثلاً در شکل ۳-۲-ب)، که می تواند به عنوان تایید اضافه تری بر دو ظرفیتی بودن Yb در نظر گرفته شود. به طور مشابه می توان ناهنجاریهای k و افت ناگهانی V_{zz} بازا Eu و Yb در سری ترکیبات R_{Sn_3} را نیز مشاهده کرد. اگر از یک بار موثر $Z_{Sn}^{eff} = 2$ استفاده شود، می توان درک کرد که چرا V_{zz} برای ترکیبات RIn_3 به طور میانگین دو برابر مقدار آن برای سریهای R_{Sn_3} است: $Z_R^{eff} - Z_{In}^{eff} = 2$ دو برابر $Z_R^{eff} - Z_{In}^{eff} = 1$ است. البته در اینجا تعیین k با فرض $Z_{Eu/Yb}^{eff} = 2$ امکان پذیر نیست، چون به تقسیم بر صفر منجر می شود.



شکل ۳-۲. (الف) مقادیر تجربی V_{zz} در مکان Cd در RIn_3 و RSn_3 (مراجع). (ب) ضریب غنی سازی k به دست آمده از (الف). اگر $Z_R^{eff} = 3$ و $Z_{(In,Sn)}^{eff} = (1,2)$ استفاده شوند. مقدار $Z_{Yb}^{eff} = 2$ نیز نشان داده شده است. (ج) مقادیر تجربی V_{zz} در مکان Sn در RSn_3 (مراجع). (د) ضریب غنی سازی k به دست آمده از (ج)، با فرض $Z_R^{eff} = 3$ و $Z_{Sn}^{eff} = 2$ استفاده شوند.

۳-۲-۳ نارساییهای مدل بار نقطه‌ای

پاره ای از موفقیت‌های مدل بار نقطه‌ای در زیر بخش قبل به منظور درک ظرفیتها در این ترکیبات توصیف شدند. این موفقیتها با چند شکست جدی در هم آمیخته شده اند. برای مثال، انتظار می رود که V_{zz} برای $EuSn_3$ و $YbSn_3$ صفر باشد: $Z_{Eu/Yb}^{eff} - Z_{Sn}^{eff} = 0$. شکل ۳-۲-الف نشان می دهد که این پیش بینی درست نیست. اضافه بر آن وقتی این مدل برای توصیف گرادیان در Sn در سریهای RSn_3 مورد استفاده قرار می گیرد کاملاً ناموفق است. اندازه گیری V_{zz} در چنین حالتی می تواند با طیف نمایی موسبار در ^{119}Sn انجام شود [۴۱-۳۹، ۲۴]. ناخالصی در اینجا لازم نیست، و از این رو یک وضعیت خوش تعریفتر و سهلتر برای مدل بار نقطه ای انتظار می

رود. در شکل ۳-۲-ج به نظر می رسد که V_{zz} در مکان Sn به مراتب بزرگتر از V_{zz} در مکان Cd باشد، که مشاهده یک افت مطلق خیلی بزرگتر را نوید می دهد. اگر حالت سه ظرفیتی $Z_R^{eff} - Z_{Sn}^{eff} = 1$ متناظر با حدود $18 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ باشد، برای EuSn_3 با $Z_{Eu}^{eff} - Z_{Sn}^{eff} = 0$ انتظار می رود V_{zz} صفر و یا حداقل نسبتاً کوچک باشد. داده ها در شکل ۳-۲-ج نشان می دهند که با کمی خوشبینی یک افت می تواند برای Eu و Yb مشاهده شود (این بستگی به اندازه گیری خاص داده ها دارد، داده های سانچز و همکاران ایشان به بهترین و اصولیترین وجه ممکن مستند شده اند). اما به طور قطع این کاهش چندان بزرگی نیست، و ضریب غنی سازی نیز در شکل ۳-۲-د به طور جدی متاثر نشده است.

علت اینکه چرا مدل بار نقطه ای در ارایه بینشهای مطلوب در پاره ای از موارد موفق به نظر می رسد روشن نیست، اگرچه نامطلوب بودن مدل در موارد متعدد واضح است. در این صورت، آیا می توان به بینشی که این مدل ارایه می کند (حتی برای مواردی که در آنها مدل به نظر موفق عمل می کند) اعتماد کرد؟ یا آیا توافق با تجربه فقط خوش شانسی است؟ گذشته از همه اینها، چرا باید بارهای موثر Z_R^{eff} هم ارز با مفهوم ظرفیت باشند (بخش ۳-۴-۳ را برای تعریف دقیق ظرفیت ببینید)؟ شوارتز و شرلی نوشتند: "ما برای احراز تعبیر کمی مقدار V_{zz} تلاش نخواهیم کرد، که نیازمند محاسبات دقیقتر مقادیر مشکوک در محدوده درک فعلی از سهمهای گرادیانهای میدان الکتریکی در فلزات و آلیاژهاست." این "درک فعلی" اکنون بسی بهبود یافته است، و ارایه کردن تعبیر کمی V_{zz} با محاسبات ابتدا به ساکن نوین دقیقاً آن چیزی است که ما در بخشهای باقیمانده این فصل انجام خواهیم داد.

۳-۲-۴ طرح چند سوال

در فصلهای قبل، ما چندین سوال مطرح کردیم که با مطالعه ابتدا به ساکن دستگاه باید پاسخگوی آنها باشیم. این سوالات می توانند به صورت زیر خلاصه شوند.

- (۱) چرا V_{zz} در مکان Cd در RIn_3 و RSn_3 برای $\text{R}=(\text{Eu}, \text{Yb})$ به شدت کاهش می یابد؟
 - (۲) چرا این (کاهش) برای V_{zz} در مکان Sn روی نمی دهد (یا حداقل خیلی کمتر است)؟
 - (۳) چرا V_{zz} در مکان Cd در این ترکیبات خیلی کمتر از V_{zz} در مکان Sn است، و کلیتر آن که چطور ما می توانیم اندازه V_{zz} در مکان $4/\text{mmm}$ در این ترکیبات را تحلیل کنیم؟
 - (۴) چرا V_{zz} در مکان Cd در RSn_3 بازا $\text{R} \neq (\text{Eu}, \text{Yb})$ به اندازه نصف مقدار آن در RIn_3 است؟
- برای آنکه ازعهده پاسخگویی به این سوالات برآیم، ما از یک ابزار تجسمی، تابع ناهمسانگرد $\Delta P(E)$ ، استفاده خواهیم کرد، که رخصت تعبیر شفاف رفتار کیفی V_{zz} را می دهد.

۳-۳ جزئیات محاسباتی

روش پتانسیل کامل موج تخت بهبود یافته خطی سازی شده (FLAPW)، در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT)، با برنامه وین [۴۲] برای حل معادلات کوهن-شم مورد استفاده قرار گرفته است. برای تمام محاسبات گزارش شده در اینجا، تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای تابعی تبادل-همبستگی به کار گرفته شد [۹]. EFG در مکان X در RX_3 با استفاده از یاخته بسیط نشان داده شده در شکل ۳-۱ (که شامل ۴ اتم است) برای RX_3 محاسبه شد. اگر یک ناخالصی X_0 وارد شود، سلول ابتدا در هر سه جهت دو برابری شود به طوری که ابر سلول جدید شامل ۳۲ اتم می شود. سپس مبدا به مکان یک اتم X انتقال داده می شود، و این اتم X در مبدا جدید و بقیه آنها (Xهای مستقر در راسهای ابر مکعب) با X_0 جایگزین می شوند. این ابر سلول تقارن bcc دارد، و می تواند با یک یاخته بسیط با ۱۶ اتم جایگزین شود (۱ اتم X_0 ، ۴ اتم R، و ۱۱ اتم X)، که همان ابر سلول استفاده شده ما برای انجام محاسبات است. چون از آنجا که ما نمی توانیم ما نمی توانیم همبستگیهای قوی را با دقت زیاد منظور نماییم (زیر بخش ۳-۴-۳ را ببینید)، محاسبه V_{zz} با دقت مطلق هدف ما نخواهد بود.

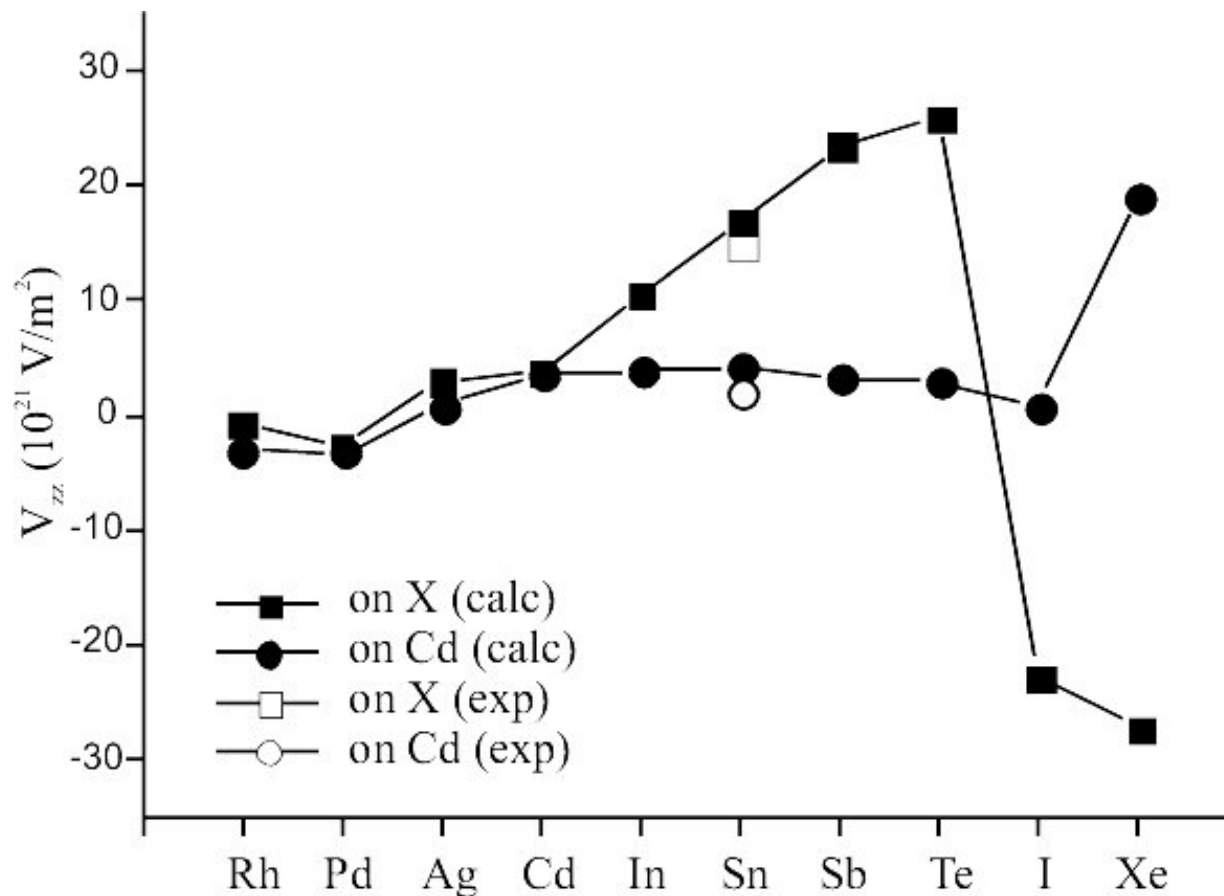
بنابراین یک ثابت شبکه میانگین $4.6418 \text{ \AA}$ را برای تمام ترکیبات به کار بردیم (که حداکثر به اندازه $0.1 \text{ \AA}$ از ثابتهای شبکه تجربی انحراف دارد) و از واهلش اتمهای حوالی X_0 به منظور کاهش نیروی وارد بر آنها احتراز کردیم. برای نمونه تحقیق شد که یک تغییر $0.1 \text{ \AA}$ در ثابت شبکه، V_{zz} در مکان Cd را در بلور SmIn_3 به اندازه 10% تغییر می دهد. حرکت دادن مکان همسایگان Cd فاصله نزدیکترین همسایه را تا 1% و V_{zz} را تا 3% تغییر می دهد. این نتایج نشان می دهند که انتخاب یک ثابت شبکه یکسان و عدم واهلش اتمها عدم دقتی به اندازه 10% برای V_{zz} به همراه دارد، که برای مقاصد مورد نظر ما کافی است. بعلاوه، این رهیافت به ما رخصت می دهد تا کلیه تغییرات در V_{zz} را به رفتار اربیتالها و نه به اندازه ثابت شبکه نسبت دهیم، که خود زمینه شناخت عمیقتر فیزیک مساله را می گشاید. به همین دلیل عدم توجه به دقت مطلق، ما تا حدودی ملزومات پایبندی را نیز برای دقت محاسباتی اختیار کردیم. در روش FLAPW توابع موج، چگالی بار، و پتانسیل درون کرات بدون همپوشانی با شعاع R_{MT} بر حسب هماهنگیهای کروی و در بقیه فضای یاخته بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند. مقدار $R_{MT} = 2.5 \text{ bohr}$ برای X در سلول کوچک و برای Cd در ابر سلول انتخاب شدند. R_{MT} برای X در سلول کوچک و برای R در کلیه حالات برابر 2.65 bohr در نظر گرفته شد. بیشینه I برای امواج درون کرات اتمی به $I_{max} = 10$ محدود شد. امواج تخت در ناحیه خارج از کرات بر حسب امواج تخت با انرژی قطع $k_{max} = 8/R_{MT}^{min}$ برای یاخته کوچک و $k_{max} = 7/R_{MT}^{min}$ برای ابر سلول بسط داده شد. چگالی بار تا انرژی قطع $G_{max} = 14$ بسط فوریه داده شد. یک شبکه با ۱۶۵ نقطه k برای سلول کوچک و 75 برای ابر سلول در ناحیه

کاهش ناپذیر بریلیوین، برگزیده شدند. این ملزومات نسبتاً پایین ما را قادر ساخت تا حالت‌های مختلف زیادی را با منابع محدود کامپیوتری محاسبه کنیم. دقت عددی V_{zz} تحقیق شد که بهتر از 5% باشد، و چگالی حالتها (که در بخش ۳-۴ نشان داده خواهد شد که جز کلیدی توصیف است) وقتی که از ملزومات کامپیوتری قویتر استفاده کردیم بیشتر از این تغییر نکرد.

۳-۴ محاسبات گرادیان میدان الکتریکی در بلور RX_3

۳-۴-۱ V_{zz} در مکان X در EuX_3

به عنوان اولین قدم، می خواهیم درک کنیم که چرا در ترکیبات خالص RX_3 ، V_{zz} در مکان Sn مقدار خاصی در حدود $18 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ دارد [شکل ۳-۲-ج را ببینید]. برای این منظور V_{zz} در مکان X در EuX_3 به ازای $X = Rh \rightarrow Xe$ با استفاده از GGA "معمولی" محاسبه شد (شکل ۳-۳)، که در آن لفظ "معمولی" در مقابل روش مغزه باز که در بخش ۳-۴-۳ اعمال خواهد شد به کار برده شده است. آن چه در این محاسبات اهمیت دارد درک سازوکار فیزیکی تاثیرگذار بر مقدار V_{zz} در چنین ترکیباتی است لذا نگران آن نیستیم که آیا پارامتر شبکه ثابت (فرض) شده انتخابی ما، $4.6418 \text{ \AA}$ ، یک مقدار دقیق برای این ترکیبات است یا خیر، حتی این که آیا این ترکیبات اصلاً وجود دارند (احتمالاً اغلب آنها وجود نخواهند داشت).



شکل ۳-۳. نمادهای توپر: V_{zz} محاسبه شده در مکان X و V_{zz} محاسبه شده در مکان ناخالصی Cd در یک سلسله از ترکیبات اغلب مجازی EuX_3 به ازای (X = Rh $\rightarrow$ Xe). نمادهای توخالی: مقادیر تجربی به ازای X=Sn.

شکل ۳-۳ نشان می دهد که V_{zz} برای فلزات گذاری (Rh تا Cd) نزدیک به صفر است، سپس مقدار آن به طور یکنواخت تا Te افزایش می یابد، و نهایتاً برای I و Xe به طور ناگهانی به مقادیر بزرگ و منفی تغییر می یابد. یکی از مقادیر، V_{zz} در مکان Sn در EuSn_3 ، می تواند با مقدار تجربی مقایسه شود (از شکل ۳-۲) و در توافق با آن است. در بخش ۳-۲-۱ گفته شد که V_{zz} میزان انحراف از تقارن کروی چگالی بار در محیط اطراف X را نشان می دهد. در مرجع [۳۳] یک عبارت صریح از این عدم تقارن بر حسب ارییتالهای p و d (ارییتالهای s تقارن کروی ذاتی دارند) داده شده است. ما بزودی مشاهده خواهیم کرد که فقط ارییتالهای p را در اینجا نیاز داریم، و تنها برای آنها این عبارت قابل توجه است:

$$V_{zz} = V_{zz}^p + V_{zz}^d, \quad (2-3)$$

$$V_{zz}^p = \Delta p(E_F) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p, \quad (3-3)$$

$$\Delta p(E_F) = \frac{1}{2} p_{xy}^I(E_F) - p_z^I(E_F), \quad (4-3)$$

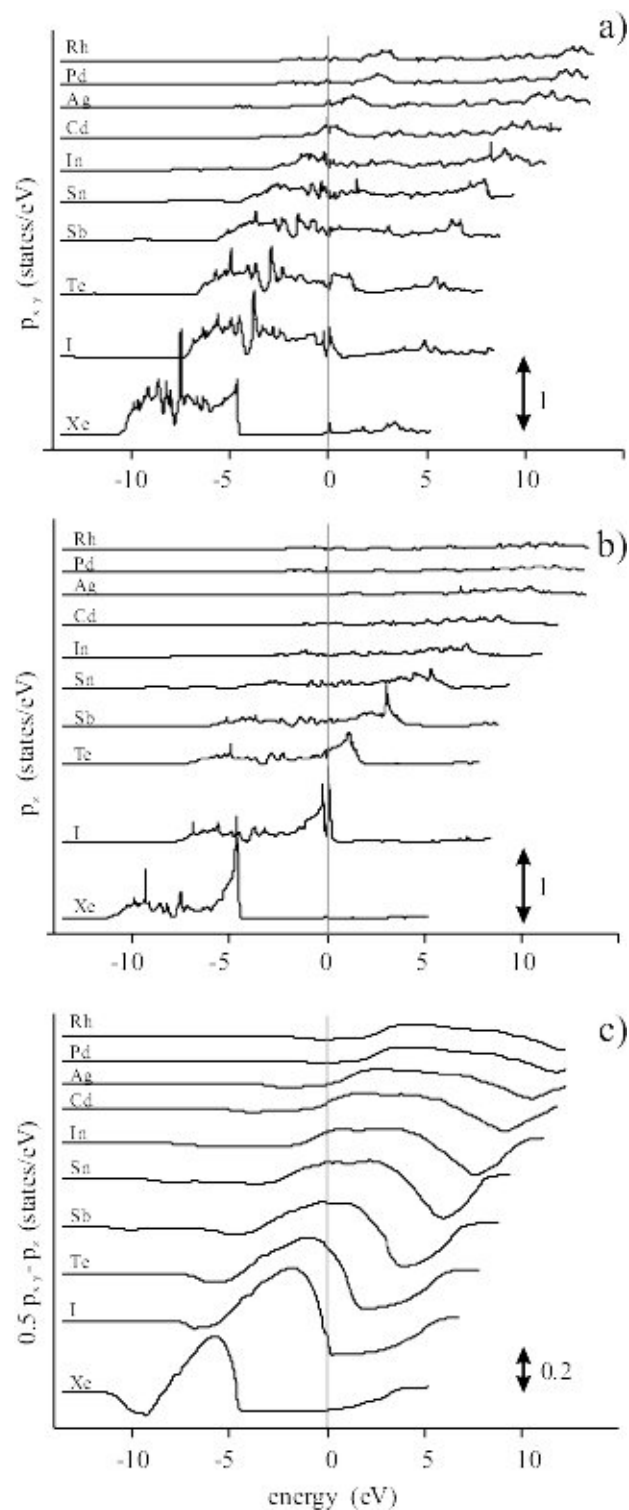
$$p_i^I(E_1) = \int_{-\infty}^{E_1} p_i(E) dE. \quad (5-3)$$

اینجا $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p$ یک مقدار چشمداشتی برای اربیتالهای p است، $p_z(E)$ چگالی جزئی حالتها (p-DOS) در کره موفین-تین حول یک اتم است، و E_F انرژی فرمی است. انتگرال $p_i^I(E_1)$ تعداد الکترونها P_i را در درون یک کره موفین-تین با انرژی کمتر از E_1 می شمارد. در ناحیه‌ای از جدول تناوبی که عناصر مورد علاقه ما قرار دارند (Rh تا Xe) اربیتالهای در حال پر شدن عبارتند از 4s، 4p و 5s. از بین اینها، 5s به دلیل تقارن کروی می تواند از اینکه رابطه‌ای با V_{zz} داشته باشد مستثنی شود. در ناحیه‌ای که 4d در حال پر شدن است (Rh تا Cd) V_{zz} به سختی تغییر می کند، حال آن که V_{zz} به مراتب از In تا Xe یعنی جایی که عدد اشغال 4d ثابت است تغییر محسوس دارد. این نتیجه اهمیت سهم 4d را در V_{zz} بعید می سازد. از طرفی، اگر $\Delta p(E_F)$ به ازای X بر حسب V_{zz} رسم شود، یک همبستگی خطی بارز با V_{zz} مشاهده می شود. این نتیجه مبین آن است که مقدار V_{zz} با $\Delta p(E_F)$ تعیین می شود: اگر الکترونها p در صفحه xy (جایی که چهار اتم Eu هستند) تجمع یابند، آنگاه V_{zz} مثبت است [معادله (4-3)]. اگر بار p ترجیحا در امتداد z تجمع یابد، V_{zz} منفی است. بنابراین می توانیم با استفاده از ناهمسانگردی V_{zz} p را بر حسب پیوند شیمیایی تعبیر نماییم، همان طور که برای نمونه در مرجع [43] انجام شده است. ما در بخشهای باقیمانده این فصل به شدت بر این نکته تکیه خواهیم کرد.

ضمنا با رسم $\Delta p(E)$ بر حسب انرژی (شکل 3-4-ج) در تعبیر V_{zz} یک قدم جلوتر رفت. این منحنی برای همه Xها این یک تابع نسبتا مشابه است: هر منحنی از مقادیر اندکی منفی (فزونی p_z) در انرژیهای پایین آغاز، و به مقادیر اکیدا مثبت (فزونی p_{xy}) منجر می شود، سپس یک سرایشی (کاهشی) به سوی مقادیر اکیدا منفی (فزونی p_z)، و در نهایت یک سربالایی به سوی مقادیر تقریبا صفر (تقارن کروی). خصوصیت عمده‌ای که منحنیهای مربوط به عناصر متفاوت X را متمایز می کند مکان تراز فرمی E_F ، یعنی حفاصل بخش پر و خالی اربیتال p است. مقدار $\Delta p(E = E_F)$ ناهمسانگردی واقعی مربوط به اتم X، و در نتیجه V_{zz} را تعیین می کند. موقعیت E_F

از Rh تا Xe، به تدریج از چپ به راست بر روی منحنی ناهمسانگردی p منتقل می شود. برای Rh و Pd، E_F در ناحیه اندکی منفی قرار می گیرد (V_{zz} کوچک و منفی). برای Ag تا Te در ناحیه مثبت قرار می گیرد، و برای I و Xe تپه سرایشی را پایین رفته و در ناحیه اکیدا منفی قرار می گیرد (V_{zz} منفی و بزرگ). X سنگینتر معادل با الکترونهای p مقیدتر است. این قید بیشتر به کاهش بیشتر پهنای نوار p، و در نتیجه به مقادیر بزرگتر تابع ناهمسانگردی می انجامد. این نتیجه توضیح می دهد که چرا V_{zz} می تواند [اما نه ضرورتاً به دلیل تفاضل موجود در (۴-۳)] برای X های سنگینتر بزرگتر باشد.

تشابه رفتاری مربعها در شکل ۳-۳ و V_{zz} در ناخالصیهای $Ag \rightarrow Xe$ تزریق شده به بلور کادمیوم با ساختار شش گوشه تنگ پکیده (hcp Cd) قابل توجه است [۴۴-۴۶]. در حالت اخیر محیط ثابت و فقط از اتمهای Cd تشکیل یافته است. در شکل ۳-۳ تقارن و فواصل محیط پابرجایند، اما همسایگان X به انضمام کاوشگر (که در اینجا خود X است) تغییر می کنند. هر چند که آنها هنوز مانند Cd عناصر 5sp هستند. بنابراین توضیح ارایه شده برای روند ناخالصیها در Cd (مرجع [۴۷] و شکل ۲ در مرجع [۴۶]) در اینجا نیز به کار می رود، و می تواند به عنوان یک فرمولبندی هم ارز با طرز تلقی توصیف شده بالا در شکل ۴-۳ در نظر گرفته شود.

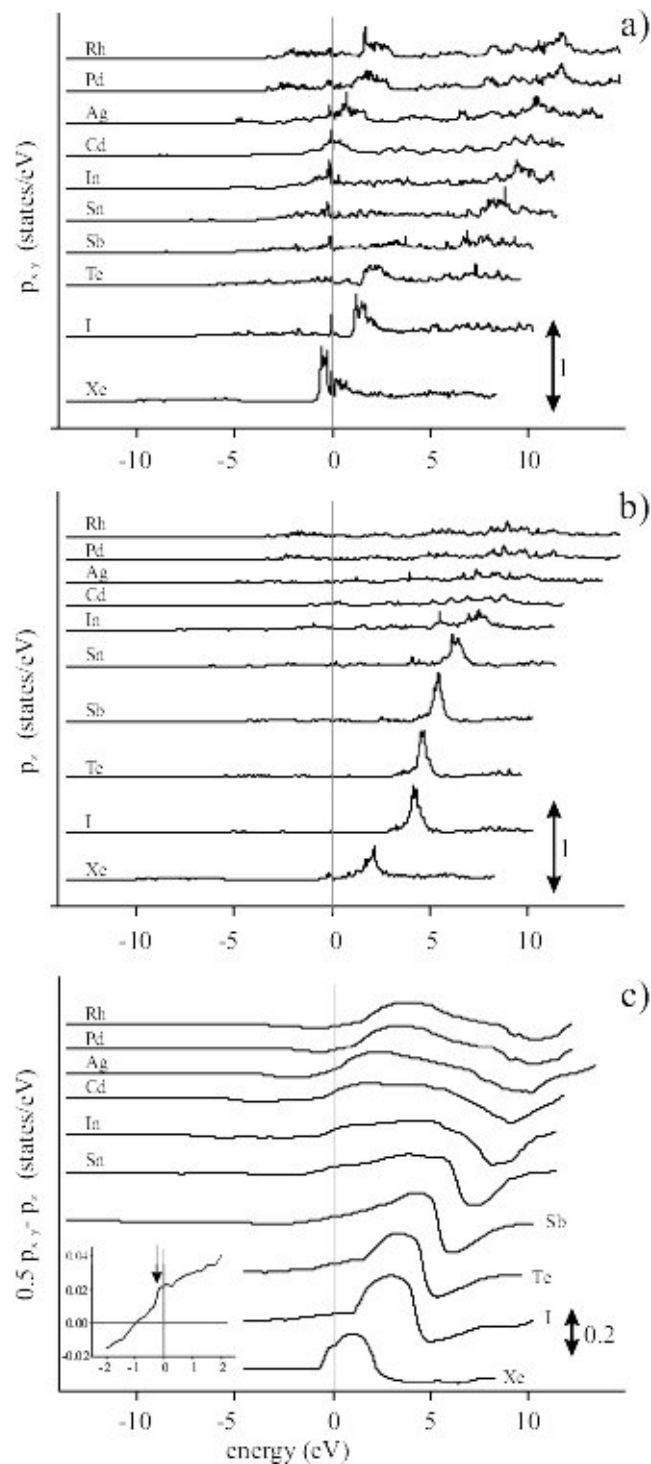


شکل ۳-۴. (الف) DOS $5p_{xy}$ جزئی X در EuX_3 . (ب) DOS $5p_z$ جزئی X در EuX_3 . (ج) ناهمسانگردی $\Delta\rho(E)$ اربیتال 5p [مطابق معادله (۲)] اما به صورت یک تابع از انرژی] X در EuX_3 . (در همه شکلهای، منحنیها به طور عمودی به منظور وضوح بیشتر جا به جا شده اند. سمت چپ ترین بخش هر منحنی از صفر روی محور عمودی شروع می شود. محور عمودی در هر شکل با یک پیکان دو سر، که دارای طول نشان داده شده می باشد مقیاس بندی شده است. انرژی فرمی در 0 eV است.)

۳-۴-۲ V_{zz} در مکان ناخالصی Cd در EuX_3

ما اکنون برای نیل به مساله واقعی Cd را به عنوان یک ناخالصی به سلسله ترکیبات (غالبا مجازی) EuX_3 اضافه می کنیم. محاسبات برای ابر سلولی با ۱۶ اتم انجام می شود که Cd در مکان X است. در شکل ۳-۳ V_{zz} در مکان Cd نشان داده شده است (مجدداً GGA "معمولی" استفاده شده است). در اینجا نیز تنها یک نقطه (EuSn_3) وجود دارد که می تواند با تجربه مقایسه شود، و با در نظر گرفتن ثابت شبکه دلخواه و عدم واهلش اتمها حوالی ناخالصی توافق خوبی وجود دارد. اندازه V_{zz} در مکان Cd قابل مقایسه با V_{zz} در مکان X از Rh تا Cd است، و سپس به جز برای I و Xe که در آنها V_{zz} صفر یا یک مقدار مثبت بزرگ است در مقادیر مثبت کوچک تقریباً ثابت باقی می ماند. در شکل ۳-۵ ج $\Delta p(E)$ برای Cd نشان داده شده است. در تمام موارد، شکل این تابع کاملاً شبیه به آن شکلی است که برای Cd در EuCd_3 به دست آمده بود. برای Xهای سبکتر، $\Delta p(E)$ تا حدودی پهن با یک بیشینه نزدیک 4eV به ازای $X=\text{Rh}$ است که (این بیشینه) با سنگینتر شدن X به انرژی فرمی نزدیکتر می شود. از $X=\text{Cd}$ به بعد، این بیشینه در ابتدا در جهت مخالف (دور شدن از سطح فرمی) حرکت می کند، و سپس باز می گردد در حالی که $\Delta p(E)$ باریکتر و شیب دارتر می شود. سوای از آغاز (Rh و Pd) و پایان (I و Xe)، پُر شدن نوار نوار p اتم Cd تقریباً ثابت است (شکلهای ۳-۵-الف و ۳-۵-ب).

تفصیل چنین رفتاری با بررسی منحنیهای DOS و توجه به ساختار شبکه و همپوشانی اربیتالها در فضای انرژی (هیبرید شدن) قابل درک است. کافی است اشاره شود که تغییرات در $\Delta p(E_F)$ و متعاقب آن تغییرات متناظر در V_{zz} ناشی از تغییرات در p_{xy} Cd است، در حالی که p_z Cd تقریباً ثابت باقی می ماند. از یک سو این نتیجه غیر منتظره است، چون این p_z Cd است که با X که متغیر است برهمکنش می کند، در حالی که p_{xy} Cd با Eu که ثابت است برهمکنش می کند (شکل ۱). از سوی دیگر، برای آن Xهایی که تفاوت بین V_{zz} در مکان Cd و در مکان X بیشترین است، حالتیهای p_z X اصلاً وجود ندارند که با حالتیهای البته موجود p_z Cd هیبرید شوند: بنابراین تفاوت در V_{zz} نمی تواند ناشی از p_z Cd باشد و فقط ناشی از p_{xy} Cd است. حال این سوال مطرح می شود که اگر p_z Cd با p_z X برهمکنش نمی کند (و فقط این X است که تغییر می کند و بقیه محیط ثابت است) تغییر در V_{zz} ناشی از چیست؟ پاسخ آن است که p_{xy} Cd با p_{xy} X برهمکنش می کند. حال با توجه به شکل ۱ که نشان می دهد اتمهای X در صفحه xy از اتم مرکزی Cd قرار ندارند این سوال مطرح است که چگونه p_{xy} Cd با p_{xy} X می تواند برهمکنش کند. پاسخ آن است که آنها (p_{xy} Cd با p_{xy} X) به صورت غیر مستقیم از طریق محیط میانجیگر Eu با هم برهمکنش می کنند.



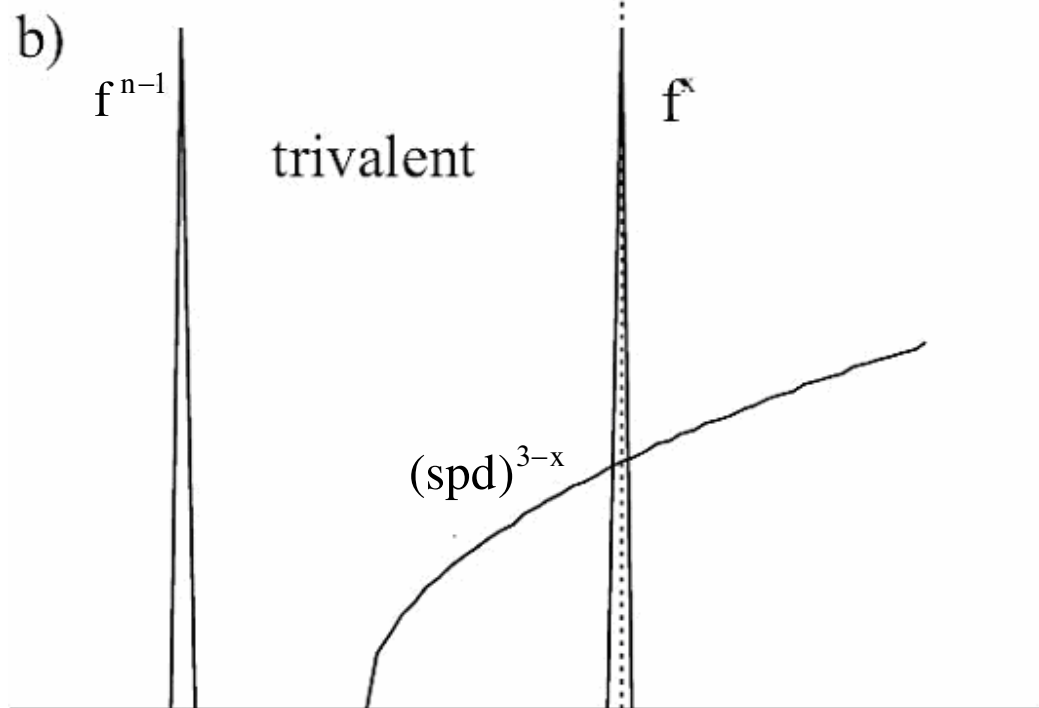
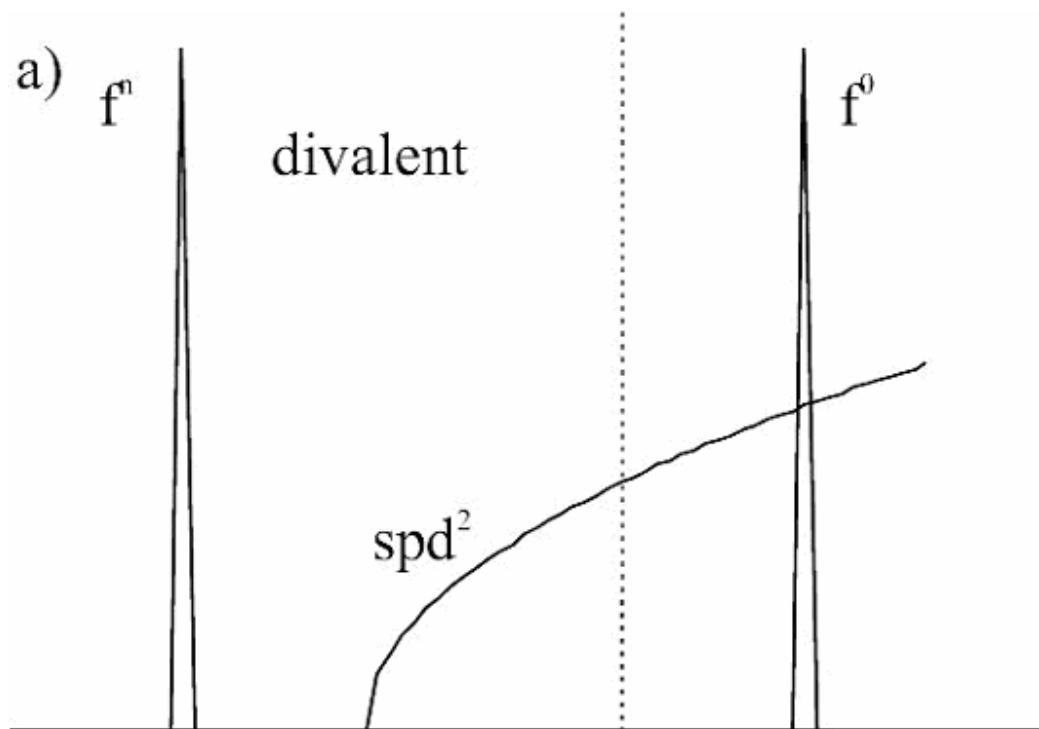
شکل ۳-۵. (الف) $5p_{xy}$ DOS جزئی Cd در EuX_3 . (ب) $5p_z$ DOS جزئی Cd در EuX_3 . (ج) ناهمسانگردی $\Delta\rho(E)$ اربیتال $5p$ [مطابق معادله (۲)] اما به صورت یک تابع از انرژی] Cd در EuX_3 . توکلر جزئیات برای EuSn_3 را نشان می دهد. (در همه شکلهای، منحنیها به طور عمودی به منظور وضوح بیشتر جا به جا شده اند. سمت چپ ترین بخش هر منحنی از صفر روی محور عمودی شروع می شود. محور عمودی در هر شکل با یک پیکان دو سر، که دارای طول نشان داده شده می باشد مقیاس بندی شده است. انرژی فرمی در 0 eV است.)

۳-۴-۳ نقش الکترونها f

اگرچه DFT در تقریب چگالی موضعی (LDA) یا فرمولبندی شیب تعمیم یافته (GGA) توصیف دقیق مواد زیادی را میسر می سازد، لیکن در موارد اندکی نیز ناموفق عمل می کند. به عنوان مثال می توان به مواردی مانند لانتانیدها که در آنها اثرات همبستگی اهمیت دارد اشاره کرد. دافعه کولمبی قوی بین الکترونها مربوط به هر نقطه شبکه (روی شبکه ای) $4f$ DOS را شکافته می کند [۴۸-۴۹]. برای یک عنصر خاک نادر $R=[Xe]4f^n5s^2$ با n الکترون f ، حداقل به تعداد $n-1$ الکترون آن جایگزیده اند و در پیوند شرکت نمی کنند. این الکترونها در منحنی f DOS یک قله تیز (حداکثر 8 eV) زیر سطح فرمی (شکل ۳-۶-الف) به دست می دهند. اگر تنها یک الکترون باقیمانده f نیز جایگزیده باشد، فقط دو الکترون نواری ($5s^2$) باقی می ماند که به طور شیمیایی فعال اند. در این حالت، خاک نادر را دو ظرفیتی می گویند. در چنین حالاتی اغلب یک قله f -الکترونی دیگر نیز در DOS چند الکترون ولت بالاتر از سطح فرمی یافت می شود. اما در حالات دیگر، تک الکترون f باقیمانده نیز شبه نواری است. پس در پیوند شرکت می کند، و لذا در DOS به صورت یک قله f -الکترونی تیز دیده می شود که روی سطح فرمی چتر خود را باز کرده (و یا چتلی نشسته) است (شکل ۳-۶-ب). این تک الکترون f با حالتهای $5s$ و $5d$ هیبرید می شود، که از این رو آنها نیز کم و بیش ویژگی f به خود می گیرند. اکنون این قله f -الکترونی کمتر از یک الکترون دارد (به دلیل هیبرید شدن بخشی از آن). در این حالت، خاک نادر را سه ظرفیتی می گویند، چون در این سه الکترون به طور شیمیایی فعالند. اگر LDA یا GGA مورد استفاده قرار گیرند، همبستگیهای قوی بین الکترونها f تا حد زیادی نادیده انگاشته می شوند: تمام n الکترون f مانند الکترونها نواری در نظر گرفته می شوند، و لذا همه آنها در یک تک قله شکافته نشده در E_F یافت می شوند [۵۰-۵۲]. محاسبات DFT و رای LDA/GGA نظیر LDA+U، [۵۰] تصحیح خود انرژی (SIC)، [۵۲-۵۶، ۴۹] محاسبات مغزه باز، [۵۰-۵۱] و غیره می توانند تا حدودی ملاحظات همبستگی را بهبود بخشند. استرنج و سایرین [۵۳] (با به دست آوردن DOS صحیح مطابق شکل ۳-۶) نشان دادند که با LDA+SIC یک شرایط دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی می تواند روی یک اتم خاک نادر در یک ترکیب تحمیل شود، و همچنین پایینترین انرژی کل مربوط به آن ظرفیتی که در طبیعت وجود دارد را به دست آوردند [همچنین مراجع [۵۲ و ۴۹] و [۵۴-۵۶] را ببینید]. این نتیجه ثابت کرد که تصویر DOS نشان داده شده در شکل ۳-۶ به دست آمده از تجربه صحیح است، و ما از این تصویر از حالا به بعد به عنوان محک تشخیص ظرفیت استفاده خواهیم کرد.

ما از رهیافتهای LDA+U یا LDA+SIC استفاده نکردیم، بلکه روش ساده تر "مغزه باز" استفاده کردیم. دلیل این انتخاب نیاز ما به محاسبه کمیت V_{zz} بود، که این کمیت در بسیاری از کدها لحاظ نشده است. در زمان انجام این کار، هیچ کدی با LDA+U/LDA+SIC و توانایی محاسبه EFG در دسترس نبود. البته در نسخه جدید کد

WIEN یعنی WIEN2K [57]، LDA+U لحاظ شده است. در یک محاسبه مغزه باز، الکترونها f از نوارهای ظرفیت حذف می شوند، و به صورت الکترونها اتمی مورد بررسی قرار می گیرند. به این ترتیب این الکترونها نمی توانند اکنون با الکترونها ظرفیت spd دیگر هیبرید شوند و کاملاً جایگزیده اند. چنین وضعیتی شبیه به حالت دوظرفیتی شکل ۳-۶-الف است، که در آن حالت های f هیچ اثری بر بخش اشغال شده نوارهای پهن زیر سطح فرمی ندارند. اما یک محاسبه LDA/GGA "معمولی" (=بدون مغزه باز) تمام الکترونها f را در سطح فرمی قرار می دهد، که شبیه به وضعیت سه ظرفیتی شکل ۳-۶-ب است.



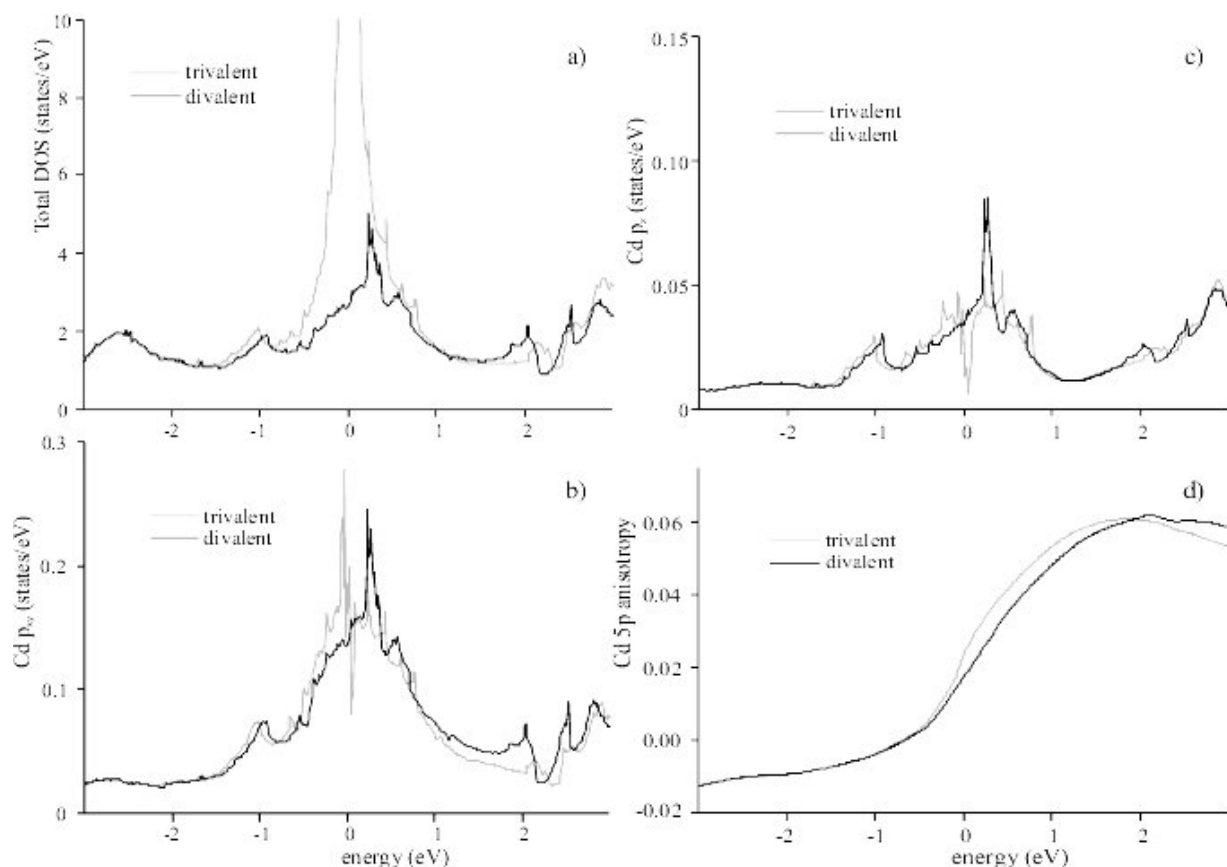
شکل ۳-۶. تصویر صوری 4f DOS جزئی از یک لانتانید (الف) دو ظرفیتی (ب) سه ظرفیتی در یک ترکیب با n الکترون کلامی بر هر اتم لانتانید. خط عمودی انرژی فرمی را نشان می دهد.

در جدول ۱، V_{zz} برای وضعیتهای سه ظرفیتی و دو ظرفیتی به دست آمده با محاسبات مغزه باز و "معمولی" در مکان In یا Sn و در مکان Cd در $GdIn_3$ ، $GdSn_3$ ، $EuIn_3$ ، $EuSn_3$ ، $SmIn_3$ ، $SmSn_3$ داده شده اند. نتایج با V_{zz} در مکان Cd در ترکیب مجازی $EuCd_3$ مقایسه شده اند.

شکل ۱-۳. V_{zz} در مکان Cd (ابر سلول ۱۶ اتمی) و $X=(In, Sn)$ (بدون ابر سلول) در چندین ترکیب RX_3 ، با شبیه سازی حالتیهای سه ظرفیتی و دو ظرفیتی با به ترتیب با محاسبات GGA معمولی و مغزه باز.

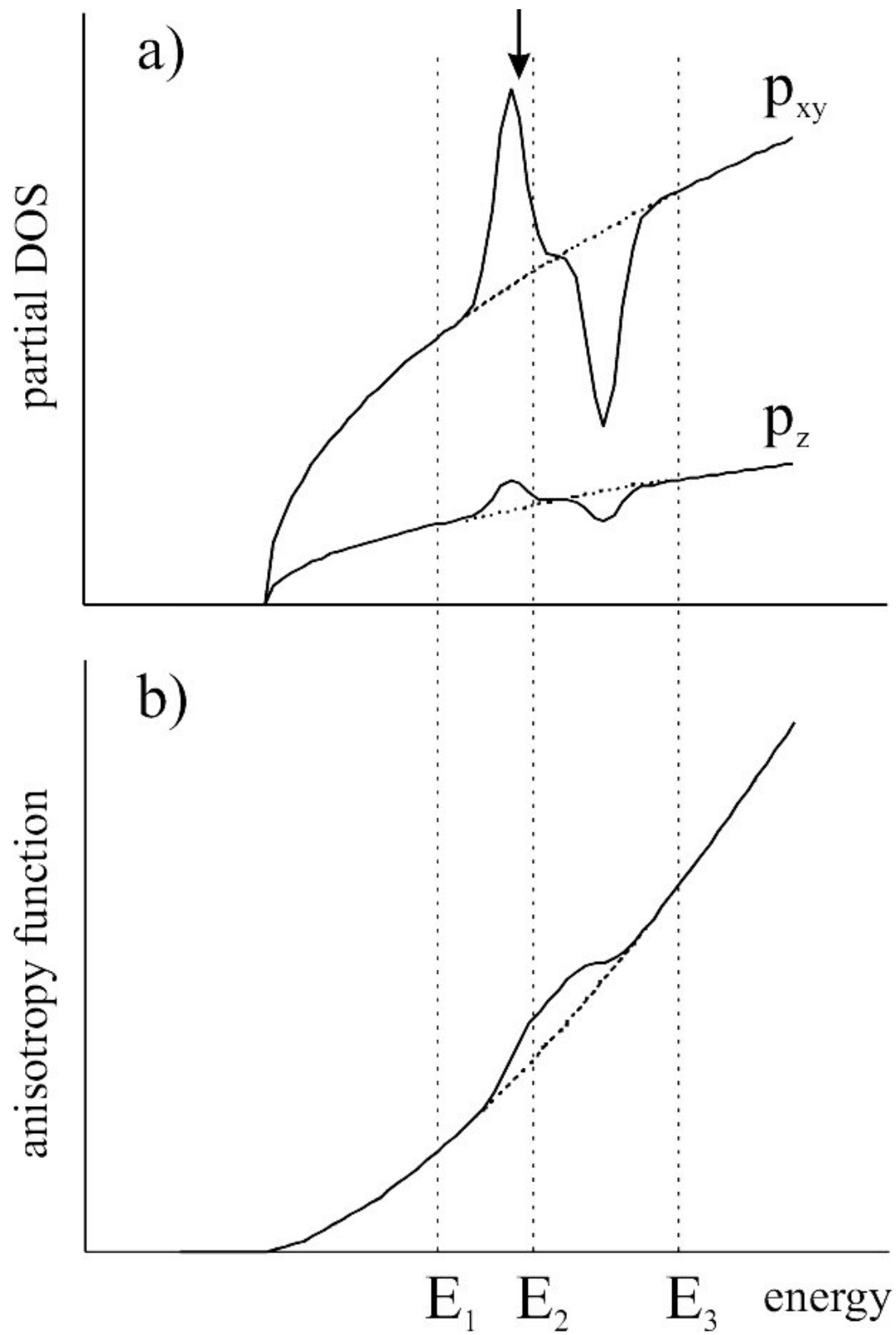
	V_{zz}^{Cd} ظرفیت سه	V_{zz}^{Cd} ظرفیت دو	$V_{zz}^{In/Sn}$ ظرفیت سه	$V_{zz}^{In/Sn}$ ظرفیت دو
SmIn₃	4.9	1.1	11.1	7.5
EuIn₃	4.7	1.4	10.6	8.4
GdIn₃	4.3	1.5	10.0	8.4
SmSn₃	4.6	0.8	16.6	13.7
EuSn₃	4.1	1.3	16.2	13.6
GdSn₃	4.2	1.5	16.1	13.5
EuCd₃	3.7	1.8	-----	-----

در تمام حالات V_{zz} برای حالت سه ظرفیتی در هر دو مورد Cd و Sn یا In در حدود $(2-3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ کمتر از حالت دو ظرفیتی است. ما اکنون با استفاده از $EuCd_3$ به عنوان یک مثال سازوکار این کاهش را امتحان می کنیم. شکل ۳-۷-الف DOS کل نزدیک انرژی فرمی را برای حالتیهای دو و سه ظرفیتی نشان می دهد. تنها تفاوت در حضور یک قله f بزرگ در انرژی فرمی است. به منظور تحقیق اینکه این قله f در مکان Cd چگونه بر V_{zz} اثر می کند، DOS p_{xy} های اتم Cd برای هر دو ظرفیت در شکل ۳-۷-ب مقایسه شده اند: در حالت ظرفیت سه، یک تعداد از حالتیهای اشغال نشده دقیقاً بالای تراز انرژی به ناحیه اشغال شده دقیقاً زیر تراز فرمی. انتقال یافته اند. این گواه هیبرید شدن شدید f-p در صفحه xy است. شکل ۳-۷-ج نشان می دهد که در جهت z هیبرید شدن f-p به مراتب کمتر است. دلیل این اختلاف از شکل ۱ قابل درک است: اتمهای Eu حامل f- در آن صفحه موضعی xy ای هستند که شامل Cd می شود. اربیتالهای DOS p_{xy} به سوی Eu نشانه رفته اند، که در مورد Cd P_z صادق نیست. افزایش تعداد حالتیهای اشغال شده $5p_{xy}$ در حالی که تعداد حالتیهای اشغال شده $5p_z$ ثابت باقی می ماند به معنی نیل تابع ناهمسانگردی 5p به یک مقدار بالاتر در سطح فرمی است (شکل ۳-۷-د).



شکل ۳-۷. تمام تصاویر برای EuCd_3 است. خط سیاه مربوط به ظرفیت دو Eu است، و خط خاکستری مربوط به ظرفیت سه Eu است. (الف) DOS کل، (ب) DOS $5p_{xy}$ Cd، (ج) DOS $5p_z$ Cd، (د) تابع ناهمسانگرد $5p$ Cd.

این سازوکار در شکل ۳-۸ خلاصه شده است: اثر حضور یک قله f روی نوار p_{xy} مانند کندن حفره ای در انرژیهای بالاتر از انرژی قله f ، و در عوض ساختن قله اضافی p_{xy} در مکان قله f است. بسته به مکان E_F ، تابع ناهمسانگردی و در نتیجه V_{zz} یا تغییر نخواهد کرد ($E_F=E_1$)، افزایش خواهد یافت ($E_F=E_2$)، یا تغییر نخواهد کرد ($E_F=E_3$). با نگاه کردن به محک در شکل ۳-۶ برای دو یا سه ظرفیتی بودن، مشاهده می کنیم که حالت $E_F=E_2$ متناظر با حالت ظرفیت سه است، در حالی که $E_F=E_1$ با حالت ظرفیت دو متناظر است. این بدان معنی است که ما نشان دادیم و دریافتیم که چرا مکان قله f اگر ظرفیت خاک نادر از سه به دو تغییر یابد اندازه V_{zz} را در حدود $3 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ پایتتر می برد.



شکل ۳-۸. نمایش صوری اثر قله 4f لانتانید (پیکان) روی (الف) DOS p_{xy} و p_z ناخالصی Cd و (ب) تابع ناهمسانگردی Cd 5p.

۳-۵ بحث و خلاصه

در بخش ۳-۲ ج، چهار سوال طرح شد. آنها به طور صریح یا ضمنی در بخش ۳-۴ پاسخ داده شدند. این پاسخها اکنون تصریح و خلاصه خواهند شد.

(۱) چرا V_{zz} در مکان Cd در RIn_3 و RSn_3 برای $R=(Eu, Yb)$ به شدت کاهش می یابد؟ برای خاکهای نادر سه ظرفیتی، هیبرید شدن حالت های f (در صفحه xy و نزدیک سطح فرمی) و حالت های p_{xy} Cd ناهمسانگردی p Cd را افزایش می دهد (فزونی p_{xy} و در نتیجه V_{zz}) (شکل های ۳-۷ و ۳-۸). این V_{zz} افزایش یافته (برای حالت های سه ظرفیتی) از مرتبه $2 \times 10^{21} V/m^2$ است که در شکل ۳-۲ الف برای حالت های سه ظرفیتی دیده می شود. برای عناصر دو ظرفیتی Eu و Yb قله f حدود چند الکترون ولت به سمت ناحیه اشغال شده انتقال می یابد (از E_2 به E_1)، پس افزایش در V_{zz} انجام نمی شود، فلذا به اندازه $3 \times 10^{21} V/m^2$ افت می کند.

(۲) چرا این (کاهش) برای V_{zz} در مکان Sn روی نمی دهد (یا حداقل خیلی کمتر است)؟ سازوکار مشابهی برای Sn نیز همانند Cd وجود دارد، که منجر به همان مقدار مطلق کاهش V_{zz} می شود (جدول ۳-۱). این اثر مطلق بر خلاف اثر تناسبی پیش بینی شده توسط مدل نقطه ای است. چون V_{zz} در مکان Sn خیلی بزرگتر از V_{zz} در مکان Cd است، اثر به طور نسبی کوچکتر است، و به سادگی در افت و خیزهای دیگر V_{zz} محو می شود.

(۳) چرا V_{zz} در مکان Cd در این ترکیبات خیلی کمتر از V_{zz} در مکان Sn است، و کلیتر آن که، چطور ما می توانیم اندازه V_{zz} در مکان $4/mmm$ در این ترکیبات را بفهمیم؟ (۴) چرا V_{zz} در مکان Cd در RSn_3 به اندازه نصف آن در RIn_3 است اگر $R \neq (Eu, Yb)$ ؟ شکل ناهمسانگردی p به صورت تابعی از پر شدن نوار p (شکل ۳-۴ ج) پاسخ سوال است. نوار p Cd تقریباً پر نشده است، و ناهمسانگردی p در آن ناحیه کوچک است. نوار p Sn با دو الکترون پر شده است، و تابع ناهمسانگردی به مقدار بالاتری در سطح فرمی میل می کند.

(۴) چرا V_{zz} در مکان Cd در RSn_3 به اندازه نصف آن در RIn_3 است اگر $R \neq (Eu, Yb)$ ؟ پر شدن نوار p تغییراتی در V_{zz} از مرتبه $25 \times 10^{21} V/m^2$ را شامل می شود. تفاوت V_{zz} در مکان Cd در RSn_3 با RIn_3 کمتر از یک دهم این مقدار یعنی فقط $2 \times 10^{21} V/m^2$ است. مشاهده می کنیم که V_{zz} در مکان Cd برای سلسله های RX_3 تقریباً مستقل از X تمایل به حفظ مقادیر مشابهی دارد، و تفاوت $2 \times 10^{21} V/m^2$ کوچکتر از آن است که در دقت محاسبات ما بگنجد. بنابراین برای پاسخ به این سوال محاسبات دقیقتری باید انجام شود، که خارج از دقت رهیافت ارائه شده است. همان طور که در شکل ۳-۳ و جدول ۳-۱ دیده می شود، مقادیر محاسبه شده ما برای Cd در RSn_3 خیلی نزدیک به مقادیر در RIn_3 اند. این می تواند ناشی از ثابت شبکه میانگیری شده باشد، و به جزئیات ناهمسانگردی p برای Cd مرتبط باشد. ما نمی توانیم کاملاً به سوال چهار خود پاسخ بدهیم، و

فقط می توانیم نتیجه بگیریم که در اینجا به مدل واقعتری نیاز داریم. پیشنهادی برای یک جواب احتمالی می تواند از شکل توکار در شکل ۳-۵-ج استنتاج شود، جایی که یک افت شدید در ناهمسانگردی p نزدیک سطح فرمی دیده می شود. حیرت آور نخواهد بود اگر انرژی فرمی در یک محاسبه دقیقتر اندکی جا به جا شود تا زیر این افت قرار بگیرد، و در نتیجه به یک افت در V_{zz} منجر شود.

این پاسخها از تحلیل شکل و پر شدن تابع ناهمسانگردی $\Delta p(E)$ (که برای اتم/هسته مورد علاقه ^{111}Cd و ^{119}Sn و سایر اتمهای وابسته در ترکیباتی مشابه و شاید مجازی) به دست آمدند. شکل تابع $\Delta p(E)$ به DOSهای جزئی اتمهای دیگر بستگی دارد.

۳-۶ نتیجه گیری و چشم انداز

ما اندازه گیریهای گرادیان میدان الکتریکی را که با مدل PCM تعبیر شده بودند بازنگری کردیم تا اثباتی برای دو ظرفیتی بودن $R=(\text{Eu}, \text{Yb})$ در RX_3 ($X=\text{In}, \text{Sn}$) باشد. به نظر می رسد که PCM پاسخگوی قسمتی از مساله باشد، اما نه قسمتهای دیگر آن. چرا؟ چون نتایج ظاهراً خوب PCM فقط از روی خوش شانسی به دست آمده اند. PCM یک افت نسبی در V_{zz} با تغییر ظرفیت پیش بینی می کند. ما نشان دادیم که این باید یک افت مطلق باشد. به طور تصادفی، مرتبه اندازه این افت شبیه به افت نسبی است که PCM پیشبینی می کند اگر به جای بار موثر Z_R^{eff} عدد ظرفیت مورد استفاده قرار گیرد (دلیل مجاب کننده ای که چرا باید این انجام شود وجود ندارد). محاسبات ابتدا به ساکن ما با استفاده از DOS نشان می دهد که چطور افت V_{zz} می تواند به ظرفیت مربوط شود. این بینشی را به دست می دهد که که چطور پیوندهای شیمیایی در این ترکیبات پاسخگوی اندازه V_{zz} هستند.

در دهه های پیشین روی V_{zz} در ترکیبات RX_3 ، که در آن R به جای خاک نادر یک آکتانید است، کارهایی انجام شده است [۵۸-۶۱]. سازوکار چطور فهمیدن V_{zz} به صورت تابعی از پر شدن نوار p برای آکتانیدها نیز معتبر باقی خواهد ماند. بعلاوه الکترونهای $5f$ آکتانیدهای سبک تا Np در دریای فرمی شناورند (الکترونهای شبه نواری). در این صورت تصحیح SIC ضروری به نظر نمی رسد، چون LDA/GGA نتایج دقیقی به دست می دهد [۵۴ و ۶۲]. با ایده ای که در اینجا ارایه شد، نه تنها می توان بینش عمیقتری از معنی V_{zz} از نظر کیفی برای ترکیبات آکتانیدی AuCu_3 به دست آورد، بلکه می توان V_{zz} را حتی از نظر کمی نیز دقیق محاسبه کرد. به طور کلیتر، ما توقع داریم که روش تحلیل EFG که در اینجا ارایه شد بتواند در موارد زیادتری (جاهایی که اطلاعات فیزیکی باید از اندازه گیریهای EFG استنتاج شوند) مفید واقع شود.

۳-۷ ضمیمه: مدل بار نقطه ای

در سالهای ۱۹۷۰ از توابع موج به دلیل عدم توانایی محاسبه دقیق چگالیهای الکترونی (به ویژه در نزدیکی هسته) صرف نظر می شد. در عوض، توزیع بار الکترونها (که در حقیقت پیوسته است) به صورت متمرکز (ناپیوسته) مانند بارهای نقطه ای حول هسته تصور، و به هر هسته مقدار بار موثر Z_n^{eff} نسبت داده می شد. سهم V_{zz} چنین شبکه ای از بارهای نقطه ای می تواند دقیقا با جمع روی کل شبکه محاسبه شود. برای نقاطی از شبکه با گروه نقطه ای $4/mmm$ در ساختار FCC-AuCu₃ می توان نشان داد که این مجموع به عبارت زیر همگرا می شود [۶۳-۶۵ و ۲۷]:

$$V_{zz}^{lat} = \frac{e8.67(Z_R^{eff} - Z_X^{eff})}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \quad (۳-الف ۱)$$

با ثابت شبکه a_0 اکنون اثر توابع موج پیوسته (حساس به جزئیات پیوند شیمیایی یک ناخالصی X_0 و (R, X)) به دو طریق باز تعریف می شود. اول آنکه، EFG ناشی از شبکه بارهای نقطه ای (که برای اتم X_0 خارجی به حساب می آیند و در نتیجه مستقل از ناخالصی X_0 فقط به R و X بستگی دارد) V_{zz}^{lat} را با تغییر شکل ابر الکترونی حول X_0 تقویت می کند. این (تقویت V_{zz}^{lat}) در ضریبی موسوم به عامل ضد استحفاضی اشترنهایمر $(1 - \gamma_{\infty}^{X_0})$ تجلی می یابد، که می تواند با روش هارتری-فوک محاسبه و از جدالهای موجود استخراج [۶۶]. مقادیر $(1 - \gamma_{\infty}^{X_0})$ اغلب بزرگ و مثبتند، مثلا ۳۰.۲۷ برای $X_0 = \text{Cd}$ و ۲۳.۳۴ برای $X_0 = \text{Sn}$. دوم آنکه، الکترونها هدایتی که وارد ناحیه اتم X_0 می شوند باعث افزایش مشابهی با ضریب $(1 - k)$ می شوند. این k ضریب غنی سازی الکترونی نامیده می شود، و مقدار آن در موارد زیادی در حدود ۳ است. حال V_{zz} می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$V_{zz} = (1 - k)(1 - \gamma_{\infty}^{X_0})V_{zz}^{lat}. \quad (۳-الف ۲)$$

ضریب غنی سازی الکترونی یک پارامتر "ول"ی است که روی عدم دقت بخشهای دیگر مدل سرپوش می گذارد. این ضریب فقط از طریق مقایسه یک محاسبه PCM با مقادیر تجربی متناظرش تعیین می شود. این PCM را قطعا غیر قابل پیشگویی می کند تا آنجا که نتوان به مقدار V_{zz} اعتماد کرد. V_{zz} می تواند با ترکیب معادلات (۳-الف ۱) و (۳-الف ۲) بر حسب یک تابع از کمیتهای معلوم، با k و $(Z_R^{eff} - Z_X^{eff})$ به عنوان پارامتر بیان شود.

پارامتر آخری به طور نسبتاً خوش تعریفی فقط به ماتریس میزبان (R و X در RX_3) بستگی دارد، در حالی که k به طور غیر قابل کنترل به شیمی بین ماتریس میزبان و X_0 مربوط می شود.

مدل بار نقطه ای به طور سنتی از دیرباز برای تعبیر گرادیانهای میدان الکتریکی در جامدات مورد استفاده قرار گرفته است. امروزه به خوبی اثبات شده است که محاسبه گرادیان میدان الکتریکی به روش ابتدا به ساکن از هر حیث ارجحتر از PCM است (مراجع [۳۱-۴۹] را ببینید). با این وجود، از بنیاد برانداختن PCM به نظر دشوار می رسد چه برخی هنوز در پی توجیه و بهبود آن هستند [۶۸].

فصل چهارم

کفایت پارامتر استونر I در لاتنایدها و برخی از ترکیبات آنها و اثر پارامتر هابارد در ترکیب مجازی UCd_3

کفایت پارامتر استونر I حاصل از تقریب شیب تعمیم یافته بعلاوه قطبیدگی اسپینی (GGA+SP) با انتخاب خاکهای نادر ($R=Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu$) در ترکیبات RIn_3 و RSn_3 با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن تخمین زده شده است. گرادیانهای میدان الکتریکی (EFG) محاسبه شده در مکان ناخالصی Cd در این ترکیبات قبل از اعمال قطبیدگی اسپینی (GGA) و بعد از اعمال آن (GGA+SP) با هم و با مقادیر تجربی مقایسه شده اند. نتایج GGA نشان می دهند که الکترونهای 4f نقش خود را در تعیین ظرفیت این خاکهای نادر، غیر از Eu، از طریق آنالیز گرادیان میدان الکتریکی به خوبی ایفا می کنند. نتایج GGA+SP نشان می دهند که مکان نوار اشغال شده 4f خاک نادر Eu نسبت به سطح فرمی پس از اعمال قطبیدگی اسپینی موجب بهبود هیبرید شدن حالت های آن با حالت های اشغال شده $5p_{xy}$ ناخالصی Cd می شود. نتایج ظرفیت کمتری برای خاکهای نادر Eu و Yb نسبت به سایر خاکهای نادر در این سری از ترکیبات پیش بینی می کند. این نتایج با مکانیزم پیشنهاد شده در فصل قبل ما در مورد نقش الکترونهای f در تعیین ظرفیت سازگار است. این مکانیزم پیش بینی می کند که افزایش شکافکی حالت های 4f خاک نادر Gd در ترکیب $GdSn_3$ از طریق کنترل جایگزینی آنها با پارامتر دافعه کولمبی روی شبکه ای U گرادیان میدان الکتریکی در

مکان ناخالصی Cd را بهبود بخشید. در پایان این فصل اثر قطبیدگی مداری بر الکترونیهای 5f اتم ارانیموم در ترکیب مجازی UCd_3 بررسی خواهد شد و سازوکار ارایه شده در فصل قبل را برای تحلیل آن بکار خواهیم برد.

۴-۱- دیباچه

رهیافت تابعی چگالی [۱] در نمایش تعمیم یافته خود [۶۹] در چارچوب معادله کوهن-شم [۲] نظریه تابعی چگالی است که به طور وسیعی برای محاسبه خواص حالت پایه مواد چگال با تصویر کردن یک دستگاه بس ذره ای به یک دستگاه غیر برهمکنشی مورد استفاده قرار می گیرد. این نظریه در اصول قادر است خواص حالت پایه را به دقت به دست دهد [۷۰]. تابعی انرژی تبادلی-همبستگی به صورت یک تابع جهانی بر حسب چگالی بار الکترونی مجهول است، و باید تقریب زده شود. برای تقریب زدن تابعی انرژی تبادلی-همبستگی یک راه اصولی با شروع از مدل (تقریب) گاز همگن وجود دارد، جایی که این تابعی می تواند با یک دقت دلخواه با استفاده از روش کوانتومی مونت کارلو ارزیابی شود [۷۱-۷۲]. این روش به تقریب چگالی (اسپینی) موضعی (L(S)DA) منجر شده است [۳ و ۲]، که هنوز هم به کار برده می شود. در این راستا و بر اساس تابعی پیشنهادی LSDA دو رهیافت برای رهایی از قید LSDA یعنی تغییرات آرام چگالی وجود دارد.

رهیافت نخست که به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است به نسخه های گوناگونی از تقریبهای شیب تعمیم یافته (GGA) با به کار بردن پارامترسازیهایی مختلف منجر شده است [۷۳-۷۴ و ۸-۹]. در رهیافت GGA معادله کوهن-شم و LSDA صادق باقی می ماند و تنها انتخاب بهترین پارامترسازی به نظر مشکل می رسد که تحت بحث و بررسی است. پارامترسازیهایی ارایه شده فعلی برای GGA، که ادعا هم نشده است که بهترین باشد، در ارایه یک توصیف دقیق برای دستگاه های به طور قوی همبسته موفق عمل نمی کنند. این هنوز به عنوان یک سوال مطرح است که آیا چنین پارامترسازی ایده آلی به طور عملی قابل دسترس است یا ابدا می تواند وجود داشته باشد به طوری که GGA را ضمن حفظ قید LSD به سمت یک تابع جهانی برای انرژی تبادلی همبستگی رهنمون کند. در هر حال، این نکته به عنوان یک اعتقاد عمومی پذیرفته شده است که LSDA یا GGA محدود شده در ارایه یک توصیف قابل قبول برای مواد 4f موفق عمل نمی کند.

رهیافت دوم طی دو دهه گذشته با در نظر گرفتن همبستگیهای قوی موجود در برخی از مواد به روش چگالی اسپینی موضعی با تصحیح خود انرژی (SIC-LSD) [۷۵-۷۶] و همچنین نسخه های متعددی از روش LDA+U [۷۷-۸۰] منتهی شده است.

۴-۲ روش SIC-LSD

غایت روش SIC-LSD اعمال قید زیر با به کار بردن تقریب چگالی اسپینی موضعی برای انرژی تبادلی-همبستگی است:

$$U[n_{\alpha}^{\sigma}] + E_{XC}^{SIC-LSD}[n_{\alpha}^{\sigma}, 0] = 0, \quad (۱-۴)$$

که در آن $n_{\alpha}^{\sigma}(\vec{r}) = f_{\alpha\sigma} |\Psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})|^2$ چگالی ارییتال $\Psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})$ با اعداد کوانتومی α و σ ، $f_{\alpha\sigma}$ عدد اشغال و U انرژی مستقیم کولنی به صورت زیراند:

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}^3 \int d\vec{r}'^3 \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (۲-۴)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha}^{\sigma}(\vec{r}), \quad (۳-۴)$$

و $E_{XC}^{SIC-LSD} = \sum_{\alpha\sigma} (U[n_{\alpha}^{\sigma}] + E_{XC}^{LSD}[n_{\alpha}^{\sigma}, 0])$ تابعی تبادلی-همبستگی تصحیح شده است.

با وجود موفقیت‌های زیاد [۸۱] روش SIC-LSD با حذف خود انرژی ناصواب $(\delta_{\alpha\sigma})$ ارییتال $\alpha\sigma$:

$$\delta_{\alpha\sigma} = U[n_{\alpha}^{\sigma}] + E_{XC}^{LSD}[n_{\alpha}^{\sigma}, 0], \quad (۴-۴)$$

این روش در باز تولید چگالی حالت‌های (DOS) اکسیدهای فلزی گذاری ناموفق عمل می کند [۷۶ و ۷۰]. این روش همچنین قابلیت تشخیص الکترون‌های جایگزیده را از الکترون‌های غیر جایگزیده یک ارییتال ندارد [۷۶-۵۵]. این بدین معنی است که ابتدا باید پیکربندیهای متفاوت با تعداد الکترون‌های جایگزیده متفاوت اختیار شود و سپس از بین آنها آن پیکربندی که انرژی کل کمتری برای تشکیل نیاز دارد جستجو شود. بعلاوه، اگرچه روش SIC-LSD با نظریه تابعی چگالی به بیان قضایای هوهنبرگ-کوهن سازگار است، لیکن منطبق بر معادلات کوهن-شم نیست، و به ویژه علاجی برای تمام دردهای LSDA به شمار نمی رود [۷۶].

۳-۴ روش LDA+U

هدف روش LDA+U کنترل جایگزیدگی ارییتالهای همبسته قوی با استفاده از پارامتر هابارد U به جای پارامتر استونر I یا پارامتر تبادل قاعده هوند است. این نظریه توسط آنیسیمو [۷۷] و با توجه به موفقیت‌های مدل چندنواری هابارد در توصیف دستگاه‌های به طور قوی همبسته ارایه شده است. برای به کار بردن LDA+U باید از LSDA، که در آن به طور ضمنی فرض شده است که پهنای نوار (W) از انرژی کولمبی لازم برای قرار دادن دو الکترون در یک نقطه شبکه (U) به مراتب بزرگتر باشد، به سمت تابعی دیگری دورشد. این رهیافت به تابعی انرژی ناوردا تحت دوران [۷۸] زیر منجر شده است:

$$E^{LDA+U}[\rho^\sigma(\vec{r}), M_\sigma, \{n^\sigma\}] = E^{LSDA}[\rho^\sigma(\vec{r}), M_\sigma] + E^U[\{n^\sigma\}] - E_{dc}[\{n^\sigma\}] \quad (۱-۳-۴)$$

که در آن جمله اول تابعی انرژی LSDA برحسب تصاویر چگالی ρ ، قطبش M، ماتریس چگالی $\{n\}$ در راستای اسپین σ الکترونهاست. برهمکنش الکترون-الکترون برای الکترونها درون یک ارییتال همبسته قوی، که ارییتالهای 4f در ترکیبات ما هستند، ابتدا مطابق با مدل چند نواری هابارد (E^U) اضافه شده و سپس مطابق مدل گاز همگن (E_{dc}) کم شده است [۷۹ و ۷۳]. به منظور درک مستقیم تاثیر پارامتر U کافی است به طور ساده به انرژی کولمبی برهمکنش الکترونها ارییتال f با یکدیگر، برهمکنشهای f-f، حاصل از LDA (نه LSDA، E_{dc}^{LSDA} بعداً با در نظر گرفتن برهمکنش اسپینی (J) ارایه می شود) به صورت زیر توجه کنیم:

$$E_{dc}^{LDA} = UN(N-1)/2 \quad (۲-۳-۴)$$

که در آن N تعداد کل الکترونها ارییتال f است. در مدل آندرسون [۸۲] الکترونها به دو دسته جایگزیده و غیر جایگزیده تقسیم می شوند. برهمکنش کولمبی الکترونها غیر جایگزیده (الکترونها ارییتالهای s و p) مطابق LDA با رابطه فوق مورد بررسی قرار می گیرند. برهمکنش کولمبی الکترونها جایگزیده (الکترونها ارییتالهای d و 4f و بعضی از 5f ها) به جای رابطه فوق با استفاده از رابطه زیر (که در آن فرض تقریب میدان-متوسط نهفته است) مورد بررسی قرار می گیرند:

$$E^U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (۳-۳-۴)$$

که در آن n_i عدد اشغال ارییتال همبسته مورد نظر است، $N = \sum_i n_i$. بنابراین تابعی زیر را می توان برای الکترونیهای با همبستگی قوی پیشنهاد کرد:

$$E^{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{ij} n_i n_j \quad (۴-۳-۴)$$

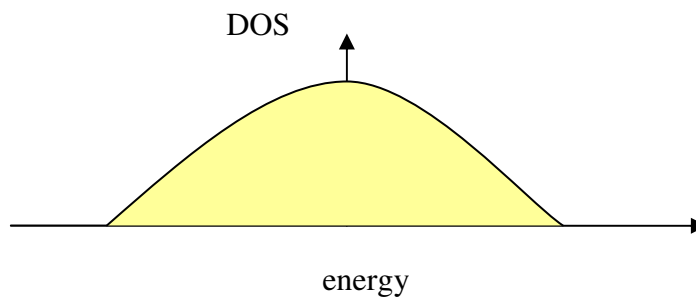
انرژیهای ارییتالی ϵ_i از مشتق معادله فوق نسبت به عدد اشغال n_i به دست می آید:

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (۵-۳-۴)$$

این فرمول ساده انرژی ارییتالی LDA را بسته به عدد اشغال به سطح بالا یا پایین انرژی فرمی انتقال می دهد:

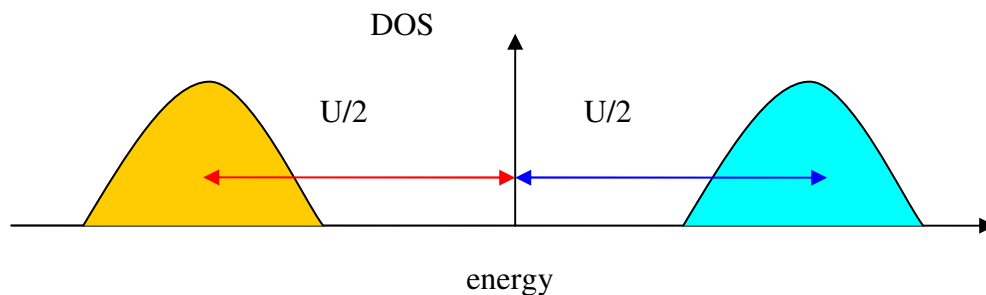
$$\epsilon_i = \begin{cases} \epsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - 1\right) = \epsilon_{LDA} - \frac{U}{2} & ; \quad n_i = 1 \\ \epsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - 0\right) = \epsilon_{LDA} + \frac{U}{2} & ; \quad n_i = 0 \end{cases} \quad (۶-۳-۴)$$

همان طور که ملاحظه می شود ارییتالهای پر یا نوار اشغال شده، $n_i = 1$ ، به اندازه $U/2$ به زیر سطح LDA کشیده شده اند، در حالی که ارییتالهای خالی یا نوار اشغال نشده، $n_i = 0$ ، به اندازه $U/2$ به بالای سطح LDA برده شده اند. به این ترتیب نوار LDA پس از اعمال LDA+U (البته به شکل ساده و خامی که بحث شد) به اندازه U از همدیگر فاصله می گیرند (این فاصله به انتگرال تبدیلی J ، برهمکنش اسپین-مدار و میدان کریستالی نیز بستگی دارد). آنچه که تا اینجا به جز فرمول کلی ۴-۳-۱ بحث شد فقط به این منظور بود که نشان داده شود چطور به طور کیفی می توان نیمه هادیهای موت-هابارد را توجیه کرد. ساختار نواری نیمه هادیهای موت-هابارد در تقریب LDA صحیح فرمی را به صورت زیر قطع می کند که گویای فلز بودن این نیمه هادیهاست که با تجربه در تناقض است:



شکل ۱-۲. یک چگالی حالت صوری حاصل از رفتار غلط LDA برای یک نیمه هادی موت-هابارد. تراز فرمی بر محور عمودی منطبق است.

نوار ظرفیت فوق به دو نوار اشغال شده و اشغال نشده پس از اعمال تقریب LDA+U شکافته می شود. نوار اشغال نشده به اندازه $U/2$ به بالای سطح فرمی و نوار اشغال شده به اندازه $U/2$ پایین سطح فرمی به صورت زیر قرار می گیرند.



شکل ۲-۲. یک چگالی حالت صوری حاصل از رفتار صحیح LDA+U برای یک نیمه هادی موت-هابارد. تراز فرمی بر محور عمودی منطبق است.

پیش بینی نیمه هادیهای موت-هابارد نخستین موفقیت نظریه LDA+U به شمار می رود. پس از درک فیزیکی نقش پارامتر U اکنون می خواهیم به فرمول کلی ۴-۳-۱ باز گردیم. تمام آنچه که مورد نیاز است برای فرمول بندی کردن نظریه LDA+U وجود ناحیه هایی در فضای حقیقی است که تقارن کروی داشته باشند، یعنی جاهایی که ویژگیهای اتمی حالت‌های الکترونی نمود پیدا کنند. کرات اتمی یا همان کرات موفین-تین این امکان را در اختیار می گذارد که نظریه LDA+U را بتوان در چارچوب روش LAPW نیز به کار برد. استفاده از کرات اتمی به ویژه برای عناصر 4f الکترونی بسیار مناسب است، زیرا درجه جایگزیدگی اربیتال 4f هم در فضای مکان و هم در فضای انرژی از سایر اربیتالها بیشتر است. توابع موج، چگالیهای الکترونی، و پتانسیل را می توان درون کرات بر حسب پایه های $|nlm\sigma\rangle$ بسط داد، که در آن i معرف نقطه شبکه، n معرف عدد کوانتمی اصلی، l

معرف عدد کوانتومی مداری، m معرف عدد کوانتومی مغناطیسی، و σ معرف اسپین اند. در اینجا صرفاً برای سادگی n و l را ثابت و معین فرض می کنیم. در این شرایط تمام تغییرات به اعداد کوانتومی m و σ مربوط می شود. ماتریس چگالی به صورت زیر تعریف می شود:

$$n_{mm'}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im } G_{inlm, inlm'}^{\sigma}(E) dE \quad (7-3-4)$$

که در آن $G_{inlm, inlm'}^{\sigma}(E)$ عناصر ماتریس تابع گرین به صورت زیر است:

$$G_{inlm, inlm'}^{\sigma}(E) = \langle inlm\sigma | (E - \hat{H}) | nlm'\sigma \rangle \quad (8-3-4)$$

بر حسب عناصر این ماتریس چگالی، تابعی تعمیم یافته LDA+U به صورت رابطه (۱-۳-۴) به جای رابطه (۳-۴-۳) تعریف می شود. رابطه (۱-۳-۴) بیان می کند که در غیاب قطبیدگی مداری تقریب LSDA کافی است. رابطه (۲-۳-۴) اکنون به صورت زیر به حالتی که برهمکنش اسپینی هم در نظر گرفته شده باشد تعمیم داده می شود:

$$E_{dc}^{LSDA} = \frac{1}{2} UN(N-1) - \frac{1}{2} J[N^{\uparrow}(N^{\uparrow}-1) + N^{\downarrow}(N^{\downarrow}-1)] \quad (9-3-4)$$

که در آن U و J پارامترهای کولمبی و تبادلی استتار شده هستند، و

$$N^{\sigma} = \text{Tr}(n_{mm'}^{\sigma}), \quad N = N^{\uparrow} + N^{\downarrow} \quad (10-3-4)$$

رابطه (۳-۳-۴) هم به حالتی که قطبیدگی مداری در نظر گرفته شده باشد تعمیم داده می شود:

$$E^U[\{n\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^{\sigma} n_{m''m'''}^{-\sigma} - \left(\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle \right) n_{mm'}^{\sigma} n_{m''m'''}^{\sigma} \right\} \quad (11-3-4)$$

که در آن V_{ee} برهمکنشهای کولمبی استار شده در بین الکترونیهای مربوط به اعداد کوانتومی n و l (الکترونیهای nl) هستند.

تمام گفته های فوق را می توان با تغییر هامیلتونی کوهن-شم (LSDA) به صورت زیر خلاصه کرد:

$$\hat{H} = \hat{H}_{LSDA} + \sum_{mm'} |nlm\sigma\rangle V_{mm'}^{\sigma} \langle nlm'\sigma| \quad (۱۲-۳-۴)$$

که این معادل اضافه کردن یک پتانسیل موثر تک-ذره به هامیلتونی تک ذره کوهن-شم است:

$$V_{mm'}^{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m''}^{-\sigma} - \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle \right. \\ \left. - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle n_{m''m''}^{\sigma} \right\} - U \left(N - \frac{1}{2} \right) + J \left(N^{\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (۱۳-۳-۴)$$

تنها چیزی که باقی مانده و باید تعیین شود V_{ee} است. در اینجا کافی است به فرض اساسی اجازه استفاده از روش LDA+U رجوع شود. این فرض بیان می کند که درون کرات برهمکنشها نقش اتمی خود را به طور قابل ملاحظه ای ایفا می کنند. بعلاوه، ادعا شده است که LSDA خودش برای تعیین پارامترهای U و J به روش ابرسلول کفایت می کند. در این روش عناصر ماتریس چگالی باید به طور موضعی مقید شوند بدین معنی که حین حل خودسازگار اجازه تغییر به عناصر ماتریس چگالی $n_{mm'}^{\sigma}$ داده نشود. در این صورت مشتق مرتبه دوم انرژی LSDA نسبت به وردش ماتریس چگالی برهمکنشهای مطلوب (برهمکنشهای کولمبی U و تبادل J) را به دست می دهد. مثلاً برای محاسبه U کافی است که با استفاده از روش LSDA (یا به عبارت بهتر با هامیلتونی تعمیم یافته LDA+U که در آن $U=0, J=0$ اختیار شده باشند) انرژی کل دستگاه را در دو حالت زیر محاسبه کرد:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(n_{4f\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2}, n_{4f\downarrow} = \frac{n_0}{2} \right); \quad (1) \\ & \left(n_{4f\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2}, n_{4f\downarrow} = \frac{n_0}{2} \right); \quad (2) \end{aligned} \right. \quad (۱۴-۳-۴)$$

در این صورت U به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$U = \varepsilon_{4f\uparrow} \left(n_{4f\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2}, n_{4f\downarrow} = \frac{n_0}{2} \right) - \varepsilon_{4f\uparrow} \left(n_{4f\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2}, n_{4f\downarrow} = \frac{n_0}{2} - 1 \right) \quad (۱۵-۳-۴)$$

به طور مشابه پارامتر تبدیلی J نیز به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$J = \varepsilon_{4f\uparrow} \left(n_{4f\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2}, n_{4f\downarrow} = \frac{n_0}{2} - \frac{1}{2} \right) - \varepsilon_{4f\downarrow} \left(n_{4f\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2}, n_{4f\downarrow} = \frac{n_0}{2} - 1 \right) \quad (۱۶-۳-۴)$$

با جزییات بیشتر، عناصر ماتریسی V_{ee} می توانند بر حسب هماهنگهای کروی مختلط و انتگرالهای اسلیتر موثر F^k به صورت زیر بیان شوند:

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m'' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k \quad (۱۷-۳-۴)$$

که در آن $0 \leq k \leq 2l$ ، و

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle \quad (۱۸-۳-۴)$$

اگر پایه $|lm'\rangle$ شامل هماهنگهای کروی مختلط باشد، آنگاه:

$$a_k(m, m', m'', m''') = \sum_{q=-k}^k (2l+1)^2 (-1)^{m+q+m'} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad (۱۹-۳-۴)$$

$$\times \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ -m'' & -q & m''' \end{pmatrix}$$

این انتگرالهای F^k به پارامتر کولمب U و پارامتر J در حالت کلی به صورت زیر وابسته اند:

$$U - J = \sum_{k=0,2,4,\dots}^{2l} F^k \left\{ \frac{1}{(2l+1)2l} \sum_{mm'} C^k(lm, lm) C^k(lm', lm') - C^k(lm, lm') C^k(lm, lm') \right\} \quad (۲۰-۳-۴)$$

که در آن $C^k(lm, lm)$ پارامترهای گانت هستند. برای الکترونهای d فقط به انتگرالهای اسلیتر F^0 ، F^2 و F^4 نیاز داریم، که برای الکترونهای f باید به این مجموعه انتگرال اسلیتر F^6 را نیز افزود. وابستگی انتگرالهای F^k به پارامتر کولمب U و پارامتر استونر J برای ارییتال $3d$ به صورت زیر است:

$$\left\{ \begin{array}{l} U = F^0 \\ J = \frac{F^2 + F^4}{14} \\ \frac{F^2}{F^4} \approx 0.625 \end{array} \right. \quad (۲۱-۳-۴)$$

در حالی که برای الکترونهای f این وابستگی به صورت زیر است:

$$\left\{ \begin{array}{l} U = F^0 \\ J = \frac{286F^2 + 195F^4 + 250F^6}{6435} \\ = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{15} F^2 + \frac{1}{11} F^4 + \frac{50}{429} F^6 \right) \end{array} \right. \quad (۲۲-۳-۴)$$

برای اتم اورانیوم می توان از مقادیر زیر برای انتگرالهای اسلیتر استفاده کرد:

$$(F^0 = 4.5\text{eV} \quad F^2 = 5.34\text{eV} \quad F^4 = 5.08\text{eV} \quad F^6 = 2.95\text{eV}) \quad (23-3-4)$$

هامیلتونی جدید LDA+U در معادله (۴-۳-۱۲) شامل یک پتانسیل وابسته به ارییتال (پتانسیل ارییتال) داده شده به صورت یک عملگر تصویر در معادله (۴-۳-۱۳) است. این بدان معنی است که روش LDA+U ضرورتاً به انتخاب مجموعه ارییتالهای جایگزیده در این عملگر بستگی دارد. این یک نتیجه از طرز فکر پایه رهیافت LDA+U است که از مدل-آندرسون نشات گرفته است و می توان آن را شبه-مدل-آندرسون نیز نامید. این طرز فکر پایه عبارت است از جداسازی فضای وردشی کل به یک زیر فضای جایگزیده ارییتال f (با برهمکنش کولنی بین الکترونهای آن که با یک جمله هابارد-گونه در هامیلتونی مورد مطالعه قرار می گیرد) و یک زیر فضا از تمام حالتیهای دیگر که برای آنها تقریب چگالی موضعی برای درک برهمکنش کولمبی کافی است. بنابراین شرط اعتبار روش LDA+U جایگزیدگی ارییتال مورد بررسی است، چه در غیر این صورت زیر فضای جایگزیده اعتبار خود را از حیث در بر داشتن ویژگیهای اتمی از دست می دهد. نکته بسیار مهم در اینجا است که اگر برای یک ارییتال غیر جایگزیده پتانسیل ارییتال تولید کنیم (مثلاً ارییتال s را به روش LDA+U حل کنیم) حتماً جواب غلط به دست خواهد آمد. این بدین معنی است که قبل از مطالعه یک دستگاه به روش LDA+U حتماً باید از جایگزیدگی ارییتال که می خواهیم برای آن پتانسیل ارییتال تولید کنیم آگاه باشیم. این نکته یعنی اختیار عمل در انتخاب ارییتال جایگزیده اگر چه در مورد ارییتالهای 4f و 3d نگران کننده نیست چرا که واقعاً حتی در جامد جایگزیده اند، اما در مورد ارییتالهای 5f بسیار خطرناک می نماید. علت آن است که گزارشهای ضد و نقیضی در باب جایگزیدگی و یا عدم جایگزیدگی ارییتالهای 5f وجود دارد.

اگرچه به دلیل حضور عملگر پتانسیل ارییتال در هامیلتونی LDA+U سراسرترین روشها آنهاهی هستند که از ارییتالهای اتمی به عنوان پایه استفاده می کنند مانند روش LMTO یا LAPW، اما به دلیل ماهیت جایگزیدگی جمله ارییتال می توان روش LDA+U را به روشهای دیگری که مبتنی بر بسط بر حسب امواج تخت هستند مانند روش شبه پتانسیل نیز تعمیم داد.

با وجود موفقیتهای روش LDA+U اغلب نیاز محاسبه پارامترهای U و J از تابعی غلط انرژی LSDA احساس می شود، که به عنوان یک باطل نما از آن یاد شده است [۷۷]. پارامترهای U و J همانطور که گفته شد می توانند به دقت با استفاده از مدل آندرسون [۸۲] با تشکیل یک ابر یاخته بدون وارد کردن ناخالصی [۱۱] با به کار بردن LSDA محاسبه شوند. در نتیجه جدای از باطل نمای مطرح شده، برخی معتقدند که LDA+U یک روش ابتدا به ساکن است زیرا پارامترهای قابل تنظیمی در آن نیست [۷۹ و ۷۰]. از سوی دیگر، در عمل پارامتر U باید به عنوان یک پارامتر خارجی تنظیم شود [۸۵-۸۳].

۴-۴ شواهد کفایت LSDA

دلایلی دال بر قابلیت LSDA در مطالعه دستگاه‌های به طور قوی همبسته d و f الکترونی وجود دارند که در کنار نواقص بر شمرده نظریات SIC-LSD و LDA+U ما را بر تخمین دقت LSDA حداقل در پیش بینی ظرفیت خاکهای نادر ترقیب کردند. ظرفیت خاکهای نادر در فصل قبل از طریق تحلیل گرادیان میدان الکتریکی مورد مطالعه قرار گرفت. در آنجا نقش الکترونها f در تعیین ظرفیت بررسی شد. سازوکار ارایه شده در آنجا با استفاده از روش مغزه باز به دست آمد. روشهای LDA+U و SIC-LSD خط فکری روش مغزه باز را با شکل مناسبتری دنبال می کنند و روشهای پیشرفته تری نسبت به آن به حساب می آیند. در این فصل قصد داریم بدون استفاده از این روشها به بررسی ظرفیت پردازیم. دلایل اعتقاد ما به قابلیت LSDA در به پیش بینی ظرفیت خاکهای نادر از واقعیتهای زیر سرچشمه می گیرند:

- (الف) محاسبه دقیق پارامتر U با استفاده از LSDA نمی تواند صرفاً اتفاقی برای موارد متعدد انجام شده باشد.
- (ب) چگالی بار محاسبه شده اربیتال $4f$ خاک نادر Gd به سه روش LDA، LSDA و SIC-LSD نشان می دهد که چگالی بار به خوبی با استفاده از LSDA تولید می شود [۵۰].
- (ج) دیوید سینگ نیز طی محاسبات دقیق مبتنی بر LSDA نشان داده است که خواص ساختاری و مغناطش خاک نادر Gd در ساختار شش وجهی پیکده با تجربه در توافق نسبتاً خوبی است [۸۶].
- (د) شواهد (الف) تا (ج) همچنین حدس آنیسمو و همکاران ایشان [۷۷] را در مورد پیش بینی به خوبی در نظر گرفته شدن جمله بار-بار در برهمکنش تقریب زده شده نوع هابارد در نظریه میدان-متوسط در جارچوب LDA تایید می کند.

با توجه به نکات فوق توقع داریم که بتوانیم ظرفیت خاکهای نادر را برطبق سازوکار ارایه شده در فصل قبل ولی این بار بدون استفاده از روش مغزه باز صرفاً با استفاده از LSDA به دست آوریم. در ادامه ثابت خواهیم کرد که روش LDA+U نمی تواند نتایج را بهبود ببخشد. در مورد خاکهای نادر Gd و Eu نشان خواهیم داد که نسبت W/U کوچکتر از ۰.۱ است که متناظر با حد جفت شدگی مدل هابارد است، آن حدی که مدل هابارد را با مدل t - J (مدلی که همبستگی اسپینی تابع موج را بارزتر می کند) هم ارز می کند. از طرف دیگر، نه تنها در LSDA بخش اربیتالی تابع موج نهفته است، بلکه بخش اسپینی آن نیز نمود دارد. بنابراین ما توقع داریم که LSDA توصیف نسبتاً خوبی از حدی که همبستگیهای اسپینی عمده هستند نیز به دست بدهد.

۴-۵ اهمیت کفایت LSDA

تلاشهای زیادی وقف تعیین ظرفیت خاکهای نادر شده است [۸۷]. مشکل تعیین ظرفیت خاکهای نادر از طبیعت دوگانه الکترونیهای $4f$ که اجازه می دهد هم به صورت جایگزیده و هم به صورت غیر جایگزیده رفتار کنند نشأت می گیرد. مدل استاندارد لانتانیدها این مشکل را با اعمال دو شرط بر الکترونیهای f حل کرده است. این دو شرط (که به منظور تصحیح همبستگی قوی بین الکترونها که با روش LSDA کمتر از مقدار واقعی به دست می آید اعمال می شوند) عبارتند از: (۱) با الکترونیهای f باید همانند الکترونیهای اتمی و جایگزیده رفتار شود. (۲) تعداد الکترونیهای پوسته f یک عدد صحیح است. همانطور که ملاحظه می شود مدل استاندارد لانتانیدها فقط بر جایگزیده بودن الکترونیهای f تکیه دارد و طبیعت غیر جایگزیده بودن آنها را نادیده می انگارد. اگر چه این مدل موفقیتهایی در بر داشته است اما شواهدی دال بر انحراف از مدل استاندارد لانتانیدها از طریق محاسبه خواص ساختاری وجود دارد: ثابتهای شبکه لانتانیدها و ترکیبات آنها با استفاده از این مدل بزرگتر از حد معمول به دست می آیند. انحراف از این مدل دو مشکل ایجاد می کند: (الف) هر دو طبیعت جایگزیده بودن و غیر جایگزیده بودن باید توأم در نظر گرفته شوند. این به معنی شکافتگی نوار f است. (ب) تعداد الکترونیهای f می تواند عدد کسری باشد. برای حل مشکل (الف) چهار روش وجود دارد: (۱) روش مغزه باز. در این روش با الکترونیهای جایگزیده مانند الکترونیهای مغزه رفتار می شود در حالی که اربیتال f از ناحیه ظرفیت حذف شده است. مغزه فرض کردن الکترونیهای جایگزیده f این سوال را مطرح می کند که آیا جایگزیدگی الکترونیهای f به اندازه الکترونیهای مغزه است و یا کمتر از آن است. پاسخ این است که جایگزیدگی الکترونیهای f از الکترونیهای مغزه اندکی کمتر است. پیامد حذف شدن اربیتال f از ناحیه ظرفیت به انتقال یافتن الکترون (الکترونیهای) غیر جایگزیده f به اربیتالی غیر از f که گنجایش پذیرش الکترون داشته باشد می انجامد. این اربیتال دارای گنجایش اربیتال $5d$ است. به این ترتیب الکترون غیر جایگزیده f هویتی از نوع دیگر یعنی نوع d خواهد یافت. در این صورت این سوال مطرح است که آیا گستردگی الکترون غیر جایگزیده f در اربیتال d بیش از گستردگی این الکترون f اگر در اربیتال f می بود نیست. پاسخ سوال متأسفانه مثبت است، اما از جایگزیده فرض کردن تمام الکترونها f یا به عکس از رها کردن تمام الکترونیهای f در سطح فرمی تقریب بهتری به شمار می رود. (۲) روش شبه مغزه باز. در این روش با الکترونیهای جایگزیده مانند الکترونیهای شبه مغزه رفتار می شود در حالی که اربیتال f از ناحیه ظرفیت حذف شده است. پس این روش تقریباً شبیه روش مغزه باز است با این تفاوت که اشکال اول روش مغزه باز بر آن وارد نیست، اما اشکال دوم کماکان وجود دارد. (۳) روش SIC-LSD. این روش شبیه به روش مغزه باز است با دو تفاوت عمده: اول آنکه اربیتال f از ناحیه ظرفیت حذف نمی شود (اشکال دوم روش مغزه باز وجود ندارد) و دوم آنکه تصحیح انرژی در تابعی SIC-LSD لحاظ شده است. تصحیح انرژی در تابعی

SIC-LSD این امکان را فراهم می آورد که انرژی دو پیکربندی متفاوت (مثلا پیکربندی ظرفیت دو و پیکربندی ظرفیت سه) را بتوان باهم مقایسه کرد و آن پیکربندی که به انرژی کمینه می انجامد را به عنوان پیکربندی حالت پایه گزینش کرد. این مقایسه در روشهای مغزه باز و شبه مغزه باز همیشه به نتیجه مطلوب (به دلیل عدم تصحیح انرژی) نمی انجامد. تصحیح انرژی در روش مغزه باز یا شبه مغزه باز با دادههای تجربی یا دادههای حاصل از محاسبات ابتدا به ساکن دقیق اتمی امکان پذیر است، که در این صورت به آنها روش ترکیبی گویند. لفظ "ترکیب" به ترکیب نتایج محاسبات بلوری با دادههای تجربی یا با دادههای محاسبات اتمی اشاره دارد. (۴) روش LDA+U این روش به طور خودکار با تغییر U، J و ماتریس چگالی یک پیکربندی به دستگاه نسبت می دهد. در اینجا لازم نیست که الکترونها جایگزیده مانند روش مغزه باز (یا روش SIC-LSD) به ناحیه مغزه یا مانند روش شبه مغزه باز به ناحیه شبه مغزه انتقال یابند. به عبارت دیگر کنترل جایگزیدگی از طریق پارامترهای U، J، و عناصر ماتریسهای چگالی صورت می پذیرد. همانطور که ملاحظه می شود یک نقطه مشترک و ابهام آمیز در این چهار روش وجود دارد و آن کنترل جایگزیدگی الکترونهاست. این ابهام با در نظر گرفتن مشکل (ب) ناشی از انحراف از مدل لاتانیدها مبهم تر نیز می شود. گزارشاتی مبنی بر مشاهده ظرفیتهای کسری برای خاکهای نادر در ترکیبات مختلف وجود دارد. کنترل جایگزیدگی در این صورت فقط اختصاص به تفکیک یک الکترون غیر جایگزیده نمی باشد، که این به معنی افزایش احتمال وجود تعداد پیکربندیهاست. اهمیت LSDA اکنون روشن است. اگر با یک روش ابتدا به ساکن بدون تغییر پیکربندی یا پارامترهایی که پیکربندی را تغییر می دهند قادر به تشخیص ظرفیت خاکهای نادر باشیم آنگاه از معضل بزرگ جستجوی پیکربندیهای متفاوت رهایی خواهیم یافت. نقش الکترونها f در تغییر ظرفیت در فصل قبل بحث شد، در این فصل نشان خواهیم داد که این نقش با استفاده از LSDA (بدون استفاده از روش مغزه باز) یک بار دیگر ایفا خواهد شد.

۴-۶ پارامتر استونر I

نظریه تابعی-چگالی-اسپینی (SDFT) هوهنبرگ-کوهن-شم که برای محاسبه خواص مغناطیسی فلزات به کار می رود، مدل نواری شبه استونری نام دارد. شکافتگی نوارهای اسپین بالا و پایین حاصل از به کار بردن LSDA در SDFT تقریباً مستقل از بردار موج و متناسب با پارامتر وابسته به انرژی استونر I است. این نتیجه امکان به دست آوردن خواص مغناطیسی را صرفاً از چگالی حالتیهای پارامغناطیس و پارامتر استونر I فراهم می آورد. همانطور که در بخش قبل گفته شد الکترونها f یک ماهیت دوگانه دارند. نظریه های مغناطیسی نواری مانند نظریه استونر بر غیر جایگزیده بودن الکترونها به طور قوی همبسته تاکید می کنند. ویژگیهای اصلی مدل استونر عبارتند از: (الف) جایگزیده فرض نکردن الکترونها و توصیف آنها در نواحی ظرفیت (در نوارهایی که نزدیک سطح فرمی

هستند): شکل نوارهای ظرفیت در مدل اصلی استونر سهمی فرض شده است. (ب) معرفی انرژی تبادل، که متناسب با مربع مغناطش است: ظریب تناسب در مدل اولیه استونر پارامتر استونر نامیده می شود. بنابراین نتیجه می گیریم که می توان پارامتر استونر را به صورت مشتق مرتبه دوم انرژی تبادل، $I = \frac{\partial^2 E_{XC}}{\partial M^2}$ ، نسبت به ممان مغناطیسی نیز تعریف کرد. از آنجا که خواص مغناطیسی فقط در جمله تبادل نهفته است نتیجه می گیریم که می توان پارامتر استونر را از مشتق مرتبه دوم انرژی کل حاصل از LSDA نسبت به مغناطش نیز به دست آورد.

$$E^{LSDA} = E^{LDA}\{n(\vec{r})\} + E_{XC}^{LSDA}\{n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})\} - E_{XC}^{LDA}\{n(\vec{r})\} \quad (۱-۶-۴)$$

$$I = \frac{\partial^2 E^{LSDA}}{\partial M^2} \quad (۲-۶-۴)$$

$$= \frac{\partial^2 E^{LDA}\{n(\vec{r})\}}{\partial M^2} + \frac{\partial^2 E_{XC}^{LSDA}\{n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})\}}{\partial M^2} - \frac{\partial^2 E_{XC}^{LDA}\{n(\vec{r})\}}{\partial M^2}$$

که در آن جملات اول و آخر صفرند چون انرژی کل و تبدالی همبستگی LDA مستقل از قطبیدگی اسپینی است، بنابراین:

$$I = \frac{\partial^2 E^{LSDA}}{\partial M^2} = \frac{\partial^2 E_{XC}^{LSDA}\{n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})\}}{\partial M^2} \quad (۳-۶-۴)$$

شکل نوارهای ظرفیت حاصل از نظریه تابعی چگالی لزوما سهمی نیست، ولی در آن مشتق مرتبه دوم انرژی کل (تبادل) نسبت به مغناطش خوش تعریف است. به همین دلیل پارامتری که با این مشتق گیری از نظریه تابعی چگالی در تقریب LSDA به دست می آید پارامتر تعمیم یافته استونر یا به طور ساده پارامتر استونر نامیده می شود. گاهی به بدست آوردن پارامتر (تعمیم یافته) استونر I به ترتیبی که بیان شد به دست آوردن مدل استونر از نظریه تابعی چگالی گفته می شود. مساله اصلی در به دست آوردن مدل استونر از نظریه تابعی چگالی تعیین شکافتگی نوارها با اسپینهای مختلف است. شکافتگی نوارها ناشی از یک کاهش (افزایش) پتانسیل تبدالی-همبستگی است، که در حالت کلی تابعی از مغناطش $M(\vec{r})$ است:

$$V_{\uparrow} - V_{\downarrow} = \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta n_{\uparrow}(\vec{r})} - \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta n_{\downarrow}(\vec{r})} = f(\vec{r})M(\vec{r}) \quad (۴-۶-۴)$$

که مقدار چشمداشتی آن شکافتگی نوارهای انرژی را تعیین می کند:

$$\left\langle \Psi_n^{\bar{k}} \left| V_{\uparrow} - V_{\downarrow} \right| \Psi_n^{\bar{k}} \right\rangle = \varepsilon_{\uparrow}^{kn} - \varepsilon_{\downarrow}^{kn} = \Delta \varepsilon^{kn} \quad (5-6-4)$$

در صورتی که مغناطیدگی کوچک باشد شکافتگی فوق نیز تقریباً مستقل از بردار موج $\bar{k}$ است و می توان نوشت:

$$\left\langle \Psi_n^{\bar{k}} \left| f(\vec{r}) M(\vec{r}) \right| \Psi_n^{\bar{k}} \right\rangle = \Delta \varepsilon^{kn} \approx -M \left\langle \Psi_n^{\bar{k}} \left| f'(\vec{r}) \right| \Psi_n^{\bar{k}} \right\rangle = -MI \quad (7-6-4)$$

یعنی شکافتگی ناشی از قطبیدگی متناسب با پارامتر استونر I با ضریب تناسب M است. خواص مغناطیسی حالت پایه را می توان از معادله (7-6-4) و حل خودسازگار معادلات کوهن-شم به دست آورد. دمای کوری دمایی است که در آن رابطه زیر برقرار باشد:

$$\int_{\alpha}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{1}{I(\varepsilon_F)} \quad (8-6-4)$$

که در آن $N(\varepsilon)$ چگالی حالتها بر واحد اتم و اسپین، $f(\varepsilon) = (1 + \exp\{(\varepsilon - \mu)/KT\})^{-1}$ تابع توزیع فرمی دیراک، و α ضریب به کار رفته در تقریب X_{α} است. در دمای صفر معادله (8-6-4) به محک استونر به صورت زیر ساده می شود:

$$I(\varepsilon_F) N(\varepsilon_F) > 1 \quad (9-6-4)$$

رابطه فوق بیان می کند که یک فلز در مقابل گذار فرومغناطیس ناپایدار می شود اگر چگالی حالتها در سطح فرمی از معکوس پارامتر استونر I بزرگتر باشد. از معادلات (7-6-4) و (9-6-4) می توان رابطه زیر را برای شکافتگی ترازها به دست آورد:

$$\Delta \varepsilon = \frac{M}{N(\varepsilon_F)} \quad (10-6-4)$$

استفاده از روش LDA+U سبب پهنتر شدن چگالی حالتها و در نتیجه کاهش چگالی حالتها در سطح فرمی، $N(\epsilon_F)$ ، و در پی آن افزایش شکافتگی $\Delta\epsilon$ می شود (شکلهای ۴-۱ و ۴-۲ را ببینید)، اما باید توجه کرد که مغناطش در اثر اضافه شدن برهمکنشهای جدید (ناشی از پتانسیل ارییتال) نیز تغییر می کند. بنابراین ممکن است یک ماده که LSDA آن را فرومغناطیس پیش بینی می کند پس از اعمال LDA+U پارامغناطیس گزارش شود. پارامتر استونر در تقریب LSDA از رابطه زیر به دست می آید:

$$I^{\text{LSDA}} \approx \frac{U - J}{2I + 1} \quad (۱۱-۶-۴)$$

که از مرتبه پارامتر تبادلی J است. U-J مرتبه شکافتگی ترازها در تقریب LSDA را نشان می دهد. در تقریب LDA+U پارامتر استونر از رابطه زیر به دست می آید:

$$I^{\text{LDA+U}} \approx \frac{U + 2IJ}{2I + 1} \quad (۱۲-۶-۴)$$

در رابطه فوق صورت کسر یعنی U+2IJ شکافتگی ترازها در تقریب LDA+U را نشان می دهد.

۴-۷ جزئیات محاسباتی

برای محاسبه خواص ساختاری ترکیبات RIn_3 و RSn_3 و گرادیان میدان الکتریکی، V_{zz} ، در مکان Sn، و ناخالصی Cd در آنهاما ابتدا روش FP-LAPW آن گونه که در کد WIEN97 شامل شده است را بکار بردیم [۴۲]. وقتی مطلع شدیم که در نسخه جدید کد که هنوز توزیع نشده بود گرادیان میدان الکتریکی با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته بعلاوه ارییتالهای موضعی (APW+lo) در قیاس با روش LAPW سریعتر همگرا می شود [۲۱]. ما نیز از روش APW+lo، [۱۳] برای محاسبه V_{zz} در مکان ناخالصی Cd در ترکیب GdSn_3 آن طور که در کد WIEN2k لحاظ شده است استفاده کردیم [۵۷]. ثابتهای شبکه تجربی برای انجام کلیه محاسبات بکار رفته اند [۴۱ و ۲۷]. روش لیختشتاین و سایرین [۷۸] که تعمیم روش قدیمی LDA+U محسوب می شود برای محاسبه V_{zz} در مکان ناخالصی Cd در ترکیبات GdSn_3 مورد استفاده قرار گرفته است. با روش (قدیم یا جدید) LDA+U علاوه بر قطبیدگی اسپینی بر قطبیدگی مداری نیز تاکید می شود. روش قدیمی LDA+U به انتخاب یک پایه خاص بستگی دارد (ارییتال موافین-تین خطی (LMTO))، در حالیکه نتایج فیزیکی باید مستقل از پایه

باشند. روش جدید لیختشتاین تابعی LDA+U را به گونه ای تعمیم داده است که مستقل از انتخاب پایه باشد. این بدین معنی است که در روش جدید عملگر هامیلتونی تحت دوران ناورد است. در اینجا از روش LDA+U^{SIC} [۸۳]، استفاده شده است تا خود-برهمکنش الکترون تقریباً حذف شود به گونه ای که حد اتم-گونه LSDA صادق باشد. روش دیگر LDA+U^{DFT} [۸۳]، (برای Gd) به سختی همگرا می شود و اصلاً مناسب نیست. از مقادیر ثابت $U=6.7$ eV و $J=0.7$ eV برای انتگرالهای کولمبی و تبدلی استفاده شده است. در فصل قبل نشان دادیم که واهلش یونهای همسایه ناخالصی Cd در ابر سلول ۱۶ اتمی ما، فقط 3% مقدار V_{zz} را تغییر می دهد، که برای مقصود فعلی ما هنوز هم قابل قبول است. مقدار $R_{MT} = 2.5$ bohr برای Sn یا In در کلیه حالات در نظر گرفته شده است. R_{MT} برای Cd و برای R در کلیه حالات برابر 2.65 bohr در نظر گرفته شد. بیشینه l برای امواج درون کرات اتمی به $l_{max} = 10$ برای ترکیبات RSn₃ و $l_{max} = 12$ برای ترکیبات RIn₃ محدود شده است. امواج تخت در ناحیه خارج از کرات بر حسب امواج تخت با انرژی قطع $k_{max} = 8/R_{MT}^{min}$ برای یاخته کوچک و $k_{max} = 7/R_{MT}^{min}$ برای ابر سلول بسط داده شده اند. چگالی بار تا انرژی قطع $G_{max}=16$ بسط فوریه داده شده اند. یک شبکه با ۱۶۵ نقطه k برای سلول کوچک و 75 برای ابر سلول در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوین، برگزیده شدند. بخش غیرکروی پتانسیل بر حسب هماهنگهای شبکه تا $L=6$ بسط داده شده اند.

۴-۸ خواص ساختاری

۴-۸-۱ خاکهای نادر خالص

در حالت کلی اعتقاد بر این است که لانتانیدها از عنصر La با عدد اتمی 57 شروع و به عنصر Lu با عدد اتمی 71 ختم می شوند. اربیتال 4f این عناصر به تدریج با افزایش عدد اتمی پر می شود. پر شدن تدریجی لایه 4f متناظر با کاهش تدریجی حجم اتمی است. این پدیده انقباض لانتانیدی نام دارد. تمام لانتانیدها در حالت فلزی سه ظرفیتی هستند غیر از Eu و Yb که دو ظرفیتی اند. تجربه نشان داده است که انقباض لانتانیدی در Eu و Yb نقض می شود. علت این پدیده به تغییر شیمی این دو فلز نسبت به فلزهای دیگر لانتانیدی ارتباط دارد. حجم یاخته بسیط دو فلز Eu و Yb نسبت به سایر فلزات لانتانیدی بزرگتر اند. این دو افزایش ناگهانی در روند کاهشی انقباض لانتانیدی به کاهش ظرفیت این دو فلز مربوط شده است. در اینجا می خواهیم با محاسبات ابتدا به ساکن این دو جهش ناگهانی را باز تولید کنیم. در شرایط متعارف ساختار همه لانتانیدها غیر از Eu ساختارهایی پکیده هستند: fcc، dhcp، dhcp و Sm-گونه. دو ساختار آخر، dhcp و Sm-گونه ساختارهایی میانه بین hcp و fcc هستند. در اینجا ما برای سادگی همه ساختارها را (غیر از Eu) با یک ساختار fcc تقریب زده ایم. ما Yb را در دو

ساختار hcp و fcc مورد مطالعه قرار داده ایم و در یافتیم که تقریب ساختاری فوق تاثیر ناچیزی بر نتایج می گذارد. در اینجا ما برای Eu ساختار اصلی آن یعنی bcc را مورد استفاده قرار داده ایم. حجم یاختهای بسیط خاکهای نادر Sm، Eu، Gd، Tm، Yb، Lu در جدول ۴-۸-۱ نوشته شده اند. این نتایج با محاسبه انرژی کل یاخته بسیط به صورت تابعی از حجم آن و برازش نتایج با معادله حالت بریچ-مورناگان [۹۲] به دست آمده اند. این نتایج با استفاده از GGA برای تقریب تابعی انرژی تبادلی-همبستگی محاسبه شده اند. برای مقایسه اثر شکافتگی نوارهای 4f متناسب با پارامتر استونر محاسبات با اعمال قطبیدگی اسپینی، GGA+SP، تکرار شده اند. نتایج حاصل از GGA+SP با محاسبات مغزه باز با اختیار پیکربندیهای متفاوت و همچنین با مقادیر تجربی مقایسه شده اند.

جدول ۴-۸-۱: حجمهای محاسبه شده یاخته های بسیط خاکهای نادر با استفاده از تقریب گروادیان شیب تعمیم یافته بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA) و با در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA+SP). این محاسبات پس از تغییر پیکربندی الکترونی برای ظرفیتهای دو و سه تکرار شده اند: (الف) ظرفیت دو بدون قطبیدگی اسپینی (GGA^{divalent}) و با قطبیدگی اسپینی (GGA+SP^{divalent}). (ب) ظرفیت سه بدون قطبیدگی اسپینی (GGA^{trivalent}) و با قطبیدگی اسپینی (GGA+SP^{trivalent}). ساختار همه خاکهای نادر fcc فرض شده است غیر از Eu که ساختار اصلی آن bcc در این محاسبات به کار رفته است.

	Sm	Eu	Gd	Tm	Yb	Lu
GGA	178.29	172.02	176.42	194.84	193.00	185.42
GGA+SP	211.79	240.62	198.57	187.59	193.00	185.42
GGA^{divalent}	297.13	295.69	284.24	265(6)	264.50	262.53
GGA^{trivalent}	222.49	221.05	209.60	191(2)	189.86	187.89
GGA+SP^{divalent}	297.14	295.48	285.12	266.63	264.23	262.26
GGA+SP^{trivalent}	222.77	221.11	210.75	192.26	189.86	187.89
مقادیر تجربی	223.51	324.38	223.39	199.99	278.35	199.05

نتایج GGA انقباض لانتانیدی را به خوبی نشان می دهد. این انقباض بر خلاف تجربه شامل Eu و Yb هم می شود. اعمال قطبیدگی اسپینی از یک سو حجمهای تعادلی یاخته های بسیط Sm، Eu، و Gd را افزایش می دهد و از سوی دیگر حجم تعادلی Tm را کاهش می دهد در حالی که حجمهای تعادلی Yb و Lu را ثابت نگاه می دارد. اعمال قطبیدگی اسپینی نه تنها به طور کلی حجمهای تعادلی را با تجربه نسبت به GGA سازگارتر می کند،

بلکه سبب می شود که حجم تعادلی خاکی نادر Eu نسبت به Sm و Gd و حجم تعادلی خاک نادر Yb نسبت به Tm و Lu بزرگتر شوند. افزایش حجم در حالت کلی (نه همیشه) پس از اعمال قطبیدگی اسپینی طبیعی و قابل پیش بینی است. علت این پدیده بهتر شدن چگالی حالتها غالباً پس از اعمال قطبیدگی اسپینی است، که با رابطه (۴-۶-۱۰)، $\Delta\epsilon = \frac{M}{N(\epsilon_F)}$ ، قابل توجیه است. برای آنکه نشان دهیم (علی رغم نظر بعضی از پژوهشگران) این پدیده همواره روی نمی دهد دو حالت زیر را در نظر می گیریم: (الف) قبل از اعمال قطبیدگی اسپینی با $M^1 \approx 0, \Delta\epsilon^1 \approx 0, N^1(\epsilon_F)$ و (ب) بعد از اعمال قطبیدگی اسپینی $M^2, \Delta\epsilon^2, N^2(\epsilon_F)$. هر چند در حالت (الف) توقع شکافتگی و مغناطش نداریم ولی آنها را مقادیر غیر صفر اما بسیار کوچک در نظر می گیریم تا امکان مقایسه با حالت (ب) به وجود آید. از مقایسه این دو حالت خواهیم داشت:

$$\frac{N^2(\epsilon_F)}{N^1(\epsilon_F)} = \frac{M^2}{M^1} \frac{\Delta\epsilon^1}{\Delta\epsilon^2} \xrightarrow{M^1, \Delta\epsilon^1 \rightarrow 0} \frac{M^2}{\Delta\epsilon^2} \quad (۴-۸-۱)$$

حال با استفاده از رابطه (۴-۶-۷) می توان رابطه فوق را به صورت زیر ساده کرد:

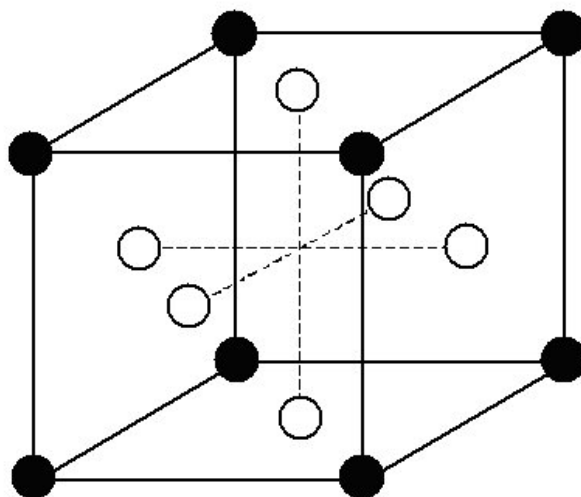
$$\frac{N^2(\epsilon_F)}{N^1(\epsilon_F)} \longrightarrow \frac{M^2}{\Delta\epsilon^2} = \frac{M^2}{M^2 I} = \frac{1}{I} \quad (۴-۸-۲)$$

همان طور که ملاحظه می شود پهن شدگی پس از اعمال قطبیدگی اسپینی به پارامتر استونر I بستگی دارد. اگر پارامتر استونر I بزرگتر از یک باشد پس از اعمال قطبیدگی اسپینی چگالی حالتها در سطح فرمی کاهش می یابد، که معادل با بهتر شدن چگالی حالتها و در پی آن افزایش حجم یاخته بسیط است. اگر پارامتر استونر I کوچکتر از یک باشد پس از اعمال قطبیدگی اسپینی چگالی حالتها در سطح فرمی افزایش می یابد، که معادل با جایگزیده تر شدن چگالی حالتها و در پی آن کاهش حجم یاخته بسیط است. این نشان می دهد که پارامتر استونر Tm حاصل از GGA+SP (نه لزوماً مقدار تجربی آن) در حالت فلزی خود (نه در هر ترکیبی) بر خلاف سایر خاکهای نادر بزرگتر از یک است. این را مولف نکته ای قابل تأمل و درخور تعمق می داند که GGA+SP بدون ملاحظات خاص از قبیل LDA+U یا SIC-LSD یا مغزه باز و غیره حجمهای تعادلی بیشتری برای عناصر Eu و Yb سازگار با تجربه به دست می دهد. گویی قطبیدگی اسپینی ظرفیت کمتر این دو عنصر خاک نادر (Eu, Yb) را تشخیص می دهد: برای یادآوری اهمیت مساله بخش ۴-۵ را ببینید.

با این وجود نمی توان انکار کرد که ملاحظات مغزه باز نتایج را در جهت سازگاری بیشتر با تجربه سوق می دهند. نتایج مغزه باز نشان می دهند که پیکربندی دو ظرفیتی برای Eu و Yb نسبت به پیکربندی سه ظرفیتی گزینش بهتری است و انطباق بیشتری با تجربه دارد. این نتایج همچنین پیکربندی سه ظرفیتی را در قیاس با مقادیر تجربی برای سایر خاکهای نادر پیش بینی می کنند. نکته دیگر در باب محاسبات مغزه باز این است که اثر قطبیدگی اسپینی پس از ملاحظات مغزه باز قابل چشم پوشی است. این نکته گویای این امر است که قطبیدگی اسپینی فقط بر الکترونهای 4f (غیر پر) خاکهای نادر اثر دارد. پس از ساخت پیکربندی سه ظرفیتی تمام الکترونهای f غیر از یکی به درون مغزه انتقال داده شده اند و فقط یک الکترون f در ناحیه ظرفیت وجود دارد که قطبیدگی اسپینی می تواند بر آن تاثیر گذار باشد. در حالی که پس از ساخت پیکربندی دو ظرفیتی تمام الکترونهای f به درون مغزه انتقال داده شده اند و دیگر الکترون f وجود ندارد که قطبیدگی اسپینی بر آن تاثیر گذار باشد. به همین دلیل تاثیر کوچک اما غیر صفر قطبیدگی اسپینی بر پیکربندیهای سه ظرفیتی در قیاس با تاثیر تقریباً صفر قطبیدگی اسپینی بر پیکربندیهای دو ظرفیتی قابل مشاهده است.

۴-۸-۲ خاکهای نادر در ترکیبات RIn_3 و RSn_3

در شرایط متعارفی بر خلاف لانتانیدهای خالص ساختار همه ترکیبات RIn_3 و RSn_3 یکسان و از نوع $AuCu_3$ است (شکل ۴-۸-۱) که متناظر با گروه فضایی $Pm3m$ می باشد. گروه نقطه ای نقاطی از شبکه که خاکهای نادر در آن واقع شده اند $m3m$ است، در حالی که گروه نقطه ای نقاطی از شبکه که Sn یا In در آن واقع شده اند $4/mmm$ است. تقارن گروه نقطه ای $m3m$ مکعبی است، در حالی که تقارن گروه نقطه ای $4/mmm$ چهاروجهی است. تجربه انقباض لانتانیدی در این ترکیبات را همانند خاکهای نادر خالص نشان می دهد. انقباض لانتانیدی به ازای خاکهای نادر Eu و Yb در این ترکیبات نیز نقض می شود، که علت آن با تغییر ظرفیت این دو خاک نادر ارتباط دارد. در اینجا چون ساختار همه ترکیبات یکسان است می توان به جای حجم یاخته بسیط پارامتر شبکه آنها را با هم مقایسه کرد. در این مقایسه خطای ساختاری وارد نمی شود، زیرا ساختار این ترکیبات یکسان و در قیاس با خاکهای نادر خالص تقریب زده نشده است.



شکل ۲-۳. ساختار متعارف RX_3 . سیاه R و سفید Sn یا In .

پارامترهای شبکه ترکیبات $LuIn_3$ ، $YbIn_3$ ، $TmIn_3$ ، $GdSn_3$ ، $EuSn_3$ ، $SmSn_3$ در جدول ۲-۸-۴ نوشته شده اند. این نتایج با محاسبه انرژی کل یاخته بسیط به صورت تابعی از حجم آن و برازش نتایج با معادله حالت بریچ-مورناگان [۹۲] به دست آمده اند.

این نتایج با استفاده از LDA و GGA برای تقریب تابعی انرژی تبادلی-همبستگی محاسبه شده اند. برای مقایسه اثر شکافتگی نوارهای 4f متناسب با پارامتر استونر محاسبات با اعمال قطبیدگی اسپینی، GGA+SP، تکرار شده اند.

جدول ۲-۸-۴: ثابتهای شبکه محاسبه شده ترکیبات RIn_3 و RSn_3 با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA)، تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA) و با در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA+SP).

	SmSn ₃	EuSn ₃	GdSn ₃	TmIn ₃	YbIn ₃	LuIn ₃
LDA	4.5296	4.5149	4.5133	4.4337	4.4429	4.4337
GGA	4.6538	4.6498	4.6483	4.5892	4.5938	4.5660
GGA+SP	4.7081	4.7149	4.6826	4.5932	4.5942	4.5660
Expt.	4.69 ^{a, b}	4.75 ^{a, b}	4.68 ^{a, b}	4.560 ^b	4.610 ^b	4.551 ^b

^aRef. [۲۲].

^bRef. [۴۱].

نتایج LDA و GGA هردو انقباض لانتانیدی را نشان می دهد. این انقباض بر خلاف تجربه شامل $EuSn_3$ و $YbIn_3$ هم می شود. اعمال قطبیدگی اسپینی ثابتهای شبکه را افزایش می دهد. اعمال قطبیدگی اسپینی نتایج را به تجربه نزدیکتر می کند و سبب می شود که ثابت شبکه $EuSn_3$ بزرگتر از $SmSn_3$ و $GdSn_3$ شود. اعمال

قطبیدگی اسپینی در اینجا (برخلاف خاکهای نادر خالص) ثابت شبکه $TmIn_3$ را کاهش نمی دهد. این نشان می دهد که پارامتر استونر پس از رقیق کردن Tm با اتمهای In به صورت ترکیب فلزی $TmIn_3$ از یک کوچکتر شده است (رابطه ۴-۸-۲ را ببینید). اگرچه پارامترهای شبکه را می توان به طور دقیق از طریق برازش داده های انرژی-حجم با یک معادله حالت مناسب به دست آورد، اما مقادیری که از این طریق برای مدول انبوه و مشتق آن به دست می آیند حساس به محدوده برازش می باشند. در نتیجه، برای نتایج نشان داده شده در جدول ۴-۸-۳ فقط یک تحلیل کیفی قابل اعتماد به نظر می رسد و ما نمی توانیم به طور کامل از نظر کمی به مقادیر اعتماد کنیم.

جدول ۴-۸-۳: مدول انبوه و مشتق آن برای ترکیبات RIn_3 و RSn_3 محاسبه شده با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA)، تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA) و با در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA+SP).

	SmSn ₃	EuSn ₃	GdSn ₃	TmIn ₃	YbIn ₃	LuIn ₃
B_0 (LDA)	65.5166	59.7861	62.5488	73.0315	70.5960	77.4676
B'_0 (LDA)	2.5090	2.3124	2.9484	5.7888	5.0886	4.7079
B_0 (GGA)	63.5314	61.0201	59.6287	53.4400	55.1802	62.6042
B'_0 (GGA)	3.4782	3.4009	3.5602	4.9368	4.4862	4.1598
B_0 (GGA+SP)	58.0105	54.2388	64.3175	55.7878	55.0811	62.6481
B'_0 (GGA+SP)	4.3542	5.0635	4.6881	4.7092	4.4024	4.1549

بعلاوه چون بر طبق اطلاعات فعلی ما داده های تجربی برای مدول انبوه و مشتق آن هنوز گزارش نشده اند، در نتیجه نتایج ما فقط یک پیش بینی برای مطالعات آتی تلقی می شوند. با این وجود نمی توان از ذکر این نکته صرف نظر کرد که اعمال قطبیدگی اسپینی سبب کاهش مدول انبوه در ترکیب $EuSn_3$ نسبت به $SmSn_3$ و $GdSn_3$ و به طور مشابه در ترکیب $YbIn_3$ نسبت به $TmIn_3$ و $LuIn_3$ می شود. به عکس اعمال قطبیدگی اسپینی موجب افزایش مشتق مدول انبوه در ترکیب $EuSn_3$ نسبت به دو ترکیب $GdSn_3$ و $SmSn_3$ می شود.

۹-۴ گرادیان میدان الکتریکی

۹-۴-۱ گرادیان میدان الکتریکی در مکان Sn در ترکیبات RSn_3

مولفه V_{zz} تانسور گرادیان میدان الکتریکی (EFG) به عنوان یک کمیت حساس به عدم تقارن کروی چگالی بار الکترون در نزدیکی هسته در مکان ^{119}Sn در ترکیبات RSn_3 محاسبه شده است. در اینجا بر خلاف فصل قبل که از یک ثابت شبکه میانگین گیری شده استفاده شده بود از ثابتهای شبکه تجربی استفاده شده است. محاسبات با تقریبهای چگالی موضعی و شیب تعمیم یافته برای تابعی چگالی انجام شده اند. تاثیر قطبیدگی اسپینی بر تقریب شیب تعمیم یافته (GGA+SP) با نتایج LDA، GGA و داده های تجربی مقایسه شده است. نتایج در جدول ۹-۴-۱ گردآوری شده اند.

جدول ۹-۴-۱: V_{zz} محاسبه شده بر حسب 10^{21} V/m^2 در مکان ^{119}Sn با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA)، تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA) و با در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA+SP).

	SmSn ₃	EuSn ₃	GdSn ₃
LDA	17.49	16.56	16.51
GGA	16.71	15.35	15.39
GGA+SP	15.20	14.03	15.20
Expt. $T=4.2 \text{ K}$ (± 0.03)	13.82	13.56	-
Expt. $T=77 \text{ K}$ (± 0.03)	13.82	11.64	13.56

در فصل قبل نشان دادیم که افت V_{zz} ناشی از کاهش ظرفیت خاک نادر Eu نسبت به خاکهای نادر دیگر یک افت مطلق است. مطلق بودن افت در گرادیان میدان الکتریکی خلاف گزارش شواتر و شیرلی بود. آنها افت را بر طبق مدل بار نقطه ای یک افت نسبی متناسب با نسبت تغییر ظرفیتها می دانستند. یک نظریه موفق باید قادر باشد که این افت مطلق را بازتولید کند. بنابراین فرصت مناسبی است که نظریه استونر یک بار دیگر آزمایش شود تا کفایت پارامتر استونر در باز تولید این افت مطلق با محاسبه کمیت بسیار حساس گرادیان میدان الکتریکی تایید شود. اگرچه نتایج LDA و GGA افت مطلق در مکان ^{119}Sn در ترکیب EuSn_3 را نشان نمی دهند، اما به محض اعمال قطبیدگی اسپینی این افت کاملاً مشاهده می شود. فیزیک این افت مطلق ناشی از تغییر ظرفیت با فیزیک افزایش ثابت شبکه تفاوت دارد. در بخش بعد نشان می دهیم که این پدیده تصادفی نیست و در مکان ناخالص Cd نیز پس از اعمال قطبیدگی اسپینی روی می دهد.

۹-۴-۲ گرادیان میدان الکتریکی در مکان ناخالصی ^{111}Cd در ترکیبات RSn_3 و RIn_3

مولفه V_{zz} تانسور گرادیان میدان الکتریکی (EFG) در مکان ^{111}Cd در ترکیبات RSn_3 و RIn_3 با استفاده از ثابتهای شبکه تجربی محاسبه شده است. محاسبات با تقریبهای چگالی موضعی و شیب تعمیم یافته انجام شده اند.

تأثیر قطبیدگی اسپینی بر تقریب شیب تعمیم یافته (GGA+SP) با نتایج LDA, GGA و داده های تجربی در جدول ۴-۹-۲ مقایسه شده است.

جدول ۴-۹-۲: V_{zz} محاسبه شده بر حسب 10^{21} V/m^2 در مکان ^{111}Cd با استفاده از تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA) و با در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA+SP). نتایج مدل نقطه ای جهت مقایسه درج شده اند.

	SmSn3	EuSn3	GdSn3	TmIn3	YbIn3	LuIn3
GGA	4.06	3.44	3.64	3.36	3.11	6.08
GGA+SP	2.62	1.81	3.76	3.49	3.12	6.08
Point Model	3.76	0	3.76	7.52	3.76	7.52
^a Point Model ^{Q=0.44}	1.99	0	1.99	3.99	1.99	3.99
^a Expt. ^{T=300 K}	2.12	0.63	2.12	4.37	1.92	4.32
^a Expt. ^{T=4.2 K}	-	-	-	-	2.16	-

^aReference [۲۷].

اعمال قطبیدگی اسپینی نشان می دهد که افت مطلق بحث شده در فصل قبل و همچنین بخش قبل تصادفی نیست، پس باید توجه مناسبی هم برای آن وجود داشته باشد. در شکل ۴-۹-۱ الف و ۴-۹-۲ الف تابع خروج از تقارون کرووی (ناهمسانگردی) $\Delta p(E)$ حاصل از ناخالصی Cd در ترکیب EuSn₃ (به عنوان مثالی از ترکیبی که حاوی یک خاک نادر دو ظرفیتی است) و GdSn₃ (به عنوان مثالی از ترکیبی که حاوی یک خاک نادر سه ظرفیتی است) به تفکیک برای حالت اسپین بالا $\Delta p_{\uparrow}(E)$ و اسپین پایین $\Delta p_{\downarrow}(E)$ رسم شده اند. برای EuSn₃ در سطح فرمی $\Delta p_{\uparrow}(E)$ به مراتب بزرگتر از $\Delta p_{\downarrow}(E)$ است: $\Delta p_{\uparrow}(E_F) \gg \Delta p_{\downarrow}(E_F)$. لفظ به مراتب بزرگتر یا علامت خیلی بزرگتر به دلیل حساس بودن تغییرات گرادیان میدان الکتریکی به تغییرات این تابع با معنی است. در حالی که برای GdSn₃ در سطح فرمی $\Delta p_{\uparrow}(E)$ اندکی بزرگتر از $\Delta p_{\downarrow}(E)$ است: $\Delta p_{\uparrow}(E_F) \approx \Delta p_{\downarrow}(E_F)$. مقادیر عددی $\Delta p(E_F)$ ، $\Delta p_{\uparrow}(E_F)$ و $\Delta p_{\downarrow}(E_F)$ در جدول ۴-۹-۳ برای تمام ترکیبات RSn₃، RIn₃ در مکانهای Sn، In و ناخالصی Cd درج شده اند. این نتایج به ترتیب متناظر با (الف) به مراتب بزرگتر بودن گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب EuSn₃ ناشی از الکترونهاي ظرفیت با اسپینهای رو به بالا $^{val}V_{zz}^{up}$ نسبت به گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب EuSn₃ ناشی از الکترونهاي ظرفیت اسپینهای رو به پایین $^{val}V_{zz}^{dn}$ است و (ب) اندکی بزرگتر بودن گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب GdSn₃ ناشی از الکترونهاي ظرفیت با اسپینهای رو به بالا $^{val}V_{zz}^{up}$ نسبت به گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب GdSn₃ ناشی از الکترونهاي ظرفیت با اسپینهای رو به پایین $^{val}V_{zz}^{dn}$ است. نتایج فوق الذکر (الف) و (ب) به خوبی توسط داده های محاسبه شده موجود در جدول ۴-۹-۳ تایید می شوند، که نشان دهنده آن است که گرادیان میدان الکتریکی در این سلسله از ترکیبات به طور قوی متاثر از خروج از تقارن کرووی اربیتال p است. ما

در فصل قبل نتیجه گرفتیم که اتم خاک نادر و در نتیجه الکترونها f - فقط در یک حالت بر V_{zz} در مکان Cd اثر می گذارد: اثر حضور یک قله f روی نوار p_{xy} مانند کندن حفره ای در انرژیهای بالاتر از انرژی قله f ، و در عوض ساختن قله اضافی p_{xy} در مکان قله f است. بسته به مکان E_F ، تابع ناهمسانگردی و در نتیجه V_{zz} یا تغییر نخواهد کرد ($E_F=E_1$)، افزایش خواهد یافت ($E_F=E_2$)، یا تغییر نخواهد کرد ($E_F=E_3$).

جدول ۴-۹-۳: V_{zz} محاسبه شده کل و تجزیه آن به سهم ظرفیت و سهم شبکه گرادیان میدان الکتریکی و تصویر سهم ظرفیت بر بردارهای اسپین بالا و پایین بر حسب 10^{21} V/m^2 در مکان Cd، In، و Sn با استفاده از تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته با در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی (GGA+SP). توابع ناهمسانگردی $5p \text{ Sn}$ ، $5p \text{ In}$ و $5p \text{ Cd}$ ارزیابی شده در سطح فرمی و تجزیه آنها در جهت های اسپین بالا و اسپین پایین. داده های تجربی برای مقایسه ارائه شده اند. امکان اندازه گیری تجربی در مکان In وجود ندارد.

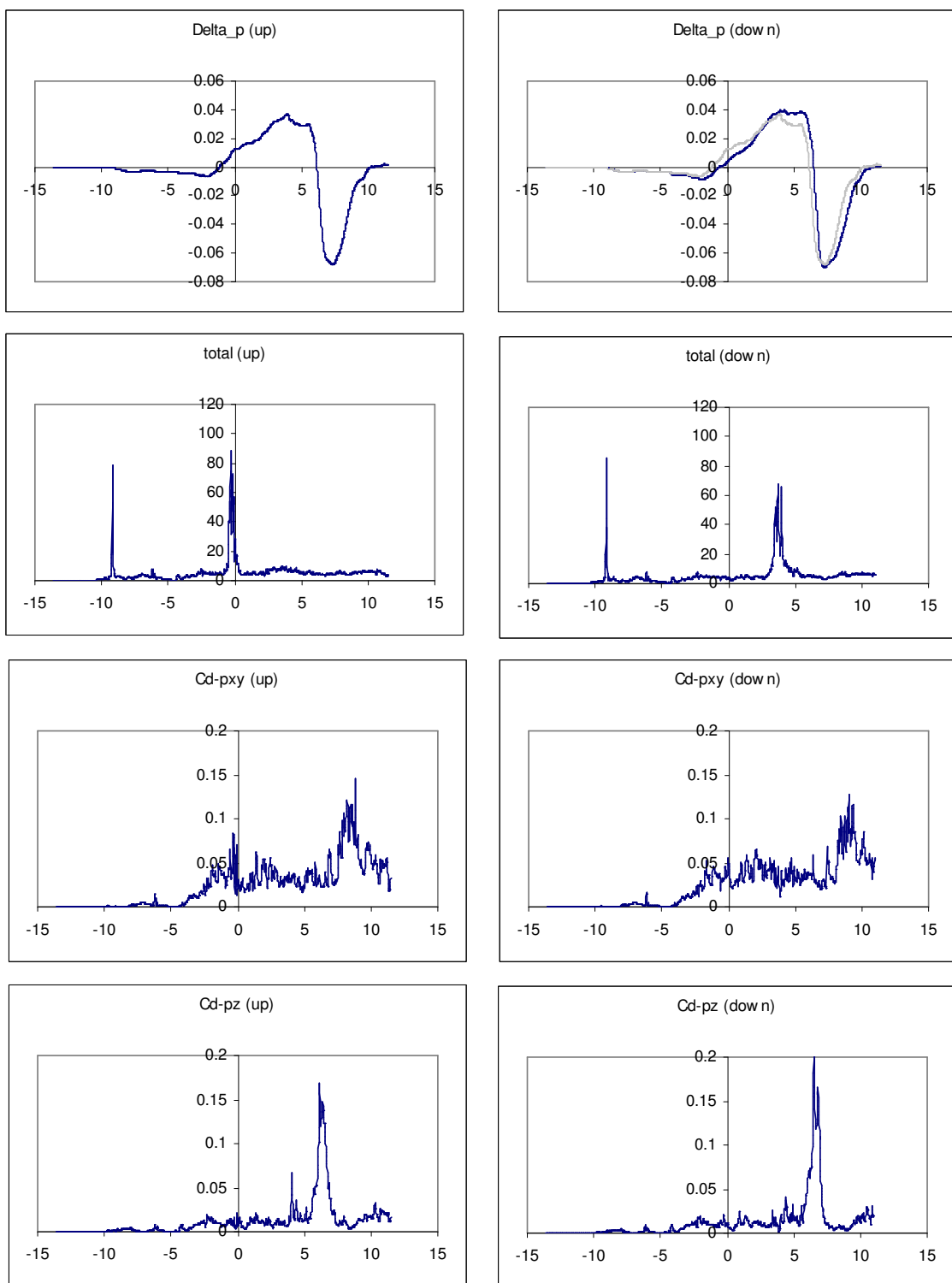
	V_{zz}^{Exp}	V_{zz}^{The}	$\text{val } V_{zz}^{\uparrow}$	$\text{val } V_{zz}^{\downarrow}$	V_{zz}^{latt}	$\Delta p_{\uparrow}(E_F)$	$\Delta p_{\downarrow}(E_F)$	$\Delta p(E_F)$
Cd								
SmSn3	2.12	2.62	2.26	0.39	-0.03	0.013	0.004	0.017
EuSn3	0.63	1.81	1.49	0.35	-0.03	0.010	0.004	0.014
GdSn3	2.17	3.76	2.18	1.62	-0.04	0.013	0.011	0.024
TmIn3	4.37	3.49	1.70	1.82	-0.03	0.009	0.010	0.019
YbIn3	1.93	3.12	1.56	1.56	0.00	0.010	0.010	0.020
LuIn3	4.32	6.08	3.05	3.05	-0.02	0.016	0.016	0.031
Sn								
SmSn3	13.82	15.20	8.49	6.73	-0.02	0.044	0.035	0.079
EuSn3	11.64	14.03	7.33	6.73	-0.03	0.039	0.036	0.075
GdSn3	13.56	15.83	7.39	8.46	-0.02	0.040	0.045	0.085
In								
TmIn3	-	8.95	4.22	4.74	-0.01	0.025	0.027	0.052
YbIn3	-	8.34	4.18	4.18	-0.01	0.024	0.024	0.048
LuIn3	-	11.23	5.62	5.62	-0.04	0.033	0.033	0.066

بنابراین ما باید به دنبال تفاوت هایی بین و وضعیت های چگالی حالت های p_{xy} Cd و اربیتال f خاک نادر R نسبت به سطح فرمی در دو ترکیب نمونه EuSn_3 و GdSn_3 در دو حالت با قطبیدگی اسپینی و بدون قطبیدگی اسپینی باشیم. چگالی حالت های کل در حضور ناخالصی Cd در شکل ۴-۹-۱-ب برای EuSn_3 و در شکل ۴-۹-۲-ب برای GdSn_3 نشان داده شده اند. تشکیل قله حالت های اشغال شده f خاک نادر Eu در ترکیب EuSn_3 در حضور ناخالصی Cd و در حضور قطبیدگی اسپینی به طور کیفی در سطح فرمی از شکل ۴-۹-۱-ب قابل مشاهده است. این در حالی است که قله حالت های اشغال شده f خاک نادر Gd در ترکیب GdSn_3 در حضور ناخالصی Cd و در حضور قطبیدگی اسپینی به طور کیفی در حدود 5 eV زیر سطح فرمی تشکیل شده است (شکل ۴-۹-۲-ب را ببینید). از نظر کمی مکان تشکیل قله f قبل (چگالی حالت ها قبل از اعمال قطبیدگی اسپینی رسم نشده اند) و پس از اعمال قطبیدگی اسپینی برای خاک های نادر Eu و Gd در جدول ۴-۹-۴ آورده شده اند. نتایج نشان می

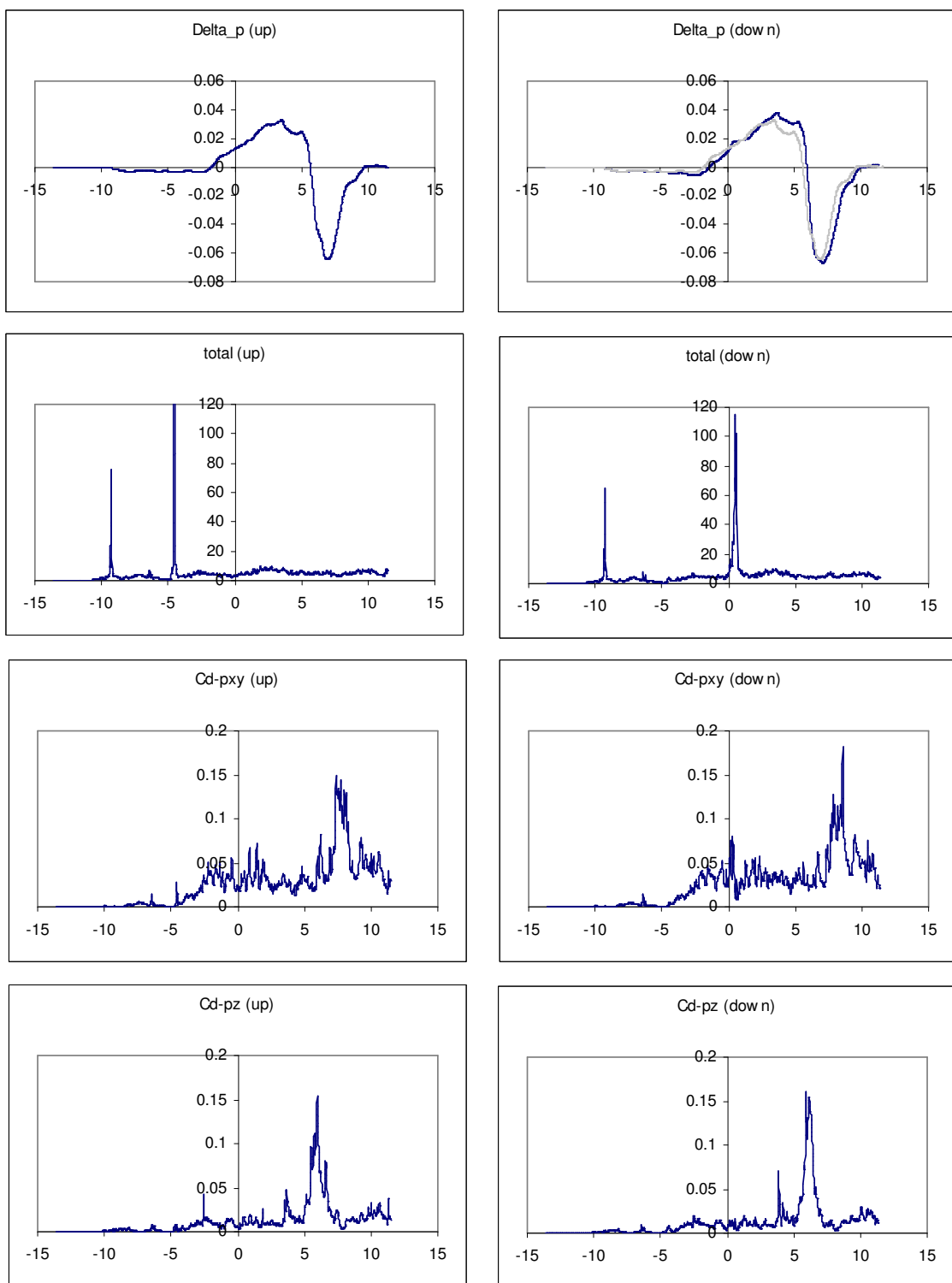
دهند که اعمال قطبیدگی اسپینی به اندازه 1.2 eV قله اشغال شده Eu f را (که در غیاب قطبیدگی اسپینی در سطح فرمی (0 eV) تشکیل می شود) نسبت به سطح فرمی پایتتر می کشد. این در حالی است که قطبیدگی اسپینی مکان قله اشغال شده Gd f را به طور کمی در 4.4 eV زیر سطح بدون تغییر باقی می گذارد. چگالی حالت‌های جزئی ناخالصی Cd p_{xy} در هر دو حالت EuSn₃ (شکل ۴-۹-۱ ج) و GdSn₃ (شکل ۴-۹-۲ ج) عمدتاً در بازه (4,0) **مستقل از قطبیدگی اسپینی** گسترده است. بنابراین در مکانی که قله f در ترکیب GdSn₃ تشکیل می شود (یعنی 4.4 eV زیر سطح فرمی) چگالی حالت‌های جزئی ناخالصی Cd p_{xy} بسیار ناچیز است و با اعمال قطبیدگی اسپینی هم تغییر نمی کند. گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب GdSn₃ پس از اعمال قطبیدگی اسپینی تغییر محسوسی نمی کند: این نتیجه ای است که به وضوح از جدول ۴-۹-۲ دیده می شود. از طرف دیگر در مکانی که قله f در ترکیب EuSn₃ در غیاب قطبیدگی مغناطیسی تشکیل می شود (یعنی در خود سطح فرمی) چگالی حالت‌های جزئی ناخالصی Cd p_{xy} قابل ملاحظه است. پس از اعمال قطبیدگی اسپینی مکان قله Eu f به جایی منتقل می شود (1.2 eV زیر سطح فرمی) که چگالی حالت‌های جزئی ناخالصی Cd p_{xy} کمتر شده است. بنابراین اعمال قطبیدگی اسپینی در ترکیب EuSn₃ موجب کاهش هیبرید شدن Cd p_{xy} با Eu f می شود. کاهش هیبرید شدن Cd p_{xy} با Eu f متناظر با کاهش عمق حفره کنده شده در انرژیهای بالاتر از انرژی قله Eu f، و در نتیجه کاهش ارتفاع قله اضافی Cd p_{xy} در مکان قله Eu f می شود. کاهش ارتفاع قله اضافی Cd p_{xy} در مکان قله Eu f متناظر با کاهش تابع ناهمسانگردی و به دنبال آن کاهش گرادیان میدان الکتریکی است. این نتیجه نیز به طور کمی از جدول ۴-۹-۲ قابل مشاهده است.

جدول ۴-۹-۲: داده های تجربی طیف نمایی گسیل فوتونی پرتو-X (XPS) متناظر با مکان نوار اشغال شده زیر سطح فرمی و طیف نمایی تک رنگ برمستراتنگ (BIS) متناظر با مکان نوار اشغال نشده بالای سطح فرمی. مقادیر محاسبه شده مکان نوار اشغال شده زیر سطح فرمی δ_+ و مقادیر محاسبه شده مکان نوار اشغال نشده بالای سطح فرمی δ_- . روش محاسبه روی اعداد نوشته شده است. داده ها بر حسب الکترون ولت اعلام شده اند.

	XPS	δ_+	BIS	δ_-
Eu	1.8	0 ^(GGA) 1.2 ^(GGA+SP)	8.7	4.5-5.8 ^(GGA+SP)
Gd	7.6	4.3 ^(GGA) 4.4 ^(GGA+SP) 9.2 ^(LDA+U)	4.1	0.5 ^(GGA+SP) 1.6 ^(LDA+U)
Yb	1.2	0.3 ^(GGA) 0.3 ^(GGA+SP)	-	-
Lu	7.0	4.7 ^(GGA) 4.7 ^(GGA+SP)	-	-



شکل ۲-۹-۱: کلیه شکلها مربوط به ترکیب EuSn_3 (ابرسلول ۱۶ اتمی) در حضور قطبیدگی اسپینی است. ستون سمت چپ اسپین بالا و ستون سمت راست اسپین پایین است. از بالا به پایین شکلها (الف، ب، ج، د) نام دارند. (الف) ناهمسانگردی 5p اتم ناخالصی Cd. (ب) چگالی حالت های کل. (ج) چگالی حالت های جزئی $\text{Cd } p_{xy}$. چگالی حالت های جزئی $\text{Cd } p_z$.



شکل ۴-۹-۲: کلیه شکلهای مربوط به ترکیب $GdSn_3$ (ابرسلول ۱۶ اتمی) در حضور قطبیدگی اسپینی است. ستون سمت چپ اسپین بالا و ستون سمت راست اسپین پایین است. از بالا به پایین شکلهای (الف، ب، ج، د) نام دارند. (الف) ناهمسانگردی 5p اتم ناخالصی Cd. (ب) چگالی حالت های کل. (ج) چگالی حالت های جزئی $Cd\ p_{xy}$. چگالی حالت های جزئی $Cd\ p_z$.

۳-۹-۴ گرادیانهای میدان الکتریکی در ^{111}Cd در GdSn_3 : مقایسه نتایج LDA+U و LSDA

نتایج V_{zz} در مکان Cd در ترکیب GdSn_3 با تشکیل یک ابر سلول ۱۶-اُتمی به روش APW+lo با به کار بردن تقریبهای LSDA، LDA+U، GGA+SP و GGA+U در جدول ۴-۹-۵ گردآوری شده اند.

جدول ۴-۹-۵: V_{zz} محاسبه شده بر حسب 10^{21} V/m^2 در مکان ناخالصی Cd به روش APW+lo با استفاده از تقریبهای LSDA، GGA+U، GGA+SP، LDA+U.

	LSDA	LDA+U	GGA+SP	GGA+U	EXPT.
GdSn_3	3.80	4.12	3.63	4.09	2.12

نکات زیر از جدول فوق بلافاصله قابل استنتاج است:

(الف) نتایج GGA+SP(U) اندکی بهتر از LSDA(+U) است.

(ب) تقریب LDA(GGA)+U نتیجه را بهبود نبخشیده است.

(ج) روش APW+lo دقیقتر از روش LAPW+LO است: نتیجه GGA+SP از جدول فوق را با مقدار مشابه (به روش LAPW+LO) از جدول ۴-۹-۲ مقایسه کنید، (پارامتر $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ هر دو روش یکسان است).

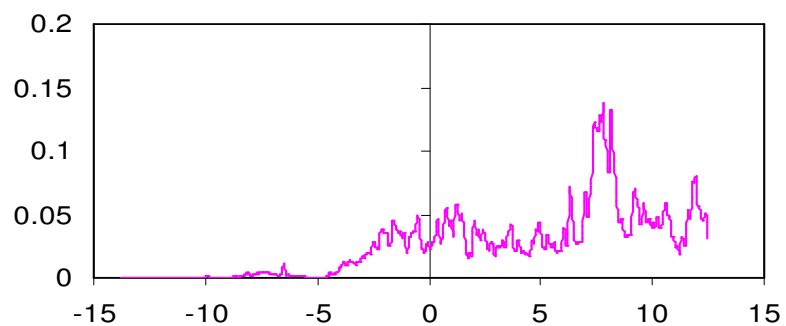
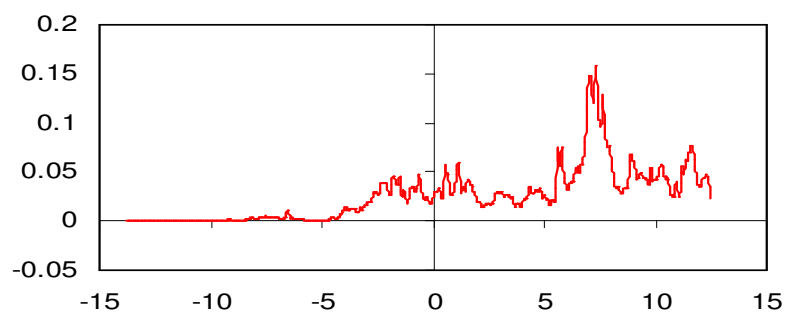
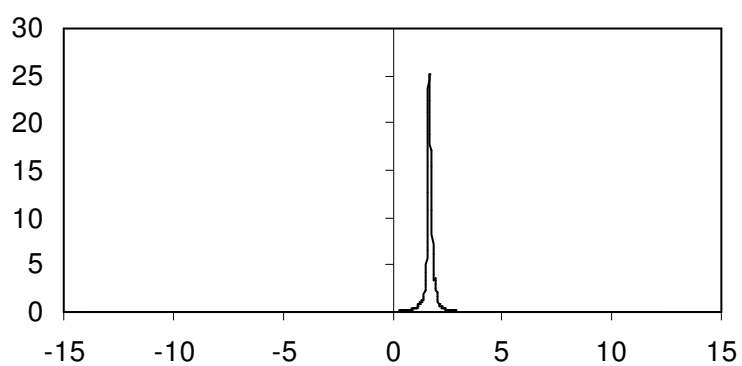
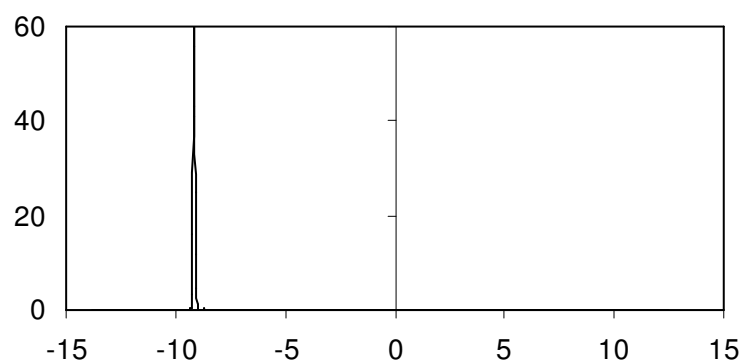
آنچه که در اینجا برای ما اهمیت دارد و قابل بحث است نتیجه (ب) است، که به آن در ادامه با کمی تاخیر خواهیم پرداخت.

برای انجام محاسبات LDA(GGA)+U به منظور به دست آوردن گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب GdSn_3 ما از چگالیهای بار به طور خودسازگار همگرا شده LSDA(GGA+SP) به جای چگالیهای اتمی آغا کرده ایم. در حالت کلی از نظر روش محاسباتی با این کار (انتخاب یک چگالی بار مناسب برای شروع) سرعت همگرایی محاسبات LDA+U بهبود می یابد. مقادیر $U=6.7 \text{ eV}$ و $J=0.7 \text{ eV}$ از منابع استخراج شده و برای انجام محاسبات LDA+U به کار رفته اند. پتانسیل اربیتال را فقط به اربیتال f با عدد کوانتومی مداری $l=3$ محدود کرده ایم. قطبیدگی اربیتالی با تغییر عدد اشغال در کانالهای مغناطیسی (m, m') تغییر می کند:

$$l = 3 \Rightarrow (m, m'); \quad m, m' \in [-3, 3] \quad (۱-۹-۴)$$

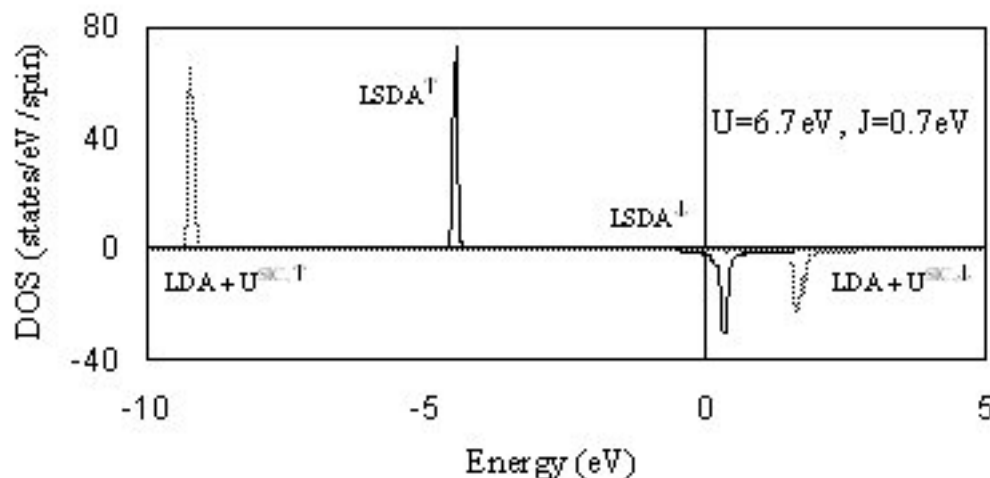
که در آن m عدد صحیح (عدد کوانتومی مغناطیسی) است. ماتریس چگالی اولیه الکترونها اسپین بالا اربیتال 4f برای شروع محاسبات خودسازگار LDA(GGA)+U یک $([1]_{7 \times 7})$ اختیار شده است. تعداد الکترونها 4f خاک نادر Gd برابر هفت و بنابراین انتخاب ماتریس چگالی یک برای الکترونها اسپین بالا معادل انتخاب ماتریس

صفر برای الکترونهای اسپین پایین است. با انتخاب این شرایط اولیه یعنی پارامترهای U و J و ماتریسهای چگالی محاسبات LDA+U خود را انجام داده ایم. چگالی حالتها $Gd f$ و $Cd p_{xy}$ به تفکیک برای الکترونهای اسپین بالا و پایین در شکل ۴-۹-۳ رسم شده اند. نتایج نشان می دهند که حالتها $Gd f$ و $Cd p_{xy}$ نمی توانند با هم هیبرید شوند.



شکل ۴-۹-۳: کلیه شکلهای مربوط به ترکیب $GdSn_3$ (ابرسلول ۱۶ اتمی) در حضور قطبیدگی اسپینی و قطبیدگی اریتمالی (GGA+U) است. از بالا به پایین شکلهای (الف، ب، ج، د) نام دارند. (الف) چگالی حالتهای $Gd f$ اسپین بالا، (ب) چگالی حالتهای $Gd f$ اسپین پایین، (ج) چگالی حالتهای جزئی $Cd p_{xy}$ ، (د) چگالی حالتهای جزئی $Cd p_z$.

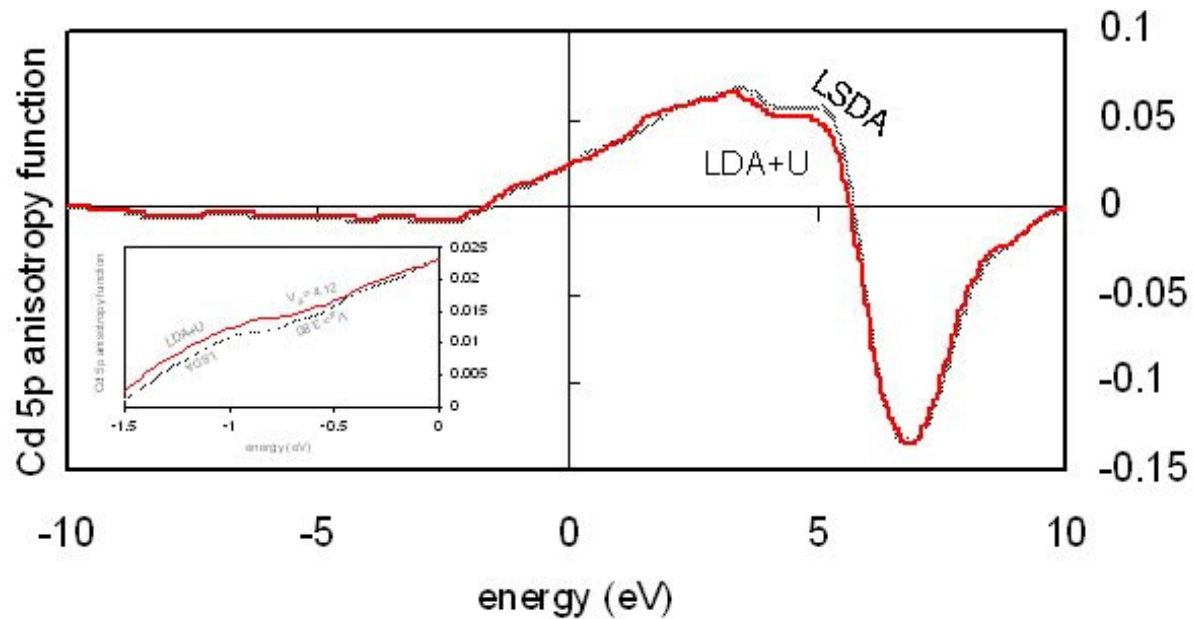
چگالی حالتها $Gd\ f$ برای الکترونهاي اسپينهاي بالا و پايين در حضور قطبيدگي ارييتالي (LDA+U) و در غياب آن (GGA+SP) باهم در شکل ۴-۹-۴ مقايسه شده اند.



شکل ۴-۹-۴: مقايسه چگالي حالتهاي $Gd\ f$ در حضور قطبيدگي اسپيني (GGA+SP) با چگالي حالتهاي $Gd\ f$ در حضور قطبيدگي مداري (GGA+U).

از شكلهاي ۴-۹-۳ و ۴-۹-۴ نتيجه مي گيريم كه اعمال قطبيدگي مداري نمي تواند بر هيريدي شدن $f-p_{xy}$ تاثير گذار باشد. مكان حالتهاي اشغال شده $Gd\ 4f$ به طور كمي قبل و پس از اعمال قطبيدگي مداري در جدول ۴-۹-۳ داده شده اند. نتيجه نشان مي دهد كه مكان حالت اشغال شده $Gd\ 4f$ در حضور قطبيدگي اسپيني $4.4\ eV$ زير سطح فرمي است. اين حالت اشغال شده در حضور قطبيدگي مداري به مكاني پايينتر يعني $9.2\ eV$ زير سطح فرمي انتقال يافته است. تغيير مكان حالتهاي $Gd\ 4f$ پس از اعمال قطبيدگي مداري در بازه اي از انرژي انجام مي شود كه چگالي حالتهاي $Cd\ p_{xy}$ نادر است فلذا اعمال قطبيدگي مداري نمي تواند چندان بر گراديان ميدان الكتريكي در مكان Cd در تركيب $GdSn_3$ اثر گذار باشد. با اين وجود نتيجه تفاوتی هر چند ناچيز را بين گراديان ميدان الكتريكي قبل و پس از اعمال قطبيدگي مداري نشان مي دهند. اول آنكه اين تغيير در راستاي بهبود نتيجه و سازگاري بيشتر آن با تجربه نيست. دوم آنكه اين تغيير در اثر تغيير ميزان هيريدي شدن $f-p_{xy}$ نيست. از اين دو مشاهده مي توان نتيجه گرفت كه اعمال قطبيدگي مداري يك سري تغييرات كوچك غير فيزيكي نيز در مساله اعمال مي كند، كه توسط كميت حساس گراديان ميدان الكتريكي قابل شناسايي است. براي آنكه اين موضوع اثبات شود مي توان نتيجه LDA و LDA+U به ازاي $U=0$ را باهم مقايسه كرد. علي رغم آنكه به طور فيزيكي توقع داريم كه نتيجه يكساني از LDA و LDA+U به ازاي $U=0$ به دست آوريم، اما در عمل اين چنين نيست و يك تفاوت كوچك بين اين دو محاسبه وجود دارد (اين مقايسه در اينجا ارايه نشده است و به خواننده واگذار

می شود). یعنی در حضور قطبیدگی مدار ی یکسری محاسبات بیشتری (ناشی از اضافه شدن پتانسیل اربیتال به هامیلتونی کوهن-شم) انجام می شود که به خطای محاسباتی بیشتری می انجامد. برای آنکه نشان دهیم تغییر کوچک است و کمیت حساس گرادیان میدان الکتریکی بزرگنمایی آن را بیشتر می کند تابع ناهمسانگردی را قبل و پس از قطبیدگی مدار ی در شکل ۴-۹-۵ نمایش داده ایم.



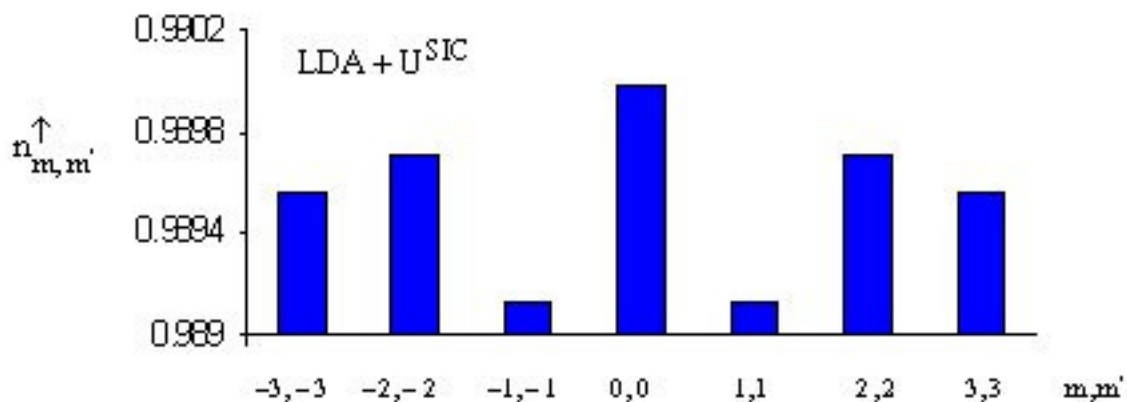
شکل ۴-۹-۵: مقایسه توابع ناهمسانگردی قبل و پس از اعمال قطبیدگی مدار ی. شکل توکار با وضوح بیشتری نشان می دهد که عدم تقارن LDA+U بیشتر از LSDA است.

شکل ۴-۹-۵ نشان می دهد که انطباق خوبی بین نتایج LDA+U و LSDA وجود دارد. اما از نظر کمی تابع ناهمسانگردی در حضور قطبیدگی مدار ی به 0.02370 و در غیاب قطبیدگی مدار ی (ولی حضور قطبیدگی اسپینی) به مقدار کمتر 0.02356 حالت در سطح میل می کند. نسبت این دو مقدار حدی با نسبت گرادیانهای میدان الکتریکی تقریباً یکسان است:

$$\frac{\Delta p^{\text{LSDA}}(E_F)}{\Delta p^{\text{LDA+U}}(E_F)} = \frac{0.02356(\text{states})}{0.02370(\text{states})} = 0.99 \approx \frac{V_{zz}^{\text{LSDA}}}{V_{zz}^{\text{LDA+U}}} = \frac{3.80}{4.12} = 0.92 \quad (4-9-2)$$

بنابراین اختلاف بسیار کوچک در تابع ناهمسانگردی موجب اختلاف نسبتاً قابل توجه تری در گرادیان میدان الکتریکی می شود. به همین دلیل گرادیان میدان الکتریکی به عنوان یک کمیت حساس ابزار مناسبی را برای تعیین کفایت LSDA فراهم می آورد.

یک تفاوت عمده بین محاسبات LDA+U و LSDA وجود دارد و آن این است که محاسبات LSDA کاملاً ابتدا به ساکن انجام می شوند، حال آنکه محاسبات LDA+U با تغییر شرایط اولیه به نتایج متفاوتی می انجامد. شرایط اولیه در روش LDA+U عبارتند از پارامترهای U، J و ماتریسهای چگالی. این بدان معنی است که نتیجه تقریب LDA+U می تواند با تجربه انطباق بیشتری داشته باشد مشروط بر آنکه شرایط اولیه دیگری برای شروع یک حل خود سازگار اختیار شود. آیا این وابستگی به شرایط اولیه نقطه قوتی برای روش LDA+U محسوب می شود؟ این سوالی است که پاسخ آن به عهده خواننده واگذار می شود. اما مفهوم قطبیدگی مداری تا حدودی علت وابستگی آن به شرایط اولیه را توجیه می کند. برای درک بیشتر قطبیدگی مداری کافی است ابتدا به حالت ساده تر قطبیدگی اسپینی توجه شود. در قطبیدگی اسپینی فقط دو جهت وجود دارد: بالا و پایین. در قطبیدگی مداری تعداد جهتها به مراتب بیشتر و برابر با تعداد عناصر ماتریسهای چگالی است. در قطبیدگی اسپینی هر اربیتال به دو بخش بالا و پایین تقسیم می شود، که به هر بخش آن یک عدد اشغال نسبت داده می شود. در قطبیدگی مداری بخشهای شکافته شده اسپینی خود به بخشهای کوچکتری شکافته (قطبیده) می شوند: تعداد این بخشهای کوچکتر m^2 است. به هر بخش شکافته شده مداری یک کانال گفته می شود. به هر کانال یک عدد اشغال نسبت داده می شود. مجموعه این کانالها ماتریسهای چگالی را تشکیل می دهند. بنابراین طبیعی است که همگرا شدن این تعداد زیاد کانال الکترونی اولاً خیلی سهل نباشد و در ثانی از یک شرط اولیه به شرط اولیه دیگر به نتایج متفاوتی بینجامد. در مورد خاک نادر Gd وضعیت چندان پیچیده نیست، زیرا Gd حاوی هفت الکترون در لایه 4f خود است. این لایه از طریق قطبش اسپینی به دو زیر لایه تقسیم می شود. یک زیر لایه کاملاً پر و یک زیر لایه کاملاً خالی است. پس توقع داریم که ماتریس چگالی الکترونهای اسپین پایین تهی باشد. زیر لایه پر به 49 کانال از طریق قطبیدگی اسپینی تقسیم می شود. از این 49 کانال فقط هفت کانال آن پر هستند (عناصر قطری ماتریس چگالی اسپین بالا). ما به عنوان شرط اولیه به هر کانال قطری یک الکترون نسبت دادیم تا یک ماتریس یکه چگالی بسازیم. پس از حل خود سازگار نحوه توزیع الکترونها تغییر و نتیجه در شکل ۴-۹-۶ نشان داده شده است.

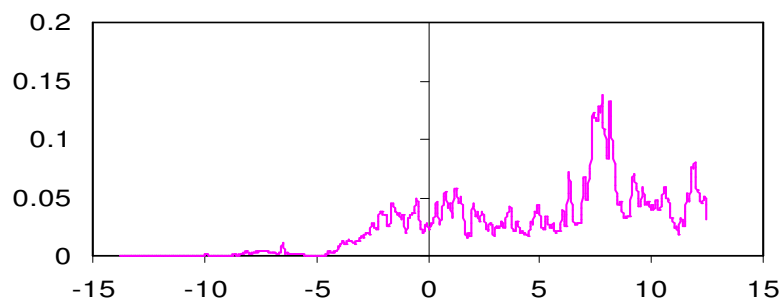


شکل ۴-۹-۶: تابع توزیع الکترونیهای 4f خاک نادر Gd در GdSn_3 حاصل از حل خودسازگار نسبت به کانالهای (m, m') : فقط عناصر قطری ماتریس چگالی حقیقی اسپین بالا نمایش داده شده اند. عناصر غیر قطری و عناصر بقیه ماتریسهای چگالی صفرند.

نتیجه نشان می دهد که ماتریس چگالی تقریباً یکه باقی می ماند. با توجه به پیچیدگیهای موجود در اعمال قطبیدگی مداری (LDA+U) و وابستگی پاسخهای آن به شرایط اولیه، نشان دادن کفایت قطبیدگی اسپینی (LSDA) اهمیت دو چندانی می یابد.

در جدول ۴-۹-۴ داده های تجربی XPS و BIS با مقادیر محاسبه شده GGA+SP مقایسه شده اند. نتایج LDA+U در آرمانی ترین شرایط (که البته ممکن است شرایط بهینه برای خود LDA+U محسوب نشود) حداکثر می توانند مقادیر تجربی باشند، بنابراین مقایسه LSDA با تجربه کافی به نظر می رسد. برای آنکه مقایسه راحت تر انجام شود جدول ۴-۹-۴ و چگالی حالت $\text{Cd } p_{xy}$ در زیر برای مقایسه تکرار شده اند:

	XPS	δ_+	BIS	δ_-
Eu	1.8	0 (GGA) 1.2 (GGA+SP)	8.7	4.5-5.8 (GGA+SP)
Gd	7.6	4.3 (GGA) 4.4 (GGA+SP) 9.2 (LDA+U)	4.1	0.5 (GGA+SP) 1.6 (LDA+U)
Yb	1.2	0.3 (GGA) 0.3 (GGA+SP)	-	-
Lu	7.0	4.7 (GGA) 4.7 (GGA+SP)	-	-



آنچه که دقت LSDA را تعیین می کند مقایسه مکانهای حالتیهای اشغال شده 4f محاسباتی (δ_+) و تجربی (XPS) با چگالی حالتیهای $\text{Cd } p_{xy}$ و سطح فرمی است تا میزان هیبرید شدن $f-p_{xy}$ آشکار شود. این مقایسه در زیر برای خاکهای نادر Eu، Gd، Yb و Lu با لایه f نیمه خالی یا کاملاً پر (اصطلاحاً به هر دو مورد (نیمه خالی و پر) بسته گویند) انجام شده است:

(الف) Eu: جابه جایی مکان محاسبه شده حالت اشغال شده 4f از 1.2 eV زیر سطح فرمی به مکان تجربی XPS در 1.8 eV زیر سطح فرمی نمی تواند تغییری زیادی در هیبریداسیون بین Eu f و $\text{Cd } p_{xy}$ ایجاد کند چون چگالی حالت $\text{Cd } p_{xy}$ در 1.2 eV یا 1.8 eV زیر سطح فرمی تفاوت چندانی با هم ندارند.

(ب) Gd: جابه جایی مکان محاسبه شده حالت اشغال شده 4f از 4.4 eV زیر سطح فرمی به مکان تجربی XPS در 7.6 eV زیر سطح فرمی نمی تواند تغییری زیادی در هیبریداسیون بین Eu f و $\text{Cd } p_{xy}$ ایجاد کند چون چگالی حالت $\text{Cd } p_{xy}$ در 4.4 eV یا 7.6 eV زیر سطح فرمی تفاوت چندانی با هم ندارند.

(ج) Yb: جابه جایی مکان محاسبه شده حالت اشغال شده 4f از 0.3 eV زیر سطح فرمی به مکان تجربی XPS در 1.2 eV زیر سطح فرمی نمی تواند تغییری زیادی در هیبریداسیون بین Eu f و $\text{Cd } p_{xy}$ ایجاد کند چون چگالی حالت $\text{Cd } p_{xy}$ در 0.3 eV یا 1.2 eV زیر سطح فرمی تفاوت چندانی با هم ندارند.

(د) Lu: جابه جایی مکان محاسبه شده حالت اشغال شده 4f از 4.7 eV زیر سطح فرمی به مکان تجربی XPS در 7.0 eV زیر سطح فرمی نمی تواند تغییری زیادی در هیبریداسیون بین Eu f و $\text{Cd } p_{xy}$ ایجاد کند چون چگالی حالت $\text{Cd } p_{xy}$ در 4.7 eV یا 7.0 eV زیر سطح فرمی تفاوت چندانی با هم ندارند.

بنابراین نتیجه می گیریم که قطبیدگی اسپینی که موجب یک شکافتگی متناسب با پارامتر استونر می شود برای تعیین ظرفیت خاکهای نادر (حداقل با لایه بسته) کافی به نظر می رسد.

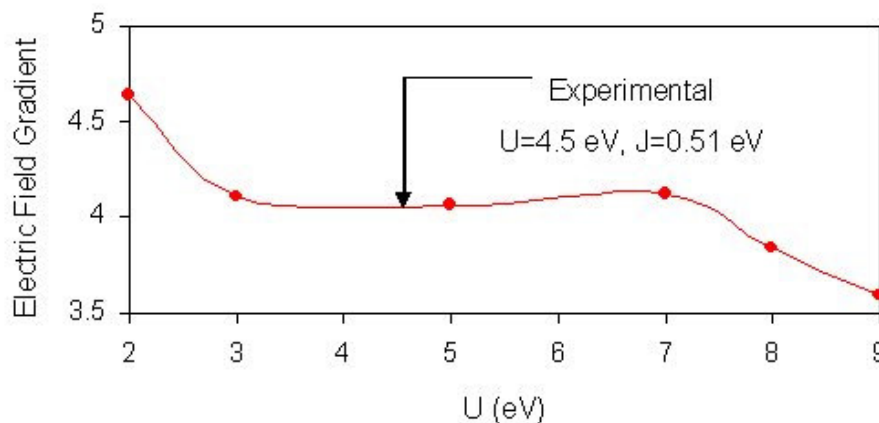
۴-۱۰ تأثیر پارامتر هابارد U بر همکنش فوق ریز در ترکیب مجازی UCd3

آکتانیدها عناصری با اعداد اتمی $Z=89 \dots 103$ می باشند که یک ردیف خاص و منحصر به فرد از جدول تناوبی را به خود اختصاص داده اند. تمام عناصر ردیف آکتانیدها رادیواکتیو و معمولاً دارای تعداد زیادی ایزوتوپ

هستند. هسته آکتانیدها، به ویژه آکتانیدهای سبکتر، به صورتهای آلفا و بتا و گاهی به صورت گاما واپاشی می کنند، که نیمه-عمر آنها در بازه گسترده تقریباً ۱ سال (^{249}Bk) تا 10^{10} سال (^{232}Th) تغییر می کند [۹۷]. هسته های سنگینتر آکتانیدها نیز با افزایش عدد اتمی تمایل بیشتری به شکافت خودبه خودی نشان می دهند، مثلاً پایداری از ^{238}U تا ^{256}Fm با ضریب 10^{19} کاهش می یابد. عناصر نیمه اول از ردیف آکتانیدها در جدول تناوبی به جز Ac به مقدار انبوه از مرتبه چندین تن (Th, U, Pu) یا به مقدار اندک از مرتبه چندین گرم (Pa, Np, Am, Cm) قابل دسترس می باشند. در عناصر نیمه دوم از ردیف آکتانیدها، Bk و Cf فقط در واحدهای چند میلی گرمی قابل دسترس می باشند. عناصر Pa, Th, U و به وسیله فرایندهای شیمیایی از سنگهای معدنی تولید می شوند. از طرف دیگر چون ^{237}Np و ^{239}Pu به ندرت در معادن اورانیوم یافت می شوند، تولید این عناصر به طور مصنوعی ضروری و در نقاط مختلف جهان در حال انجام است. ساختار الکترونی آکتانیدها در حالتی اتمی توسط دسلاکس و فریمن مورد مطالعه قرار گرفته است [۹۸]. در حالت عادی، ساختار الکترونی اتمهای آکتانید شامل یک مغزه رادن با ۸۶ الکترون و اربیتالهای ظرفیت $5f$ ، $6d$ و $7s^2$ می باشد. انرژی الکترونهای ظرفیت مستقل از نوع اربیتال شناور در دریای فرمی و نزدیک به یکدیگر توزیع می شوند. از نقطه نظر خواص مغناطیسی، ویژگی اصلی آکتانیدها با روند پر شدن اربیتال نیمه پر $5f$ و نحوه گسترش توابع موج اربیتال $5f$ ارتباط مستقیم دارد. چگالیهایی شعاعی الکترونهای اربیتالهای ظرفیت اتم اورانیوم نشان می دهند که منحنیهای $6p$ و $5f$ یکدیگر را قطع می کنند [۹۹]، که این امر گواه آن است که تابع موج اربیتال $5f$ اتم اورانیوم به اندازه کافی گسترده است که بتواند در ناحیه ظرفیت مورد بررسی قرار گیرد. گسترش شعاعی توابع موج اربیتالهای $4f$ ، $5f$ و $3d$ آهن با یکدیگر مقایسه شده اند [۱۰۰]. مساله جایگزیدگی الکترونهای اربیتالهای $4f$ ، $5f$ و $3d$ طی دو دهه گذشته تاکنون مشکل اصلی مطالعه این طیف از مواد بوده که توجه فیزیکدانان نظری و تجربی زیادی را به خود معطوف کرده است. جایگزیدگی الکترونهای $4f$ به مراتب از الکترونهای $5f$ و $3d$ بیشتر است [۱۰۰]، بدین معنی که تمام الکترونهای $4f$ بجز حداکثر یک الکترون دور از دریای فرمی نزدیک به نواحی مغزه و یا نیمه مغزه توزیع شده اند [۱۰۷-۱۰۱]. اگرچه الکترونهای $5f$ به مراتب نسبت به الکترونهای $4f$ کمتر جایگزیده اند و به همین میزان انتظار می رود که مطالعه آنها از پیچیدگی کمتری برخوردار باشد، ظرفیت اکتانیدها متغیر گزارش شده اند. بنابراین تعیین ظرفیت اورانیوم در ترکیب مجازی UCd_3 موضوع و هدف اصلی این بخش را تشکیل می دهد. اگرچه چنین ترکیبی در طبیعت تا به حال مشاهده نشده است، ما به این ترکیب مجازی علاقه مندیم زیرا: الف) نتایج حاصل از آن با نتایج حاصل از بررسی ترکیبهای موجود UX_3 که در آنها Cd به عنوان ناخالصی وارد شده است قابل مقایسه می باشند، ب) تعداد اتمهای ترکیب مجازی UCd_3 چهار برابر کمتر از تعداد اتمهای ترکیبات واقعی پس از آرایش ناخالصی است، که هزینه محاسباتی کمتری را به دنبال خواهد داشت. محاسبه گرادیان میدان

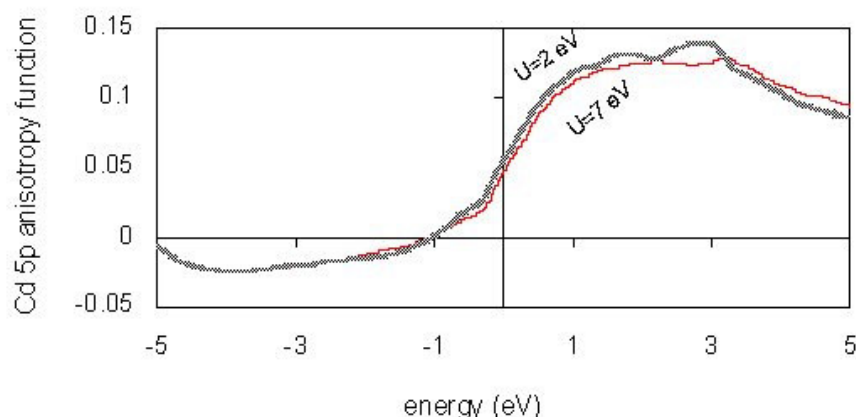
الکتریکی در مکان ناخالصی Cd در ترکیبات UX_3 موضوع تحقیق آتی ما را تشکیل می دهد، که قبل از آن باید از نحوه توزیع الکترونها $5f$ اطمینان حاصل کنیم.

تغییرات ناشی از تغییر پارامتر تبادلی کوچک و قابل اغماض است. بنابراین در اینجا پارامتر تبادلی ثابت و برابر مقدار تجربی $J = 0.51 \text{ eV}$ اختیار شده است [۸۴]. تغییر نحوه توزیع الکترونها در کانالهای مختلف mm' شرایط اولیه مختلفی را فراهم می کند، که ممکن است نتیجه نهایی حل خود سازگار را از صفر تا صد در صد تغییر دهد. در اینجا فقط تاثیر پارامتر U بر گرادیان میدان الکتریکی مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل ۴-۱۰-۱ نحوه تغییرات گرادیان میدان الکتریکی در مکان Cd بر حسب پارامتر هابارد U در ترکیب مجازی UCd_3 را نشان می دهد.



شکل ۴-۱۰-۱. تغییرات گرادیان میدان الکتریکی در مکان اتم Cd در ترکیب مجازی UCd_3 بر حسب پارامتر هابارد U .

گرادیان میدان الکتریکی در بازه $U \in [3 \text{ eV}, 7 \text{ eV}]$ که در بردارنده مقدار تجربی $U = 4.5 \text{ eV}$ نیز می باشد [۸۴] تغییرات محسوسی ندارد. بنابراین انتخاب مقادیر تجربی $U = 4.5 \text{ eV}$, $J = 0.51 \text{ eV}$ گزینه مناسبی برای محاسبات ابر سلول آتی است. کاهش گرادیان میدان الکتریکی از $U = 2 \text{ eV}$ به بعد محسوس است. علت این کاهش تغییر توزیع ابر الکترونی در نزدیکی هسته Cd است. این تغییر به تابعی که خروج از تقارن کروی ارییتال $5p$ اتم Cd را نشان می دهد بستگی دارد. در شکل ۴-۱۰-۲ توابع نماینده خروج از تقارن کروی ارییتال $5p$ اتم Cd به ازای دو مقدار $U = 2 \text{ eV}$ و $U = 7 \text{ eV}$ با هم مقایسه شده اند.



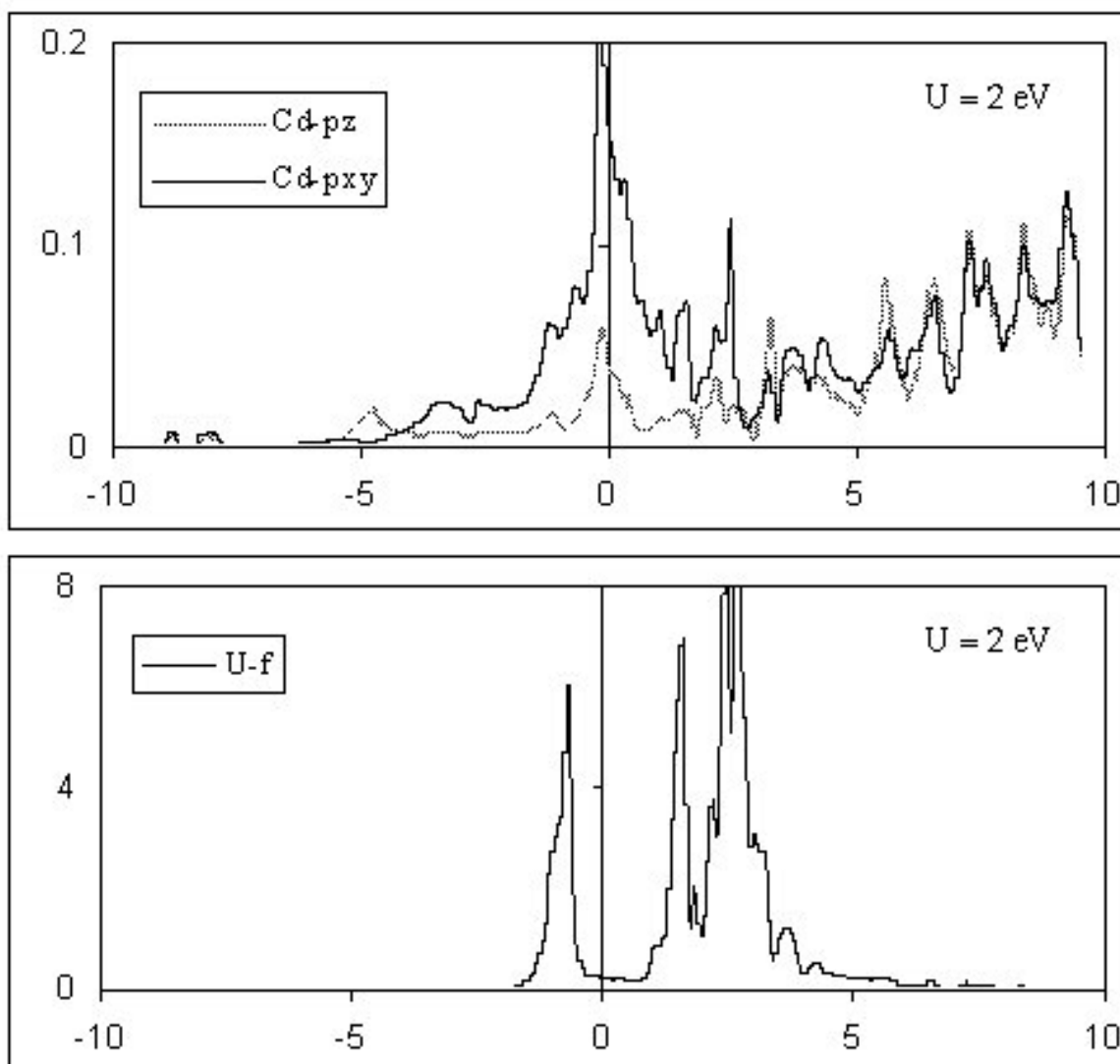
شکل ۲-۱۰-۴. مقایسه توابع نماینده خروج از تقارن کروی ارییتال 5p اتم Cd در ترکیب مجازی UCd_3 به ازای دو پارامتر هابارد $U=2\text{eV}$ و $U=7\text{eV}$.

شکل ۲-۱۰-۴ نشان می دهد که ارییتال ظرفیت 5p اتم Cd در محیط بلوری UCd_3 به ازای $U=2\text{eV}$ از تقارن کروی کمتری نسبت به حالت $U=7\text{eV}$ برخوردار است. تقارن کروی کمتر به ازای $U=2\text{eV}$ متناظر با گرادیان میدان الکتریکی بیشتر نسبت به $U=7\text{eV}$ است. اما سازوکار ما رفتار نشان داده شده در شکل ۲-۱۰-۴ را چگونه توجیه می کند؟ شکل‌های ۳-۱۰-۴، ۴-۱۰-۴ و ۵-۱۰-۴ تاثیر پارامتر U را بر چگالی حالت‌های 5f نشان می دهد. مقایسه این شکل‌ها با یکدیگر نشان می دهد که پارامتر U همان طور که پیش بینی کرده بودیم یک پارامتر تنظیم کننده شکافتگی حالت‌های 5f از یکدیگر است. این شکل‌ها به زیبایی نشان می دهند که چگونه افزایش پارامتر U شکافتگی را افزایش می دهد. گویی این پارامتر پیچ تنظیمی است که می توان با آن جایگزینی را کنترل کرد. بنابراین اکنون در بهترین شرایط بسر می بریم تا سازوکار ارایه شده خود را آزمایش کنیم.

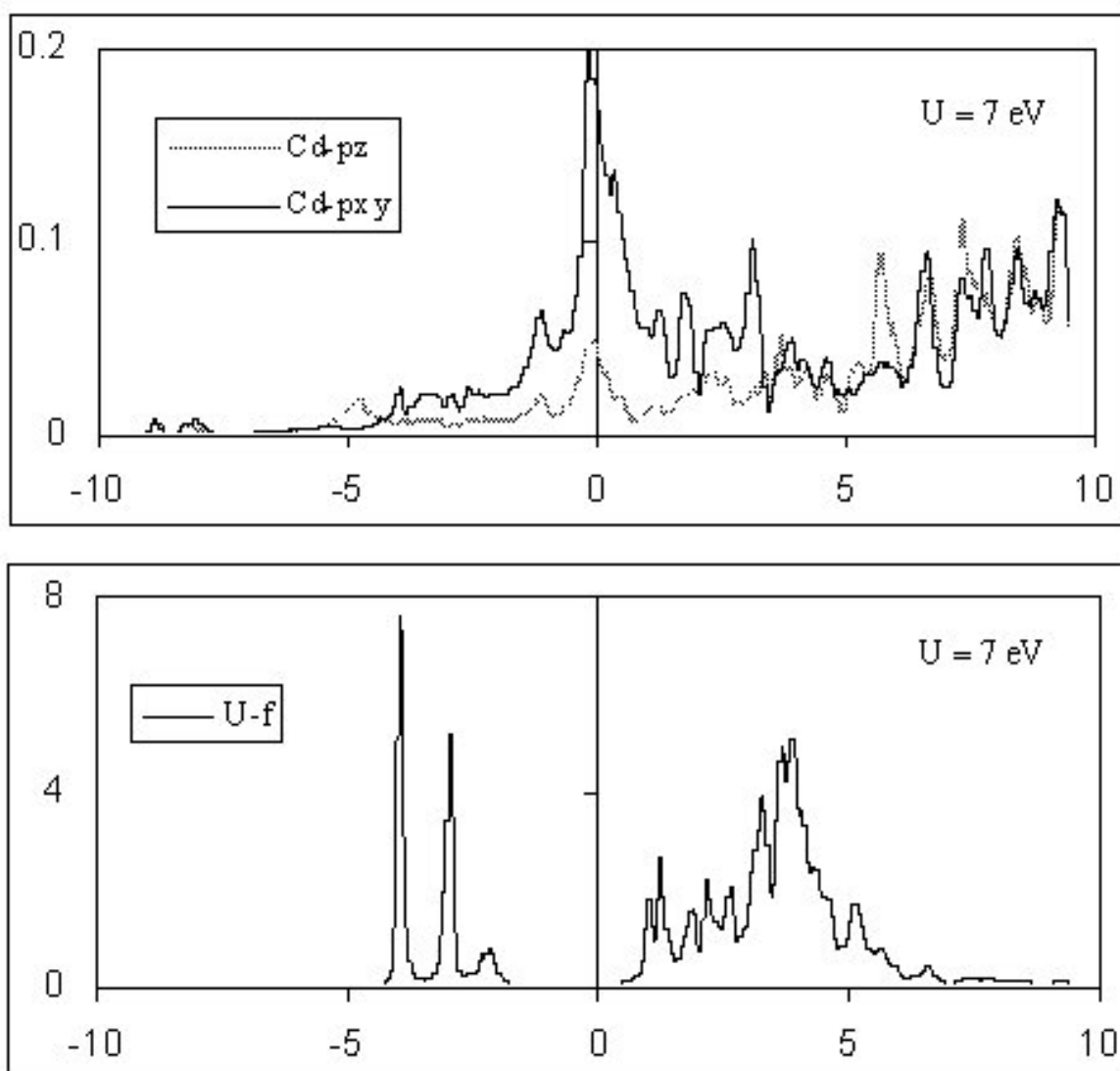
برای این منظور در شکل‌های ۳-۱۰-۴، ۴-۱۰-۴ و ۵-۱۰-۴ چگالی‌های حالت $Cd\ pxy$ و $Cd\ pz$ نیز رسم شده اند. واضح است که توقع نداریم تغییر پارامتر U بر چگالی‌های حالت اتم کدیموم اثر بگذارد. چگالی‌های حالت $Cd\ pz$ کوچکند و به همین دلیل (با اندکی توجه به تقارن‌های موجود در شکل ۳-۱) ترکیب مجازی UCd_3 مساله واقعی ما که در آن کدیموم به عنوان ناخالصی وارد ترکیبات UX_3 می شود را می تواند شبیه سازی کند. شکل‌های ۳-۱۰-۴، ۴-۱۰-۴ و ۵-۱۰-۴ نشان می دهند که چگالی حالت $Cd\ pxy$ عمدتاً در بازه $[-5, E_F = 0]$ گسترده شده است. شکل ۳-۱۰-۴ نشان می دهد که هیبرید شدن الکترون‌های 5f با الکترون‌های $Cd\ pxy$ به ازای $U=2$ قابل توجه است. همان طور که در فصل سه گفتیم این هیبرید شدگی مهمترین عاملی است که سبب افزایش گرادیان میدان الکتریکی می شود. افزایش U از دو الکترون ولت به هفت الکترون ولت قله 5f را از سطح فرمی عقب می کشد و آن را در مکانی قرار می دهد که احتمال حضور الکترون‌های $Cd\ pxy$ کمتر و به همین میزان هیبرید شدگی حالت‌های 5f و $Cd\ pxy$ نیز کمتر است. بنابراین توقع داریم که گرادیان میدان

الکتریکی کم شود. این پدیده یعنی کاهش گرادیان میدان الکتریکی با افزایش پارامتر U از دو به هفت الکترون ولت به وضوح در شکل ۴-۱۰-۱ مشاهده می شود.

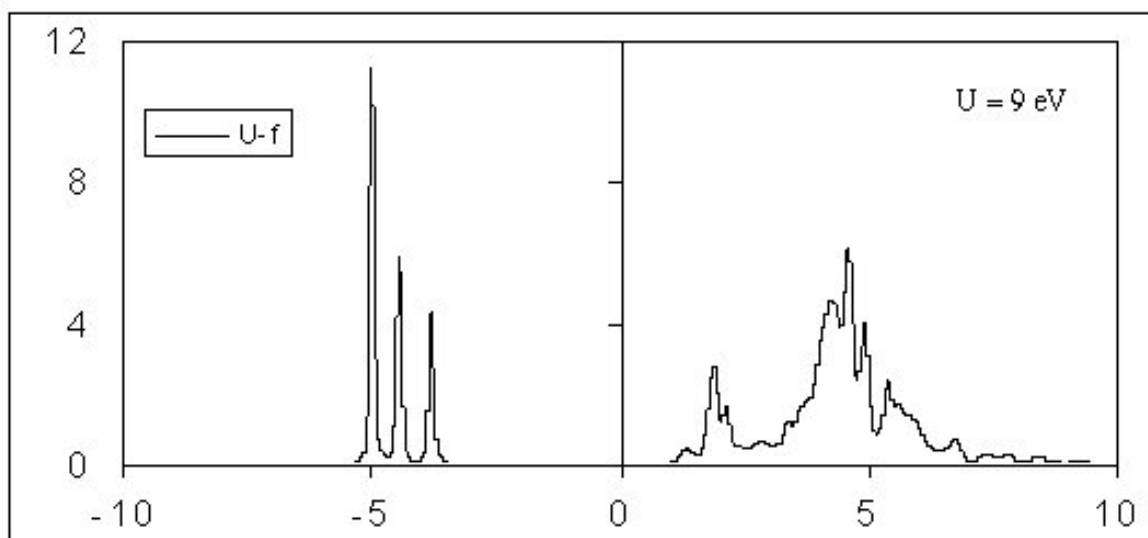
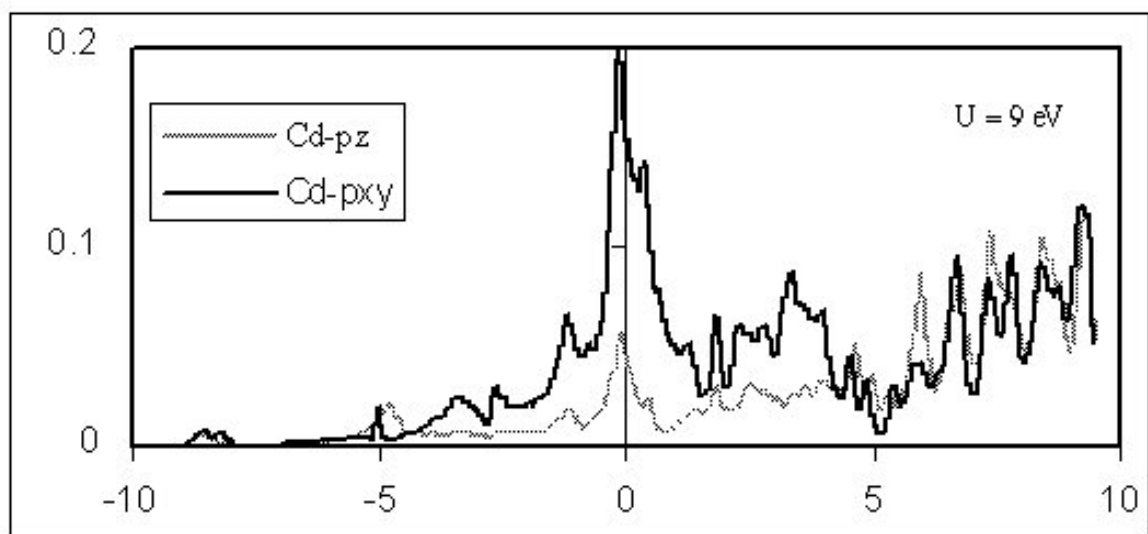
شکل ۴-۱۰-۵ نشان می دهد که افزایش بیشتر U به نه الکترون ولت سبب عقب نشینی بیشتر ارییتال f نسبت به سطح فرمی می شود. عقب نشینی ارییتال f آنقدر زیاد است که آن را در مکانی قرار می دهد که در آنجا فقط مقدار ناچیزی الکترون $Cd\ pxy$ وجود دارد. این امر سبب کاهش هر چه بیشتر گرادیان میدان الکتریکی می شود.



شکل ۴-۱۰-۳. کلیه شکلهای مربوط به ترکیب مجازی UCd_3 در حضور برهمکنش نسبتی اسپین-مدار، قطبیدگی اسپینی و قطبیدگی اربیتال (LDA+U) است. از بالا به پایین شکلهای (الف، ب)، نام دارند. (الف) چگالی حالتی جزئی $Cd p_{xy}$. (ب) چگالی حالتی جزئی $Cd p_z$ (ب) چگالی حالتی $Gd f$.



شکل ۴-۱۰-۲. کلیه شکلها مربوط به ترکیب مجازی UCd_3 در حضور برهمکنش نسبتی اسپین-مدار، قطبیدگی اسپینی و قطبیدگی اریتمالی (LDA+U) است. از بالا به پایین شکلها (الف، ب، نام دارند). (الف) چگالی حالت‌های جزئی $Cd\ p_{xy}$. (ب) چگالی حالت‌های جزئی $Cd\ p_z$. (ب) چگالی حالت‌های $Gd\ f$.



شکل ۴-۱-۵. کلیه شکلهای مربوط به ترکیب مجازی UCd_3 در حضور برهمکنش نسبتی اسپین-مدار، قطبیدگی اسپینی و قطبیدگی اربیتال (LDA+U) است. از بالا به پایین شکلهای (الف، ب، ج) نام دارند. (الف) چگالی حالتی جزئی $Cd\ p_{xy}$. (ب) چگالی حالتی جزئی $Cd\ p_z$ (ب) چگالی حالتی $Gd\ f$.

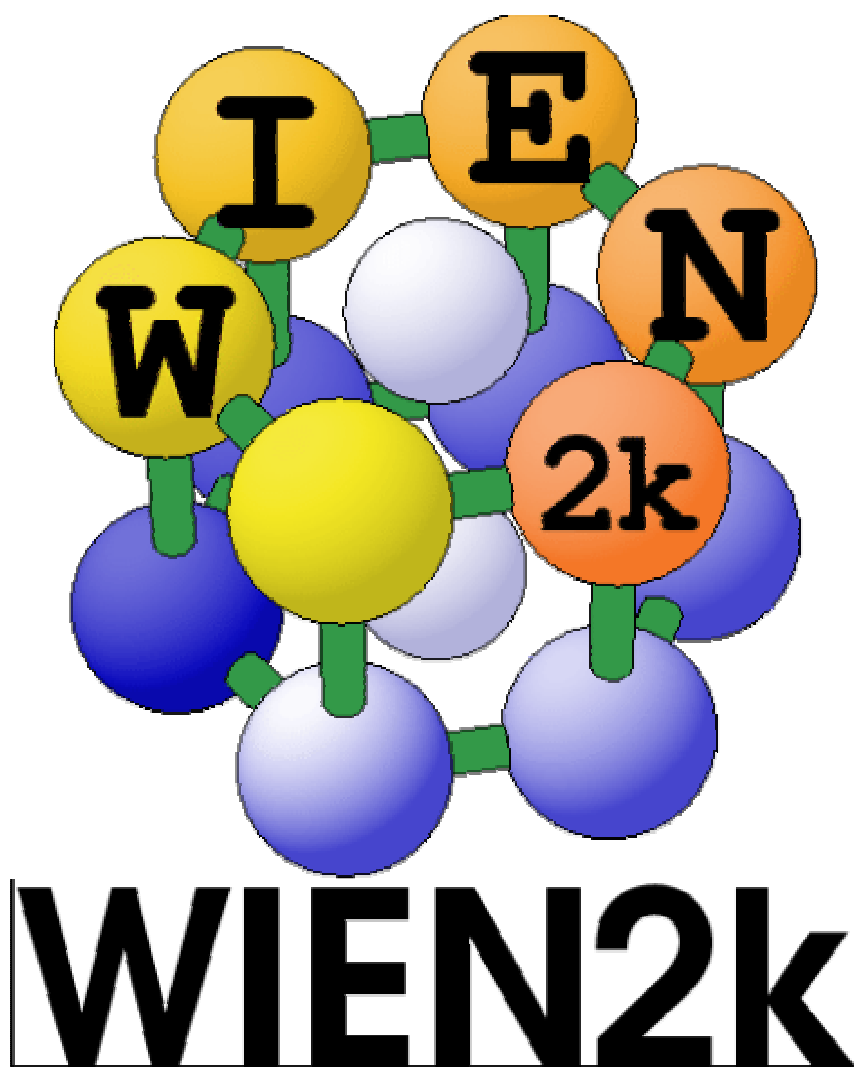
فصل پنجم

معرفی برنامه WIEN2K

برنامه وین برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹ توسط پیتر بلاها و همکاران ایشان تحت عنوان "برنامه های پتانسیل-کامل، موج تخت بهبود یافته خطی سازی شده برای دستگاه های بلوری" معرفی شد. این برنامه از آن سال تا کنون به طور پیوسته تغییر کرده است. WIEN97.6 اولین نسخه ای بود که توسط مولف برای اولین بار در ایران نصب و راه اندازی شد. نسخه های بعدی عبارت بودند از:

WIEN97.7, WIEN97.8, WIEN97.9, WIEN97.10, WIEN2K_1, WIEN2k_2, WIEN2k_3, ...

این تغییرات که هم اکنون نیز ادامه دارد در جهت رفع خطاهای گزارش شده توسط کاربران این برنامه، به روز کردن برنامه ها به منظور استفاده بهینه نرم افزار از سخت افزارهای در حال تکامل، افزایش سرعت برنامه با نظریات فیزیکی جدید، و ایجاد امکان محاسبه با استفاده از تقریب LDA+U برای پتانسیل تبادلی همبستگی بوده است.



An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program
for Calculating Crystal Properties

Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz:
WIEN2k

An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties

revised edition November 2001

Univ. Prof. Dr. Karlheinz Schwarz

Techn. Universität Wien

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Getreidemarkt 9/156

A-1060 Wien/ Austria

ISBN 3-9501031-1-2

در این فصل ضمن اشاره به فقط برنامه های اصلی تا حد امکان به اختصار به پاره ای از نکات عملی پرداخته می شود.

۵-۱ ترتیب اجرای برنامه ها

ترتیب اجرای برنامه ها در شکل ۵-۱ نشان داده شده است. این ترتیب به دو مرحله مجزا تفکیک می شود. مرحله اول آماده سازی (Initialization) و مرحله دوم حل خود سازگار (Self Consistent Solution) نامیده می شوند. مرحله آماده سازی به ترتیب از چپ به راست شامل برنامه های زیر می باشد:

NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN, DSTART

مرحله حل خود سازگار دارای دو مسیر متفاوت مستقل است، که در هر مسیر معادلات الکترونی و نحوه حل این معادلات با مسیر دیگر متفاوت است. مسیر سمت چپ که به حل الکترونیهای ظرفیت (Valance) و شبه مغزه (Semi Core) به طور نسبی نرده ای (Scalar Relativistic)، که در آن لفظ نرده ای به ضرب درونی $\vec{L}, \vec{S}$ اشاره دارد، به روش (APW+lo) در چارچوب نظریه تابعی چگالی می پردازد به ترتیب از چپ به راست شامل برنامه های زیر است:

LAPW0, LAPW1, LAPW2, LAPWSO, LAPWDM, ORB

مسیر سمت راست که به حل الکترونیهای مغزه (Core) به طور کاملاً نسبیتی (Fully Relativistic) به روش (Dirack-Fock) می پردازد به ترتیب از چپ به راست شامل دو برنامه زیر است:

LAPW0, LCORE

که در آنها تعداد الکترونیهای هر مسیر به انتخاب انرژی جداسازی (Separation Energy) بستگی دارد. انرژی جداسازی کمتر متناظر با تعداد الکترونیهای مغزه کمتری است که برنامه اتمی LCORE به حل آنها می پردازد، و بنابراین متناظر با تعداد الکترونیهای ظرفیت یا شبه مغزه بیشتری است که به روش LAPW مورد مطالعه قرار می گیرند. همان طور که ملاحظه می شود نقطه افتراق این دو مسیر مستقل برنامه آغازین مرحله حل خودسازگار، LAPW0، می باشد. این بدان معنی است که ترتیب اجرای برنامه LCORE می تواند شناور هر جا پس از برنامه LAPW0 مثلاً به صورت زیر باشد:

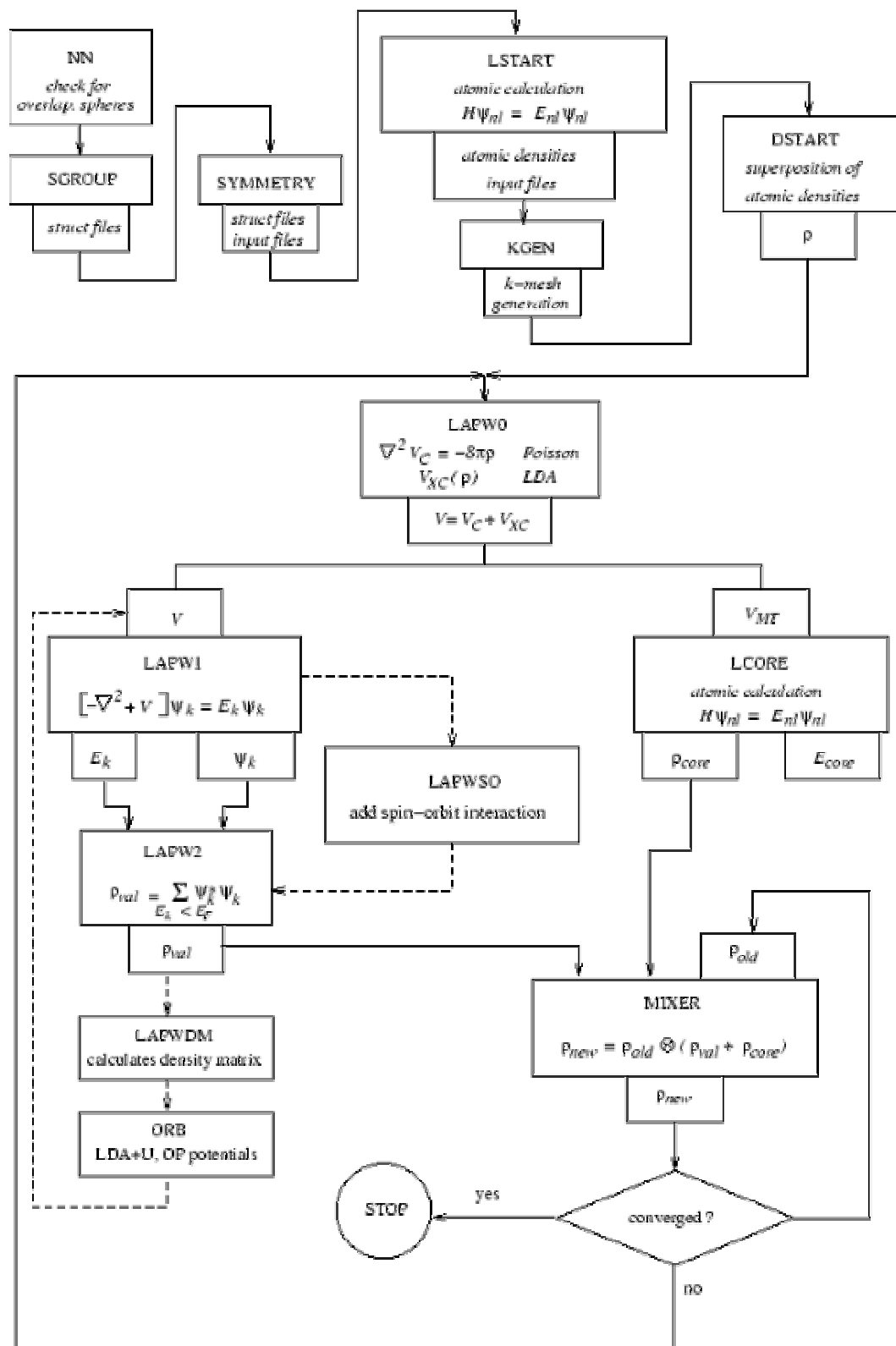
LAPW0, LAPW1, LAPW2, LAPWSO, LAPWDM, ORB, LCORE

برنامه LAPW2 چگالی الکترونیهای ظرفیت و شبه مغزه را به دست می دهد. برنامه LCORE چگالی الکترونیهای مغزه را به دست می دهد. چگالیهای به دست آمده از این دو مسیر با برنامه MIXER ترکیب می شوند. یک چرخه کامل از حل خود سازگار شامل برهمکنش اسپین-مدار و ملاحظات ویژه پتانسیل اربیتال به صورت زیر است:

LAPW0, LAPW1, LAPW2, LAPWSO, LAPWDM, ORB, LCORE, MIXER

این چرخه تا حصول همگرایی کمیت یا کمیتهای فیزیکی مورد نظر ادامه می یابد. شرح مختصر وظایف برنامه ها موضوع بخش بعدی این فصل می باشد. البته در نسخه کنونی برنامه ORB بلافاصله پس از LAPW0 انجام می شود، یعنی یک چرخه کامل از حل خود سازگار شامل برهمکنش اسپین-مدار و ملاحظات ویژه پتانسیل اربیتال (در حال حاضر!) به صورت زیر است:

LAPW0, ORB, LAPW1, LAPW2, LAPWSO, LAPWDM, LCORE, MIXER



شکل ۵-۱: ترتیب اجرای برنامه ها مرحله آماده سازی (Initialization) و مرحله حل خود سازگار (Self Consistent Solution).

۵-۲ برنامه های مرحله آماده سازی

NN ۱-۲-۵

برنامه NN فواصل نزدیکترین همسایگان تمام اتمها را بر اساس موقعیتهای اتمی داده شده محاسبه و بدین ترتیب روی هم افتادگیهای کرات را تحقیق می کند، که در صورت اخیر با کاهش شعاع کرات باید از روی هم افتادگیها جلوگیری شود. ورودی این برنامه case.struct و خروجی آن case.outputnn (جدول ۵-۲) است. این برنامه همچنین هم ارز بودن یا نبودن اتمها را تحقیق می کند که از این اطلاعات می توان از نادرست بودن احتمالی case.struct آگاه شد. در صورت نادرست بودن case.struct برنامه NN یک case.struct_nn پیشنهادی تولید می کند، که باید صحت آن مورد بررسی قرار گیرد. این بدان معنی است که case.struct_nn لزوماً مطلوب نیست، چرا که کوچکترین خطای نوشتاری در وارد کردن موقعیتهای اتمی یکی از دلایل بروز هم ارز شناخته نشدن اتمهای هم ارز است. گاه لازم است که دو اتم هم ارز غیر هم ارز شناخته شوند، مثلاً در محاسبات پاد فرو مغناطیس bcc-Cr، که در این صورت اتمهای هم ارز باید با برجسبهای ۱ و ۲ به صورت Cr1, Cr2 از یکدیگر در case.struct تمیز داده شوند.

SGROUP ۲-۲-۵

برنامه SGROUP گروه فضایی شبکه و گروههای نقطه ای هر یک از نقاط شبکه را بر اساس نوع شبکه، ثابتهای شبکه، و موقعیتهای اتمی داده شده تعیین می کند. ورودی این برنامه case.struct و خروجی آن case.outputsgroup (جدول ۵-۲) است. این برنامه سلولهای واحد احتمالی کوچکتر نسبت به سلول داده شده اولیه را می یابد، می تواند مبدا سلول را به اندازه یک بردار معین داده شده جا به جا کند، و همچنین بر اساس case.struct داده شده یک case.struct_sgroup پیشنهاد می کند. مراجع این برنامه برای تمام ۲۳۰ گروه فضایی جداول بین المللی کریستالوگرافی سال ۱۹۹۲ می باشند. این برنامه در حال حاضر دارای اشکال اساسی زیر است:

معمولاً بیش از یک انتخاب برای تشکیل یاخته کریستالوگرافی که سازگار با گروه فضایی داده شده باشد وجود دارد. این اشکال سبب می شود که خروجی منحصر به فرد نباشد.

SYMMETRY ۳-۲-۵

برنامه SYMMETRY گروههای نقطه ای هر یک از نقاط شبکه، عملگرهای تقارنی متناظر با هر گروه نقطه ای، و مقادیر LM نمایش هماهنگهای شبکه را بر اساس نوع شبکه و موقعیتهای اتمی داده شده تعیین می کند. ورودی این برنامه case.struct و خروجیهای آن case.outputs و case.in2_st (جدول ۵-۲) است. این برنامه توسط G.

Vielsack برای تعیین ترکیبات LM در یک دستگاه مختصات دلخواه نوشته شده است که سپس در آن از ماتریسهای دوران موضعی برای کمینه کردن تعداد ترکیبات LM در بسط هماهنگهای شبکه پتانسیل و چگالی بار مطابق با رابط زیر استفاده می شود:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) ; r \in MT \\ \sum_K V_K e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} ; r \in I \end{cases}, \quad \rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} \rho_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) ; r \in MT \\ \sum_K \rho_K e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} ; r \in I \end{cases}$$

که در آنها MT و I به ترتیب نواحی درون کرات و ناحیه خارج از کرات را نمایش می دهند. مثلاً در گروه نقطه ای $mm2$ محور برای $L=1$ اگر دستگاه مختصات به گونه ای اختیار شود که محور Z بر محور دوران دو گانه منطبق باشد آنگاه فقط ترکیب $LM=1, 0$ لازم است، در حالی که در یک دستگاه مختصات دلخواه هر سه جمله $1, 0, -1, 1$; $LM=1, 1$ ضروری اند.

تعبیر بارهای جزئی مستلزم انتخاب یک دستگاه مختصات مناسب است. در مثال بالا اریتمالهای p به دو نمایش کاهش ناپذیر شکافته می شوند، اما آنها تنها در صورتی می توانند به اریتمالهای p_x, p_y, p_z نسبت داده شوند که محور Z یک محور دوران دو گانه باشد.

۵-۲-۴ LSTART

برنامه LSTART نسخه تصحیح شده یک کد اتمی است. این کد با استفاده از تقریب LSDA به حل نسبیتی معادله دیراک-فوک می پردازد.

ورودیهای این برنامه case.struct و case.inst و خروجیهای آن، case.vsp case.rsp، case.inm و case.inc، case.in0، case.in1، case.in2، case.inm و case.inc (جدول ۵-۲) است. برنامه LSTART پتانسیلهای اتمی را درون کره های موافق-تین تولید می کند (case.vsp). این برنامه چگالیهای اتمی را نیز تولید می کند (case.rsp)، که این چگالیها توسط برنامه DSTART مورد استفاده قرار گرفته تا یک چگالی اولیه برای مرحله حل خودسازگار تولید کند. در این مرحله الکترونهای ظرفیت (ظرفیت + شبه مغزه) باید از الکترونهای مغزه تفکیک شوند، که این تفکیک با انرژی جداسازی به عنوان یک پارامتر ورودی انجام می شود. براساس انرژی جداسازی مقادیر ویژه اتمی و ورودی برنامه های مرحله حل خودسازگار یعنی case.in1، case.in0،

case.in2، case.inc و case.inm تولید می شوند. بنابراین انتخاب انرژی جداسازی (S.E.) از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا مبنای محاسبات مرحله خود سازگار و در نتیجه نتایج نهایی در همین مرحله پایه ریزی می شود. برای تعیین انرژی جداسازی به صورت زیر عمل می کنیم:

الف) به ازای یک مقدار معین از انرژی جداسازی (6.0Ry-) برنامه LSTART را اجرا می کنیم.
ب) ویژه مقادیر تولید شده در فایل خروجی case.outputst را به صورت زیر مورد بررسی قرار می دهیم:

-514.09504	-514.09427
-60.04156	-60.96008
-51.73511	-51.67440
-50.81845	-50.75597
-6.80000	-6.61035
-4.38376	-4.19666
-4.27103	-4.08485
-0.47568	-0.30733
-0.46495	-0.29712
-0.37634	-0.30776

ستون سمت چپ ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای با اسپین بالا و ستون سمت راست ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای با اسپین پایین را بر حسب Ry برای اتم Fe نمایش می دهند، (واحد انرژی در حین اجرای برنامه eV می باشد ولی خروجی آن به واحد Ry تبدیل می شود. علت این امر این است که واحد انرژی در برنامه وین Ry است در حالی که این واحد از ابتدا در برنامه اولیه تصحیح نشده اتمی eV بوده است). ویژه مقادیر انرژی فوق به ترتیب مربوط به حالت های اتمی زیر از اتم آهن می باشند:

1s, 2s, 2p*, 2p, 3s, 3p*, 3p, 3d*, 3d, 4s

که در آنها "*" به حالت هایی با عدد کوانتومی نسبیتی متفاوت اشاره می کند.
ج) مقایسه انرژی جداسازی داده شده (6.0Ry-) با ویژه مقادیر حالت های اتمی نشان می دهد که دو الکترون حالت 3s به عنوان الکترونیهای مغزه اختیار شده اند. علت مغزه بودن دو الکترون 3s آن است که انرژی الکترون اسپین بالای این حالت، 6.8000Ry-، و انرژی الکترون اسپین پایین آن، 6.61035Ry-، کمتر از انرژی جداسازی، 6.0Ry می باشند. این بدان معنی است که اگر به جای عدد 6.0Ry- عدد 7.0Ry- به عنوان انرژی جداسازی اختیار گردد، آنگاه دو الکترون حالت 3s الکترونیهای ظرفیت به حساب خواهند آمد.

(د) در این مرحله باید تحقیق شود که آیا دو الکترون حالت 3s رفتاری همانند الکترونهای مغزه دارند یا رفتار آنها بیشتر شبیه به الکترونهای ظرفیت (ظرفیت یا نیمه مغزه) است. برای این منظور باید بار کل و بار کل درون کره به ازای هر دو انرژی جداسازی (-6.0Ry, -7.0Ry) با هم مقایسه شوند. این مقایسه میزان نشت بار از درون کره را نشان خواهد داد. اگر الکترونهای حالت 3s الکترونهای مغزه باشند، نباید از درون کره به بیرون نشت کنند. اگر الکترونهای حالت 3s الکترونهای ظرفیت (ظرفیت یا نیمه مغزه) باشند، می توانند از درون کره به بیرون نشت کنند. بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی -6.0Ry در خروجی case.outputs به صورت زیر نوشته شده است:

TOTAL CORE-CHARGE:	12.000000000005831
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:	11.99785897382221

که معادل با نشتی 0.00214 الکترون به خارج از کره است. بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی -7.0Ry در خروجی case.outputs به صورت زیر نوشته شده است:

TOTAL CORE-CHARGE:	10.000000000005758
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:	9.999999992285076

که معادل با نشتی 0.00000000008 الکترون به خارج از کره است. مقایسه این دو نشتی نشان می دهد که عدد -7.0Ry عدد مناسبتری برای انرژی جداسازی است. این بدان معنی است که الکترونهای 3s اتم آهن رفتاری شبیه به الکترونهای ظرفیت دارند، که اگر بر آنها با انرژی -6.0Ry- تحمیل شود که وارد مغزه گردند، آنگاه به دلیل ماهیت ظرفیت بودنشان از درون کره به خارج نشت خواهند کرد که مطلوب نیست. به عکس اگر با انتخاب انرژی مناسبتر -7.0Ry- به الکترونهای 3s اجازه داده شود که به عنوان الکترون ظرفیت ایفای نقش کنند، آنگاه الکترونهای باقی مانده قبل از حالت 3s که واقعا الکترونهای مغزه هستند هیچ تمایلی به نشت به خارج از کره از خود نشان نمی دهند که مطلوب است. هر چند اکنون واضح است اما ذکر آن خالی از لطف نیست که تعداد الکترونهای مغزه با انتخاب انرژی جداسازی -6.0Ry- برابر دوازده الکترون است (چون دو الکترون 3s اکنون درون مغزه می باشند) که به اندازه ۲ الکترون بیشتر از ده الکترون مغزه با انتخاب انرژی جداسازی -6.0Ry- است (چون دو الکترون 3s اکنون خارج مغزه می باشند).

انرژی کل هر اتم نیز یکی دیگر از اطلاعات حاصل از برنامه LSTART است، که از آنها می توان برای محاسبه انرژی همبستگی اتمهای سبک استفاده کرد. برای محاسبه انرژی همبستگی اتمهای سنگین که در آنها برهمکنش اسپین-مدار اهمیت دارد روش ابر یاخته توصیه شده است. در حالت کلی انرژیهای محاسبه شده به روشهای مختلف می توانند با هم قابل مقایسه نباشند. این بدان معنی است که انرژی کل بلوری محاسبه شده به روش LAPW می تواند با انرژیهای اتمی محاسبه شده به روش اتمی دیراک-فوک سازگار نباشد به گونه ای که نتوان از آنها برای یک محاسبه دقیق انرژی همبستگی استفاده کرد. این عدم سازگاری به ویژه با اعمال بر همکنش اسپین-مدار تشدید می گردد. در روش ابر یاخته هم انرژی بلوری و هم انرژی اتمی به روش LAPW محاسبه می شوند. در این روش برای هر اتم یک ابر یاخته ساخته می شود و انرژی کل آن اتم به روش LAPW محاسبه می گردد. اگر چه این ابر یاخته می تواند از هر نوعی باشد ولی تجربه نشان داده است که یک ابر یاخته از نوع FCC با ثابت شبکه مناسب برای این منظور مطلوبتر است. برای تعیین یک ثابت شبکه مناسب با ید به ازای ثابتهای شبکه متفاوت انرژی کل را محاسبه کرد. اگر ثابت شبکه به اندازه کافی بزرگ اختیار شود به گونه ای که اتمها انقدر از یکدیگر دور باشند که با هم هیچ نوع برهمکنشی نداشته باشند، به ثابت شبکه مناسب دست یافته ایم. ذکر این نکته مفید است که افزایش ثابت شبکه حجم محاسبات را افزایش می دهد، پس کمینه ثابتهای شبکه ای که شرط عدم برهمکنش اتمهای درون ابر سلول را برآورده کند یک ثابت شبکه بهینه به شمار می آید. ورودی دیگر برنامه LSTART تعیین نوع تقریب برای پتانسیل تبادلی-همبستگی است که می تواند هر یک از موارد رسمی زیر

LSDA (Perdew & Wang 92), GGA (Perdew 96), GGA (Perdew 92)

و یا موارد غیر رسمی دیگر باشد - تعداد تقارینهای غیر رسمی برای پتانسیل تبادلی-همبستگی زیاد است که می توان جهت اطلاعات بیشتر با مولفین برنامه WIEN2K تماس حاصل نمود. عدد کوانتمی اصلی، عدد کوانتمی نسبیتی، عدد اشغال الکترونهاى ظرفیت از طریق ورودی case.inst به برنامه lstart داده می شود. این ورودی case.inst که توسط دستور instgen_lapw بر اساس case.struct داده شده قابل تولید است برای اتم روی به صورت زیر است:

```

ZINC
Ne 6      (inert gas, # OF VALENCE ORBITALS not counting spin)
3,-1,1.0  N      ( N,KAPPA,OCCUP; = 3S UP, 1 ELECTRON)
3,-1,1.0  N      3S DN
3,-2,2.0  N      3P UP
3,-2,2.0  N      3P DN
3, 1,1.0  N      3P*UP
3, 1,1.0  N      3P*DN
3,-3,3.0  P      3D UP
3,-3,3.0  P      3D DN
3, 2,2.0  P      3D*UP
3, 2,2.0  P      3D*DN
4,-1,1.0  P      4S UP
4,-1,1.0  P      4S DN

```

که در صورت استفاده از w2web به طور خودکار case.inst توسط تولید کننده ساختار (Struct Generator)

ایجاد می شود. که در آن آرایش بی اثر Ne به عنوان مغزه اختیار شده است، $\text{Zn:}[\text{Ne}]3s^23p^63d^{10}4s^2$.

این فایل می تواند برای اتم روی به صورت زیر منتهی با مغزه Ar یعنی $\text{Zn:}[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ هم باشد:

```

ZINC
Ar 3      (inert gas, # OF VALENCE ORBITALS not counting spin)
3,-3,3.0  P      3D UP
3,-3,3.0  P      3D DN
3, 2,2.0  P      3D*UP
3, 2,2.0  P      3D*DN
4,-1,1.0  P      4S UP
4,-1,1.0  P      4S DN

```

که در آنها “*” به تغییر عدد کوانتومی نسبی، K ، به ازای یک عدد کوانتومی مداری، l ، اشاره دارد. عدد ۶ پس از Ne به عدد ۳ پس از Ar تغییر یافته است، زیرا این عدد نصف تعداد حالت‌های ظرفیت با در نظر گرفتن اسپین الکترون‌هاست. خط آخر این فایل را به عنوان مثال در نظر گرفته، $4,-1,1.0$ P، و هر یک از قسمت‌های آن را که با کاما از یکدیگر جدا شده اند را به صورت زیر از چپ به راست تعریف می کنیم: عدد کوانتومی مداری l ، عدد کوانتومی نسبی K ، عدد اشغال الکترونی، و P معرف آن است که چگالی الکترونی این اربیتال اتمی که با اعداد کوانتومی مربوطه معین شده است در فایلی به نام case.sigma نوشته (Print) شود. فایل case.sigma که می تواند شامل جمع تمام اربیتال‌های اتمی باشد و در رسم چگالی ابر الکترونی مورد استفاده قرار گیرد خالی خواهد بود اگر به جای P حرف N نوشته شود. حرف P حتما باید بزرگ نوشته شود، چه در غیر این صورت عمل نخواهد کرد. این نکته می تواند در اینجا حایز اهمیت باشد که عدد اشغال می تواند یک عدد غیر صحیح مثبت باشد (مثلا تولید case.inst اتم هیدروژن می تواند آموزنده باشد!). case.inst لزوما بر ساختار اتمی اتمها منطبق

نیست، بلکه این فایل به گونه ای تولید می شود که برای مقاصد فعلی برنامه وین مناسب باشد و به انرژی کمینه تراز زمینه آن اتم با کمترین صرف وقت منجر شود. جای تعجب نیست اگر با تغییر عدد اشغال اجرای برنامه با اختطاری شبیه " NSTOP= متوقف شود، زیرا این یک برنامه اتمی تغییر یافته به منظور تولید چگالیهای اتمی به گونه ای است که در محاسبات بلوری وین به همگرایی مطلوب با صرف کمتر وقت منجر شود، که بازگشت آن به نسخه اولیه اتمی خود مستلزم تغییر پارامترهای ترکیب کننده (Mixing Parameters) است. حداکثر عدد اشغال به ازای عدد کوانتومی نسبیتی و عدد کوانتومی مداری کل برای اربیتالهای s, p, d, f در جدول زیر آورده شده اند، که در آن مثلا عدد کوانتومی نسبیتی به ازای $l = 3; s = \pm 1$ به اعداد ۳- و ۳+ به صورت زیر

$$l = 3; s = \pm 1 \Rightarrow j = 3 \pm \frac{1}{2} \Rightarrow j = \begin{cases} \frac{7}{2} \\ \frac{5}{2} \end{cases} \Rightarrow \kappa = -s \left(j + \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} -\left(\frac{7}{2} + \frac{1}{2} \right) = -4 \\ +\left(\frac{5}{2} + \frac{1}{2} \right) = +3 \end{cases}$$

منجر خواهد شد که مطابق با جدول زیر ۶ الکترون (۳ الکترون با اسپین بالا و ۳ الکترون با اسپین پایین) در حالت $l = 3, \kappa = 3$ و ۸ الکترون (۴ الکترون با اسپین بالا و ۴ الکترون با اسپین پایین) در حالت $l = 3, \kappa = -4$ با احتساب اسپین قرار می گیرند.

جدول ۵-۱: اعداد کوانتومی نسبیتی

		عدد کوانتومی مداری کل $j = l + s/2$		عدد کوانتومی نسبیتی κ		حداکثر عدد اشغال	
اربیتال	l	$s = -1$	$s = +1$	$s = -1$	$s = +1$	$s = -1$	$s = +1$
s	0		1/2		-1		2
p	1	1/2	3/2	1	-2	2	4
d	2	3/2	5/2	2	-3	4	6
f	3	5/2	7/2	3	-4	6	8

KGEN ۵-۲-۵

برنامه KGEN نقاط k در ناحیه اول بریلوئن را روی نقاط شبکه بندی شده خاصی تولید می کند، که می توانند در روش تصحیح شده انتگرالگیری tetrahedron مورد استفاده قرار گیرند. تصحیحاتی که در روش tetrahedron برای انتگرالگیری ناحیه اول بریلوئن انجام شده است اجازه می دهد که از این روش به طور موثری بتوان در روشهای ساختار الکترونی مبتنی بر امواج تخت هم استفاده کرد. ورودی این برنامه case.struct و خروجیهای آن case.outputkgen، case.klist و case.kgen (جدول ۵-۲) است. خروجی case.klist در برنامه LAPW1 به عنوان ورودی و خروجی case.kgen در برنامه tetra به عنوان ورودی مورد استفاده قرار می گیرند. خروجی case.kgen همچنین می تواند در برنامه LAPW2 به عنوان ورودی مورد استفاده قرار گیرد مشروط بر آنکه در ورودی اصلی برنامه LAPW2 یعنی case.in2 روش محاسبه انرژی فرمی (EF) روش TETRA اختیار شده باشد. بر همکنش اسپین-مدار در ترکیبات مغناطیسی تقارن را کاهش می دهد، بنابراین اجرای برنامه kgen در حضور چنین برهمکنشی ضروری است: $x \text{ kgen} -so$.

DSTART ۶-۲-۵

برنامه DSRART یک چگالی بار اولیه با استفاده از جمع چگالیهای اتمی تولید شده توسط برنامه LSTART را برای شروع مرحله دوم که در آن محاسبات بلوری به طور خودسازگار انجام می شوند تولید می کند. ورودی این برنامه case.struct، case.rsp، case.in1 و case.in2 و خروجیهای آن case.clmsum و case.outputd (جدول ۵-۲) است. ورودی case.rsp که خود خروجی برنامه lstart می باشد حاوی چگالیهای اتمی است و در طی مراحل حل خودسازگار تغییر نمی کند. خروجی case.clmsum که در ابتدا بلافاصله بعد از اجرای برنامه DSTART حاوی یک جمع اولیه از چگالیهای اتمی است در پایان هر چرخه از مراحل حل خودسازگار به طور پیوسته تغییر می کند. این تغییرات تا حصول شرط همگرایی و رسیدن به چگالی الکترونی مناسب بلوری ادامه دارد. چگالی بار کل در نمایش هماهنگیهای شبکه و به صورت ضرایب فوریه در خروجی case.clmsum نوشته می شوند، که در آن جمله با تقارن $LM=0,0$ به $4\pi r^2 \rho(r)$ و سایر جملات غیر کروی به $r^2 \rho(r)$ اشاره دارند.

جدول ۵-۲: ورودیها و خروجیهای ضروری و اختیاری برنامه های مرحله آماده سازی.

برنامه ها	ورودیهای		خروجیهای	
	ضروری	اختیاری	ضروری	اختیاری
NN	nn.def		case.outputnn	Case.struct_nn
	case.struct			
SGROUP	case.struct		case.outputsgroup	Case.struct_sgroup
SYMMETRY	symmetry.def		case.outputs	Case.struct_st
	case.struct	case.in2_st	case.in2_sy	
LSTART	lstart.def		case.outputst	Case.vspup
	case.struct		case.vsp	Case.vspdn
	case.inst		case.in0_st	Case.vsp_st
			case.in1_st	Case.vspdn_st
			case.in2_st	Case.sigma
			case.inc_st	
			case.inm_st	
			case.inm_restart	
KGEN	kgen.def		case.outputkgen	
	case.struct		case.klist	
			case.kgen	
DSTART	dstart.def		case.outputd	
	case.struct		case.clmsum(up)	
	case.rsp(up)		Dstart.error	
	case.in1			
	case.in2			

اگر چه تک تک برنامه های مرحله آماده سازی به صورت زیر قابل اجرا هستند:

نام برنامه x

مثلا:

x lstart

اما همه آنها به طور پیوسته توسط برنامه init_lapw قابل اجرا هستند. برای این منظور کافی است که دستور init_lapw یا به طور ساده تر دستور init اجرا شود. این برنامه که در زیر آورده شده است علاوه بر اجرای تک تک برنامه های مرحله آماده سازی کارهای اضافه تری نیز انجام می دهد مثل: تولید بعضی از فایل های ورودی برنامه های مرحله حل خودسازگار، ذخیره کردن یک فایل تغییر یافته با نام دیگر، اعلان برخی هشدارهای مفید که بر اساس آنها علت بعضی از خطاها تا حدودی مشخص می شود و همچنین مطرح کردن سوالات مناسبی در برخی از مراحل و نشان دادن عکس العمل مناسب در مقابل پاسخ داده شده به سوالات. لازم به ذکر است که اجرای این برنامه مستلزم فقط داشتن دو فایل case.struct و case.inst است. که در آنها فایل case.inst خود به راحتی همانطور که قبلا توضیح داده شد از روی case.struct با اجرای دستور instgen_lapw تولید می شود. پس برای اجرای تمام برنامه های مرحله آماده سازی فقط داشتن case.struct کفایت می کند. برنامه init_lapw و تمام برنامه هایی که برنامه های اصلی نوشته شده به زبان FORTRAN90 را به هم مربوط می کنند (بجز برنامه های موجود در SRC_w2web/ که به زبان PERL نوشته شده اند) در واقع برنامه های سیستم عاملی هستند که در لایه C- (C-shell) از سیستم عامل لینوکس (Linux) نوشته شده اند. اما این بدان معنی نیست که لایه لازم برای نصب کد باید لزوماً csh یا tcsh باشد، بلکه کد وین می تواند در لایه bash و یا لایه های دیگر سیستم عامل لینوکس نصب شود. زیرا از یک لایه غیر C می توان با دستور bin/csh/ این لایه را فراخوانی کرد، که این تمهید در برنامه های سیستم عاملی وین اندیشیده شده است. اما آنچه که **(در حال حاضر)** ضروری است نصب بر روی سیستم عامل لینوکس است. تغییر سیستم عامل کار دشواری نیست، اگر برنامه های init ، run ، runsp و غیره به زبانهای دیگر ترجمه شوند. اما نکته مهمتر مدیریت کارآمد سیستم عامل لینوکس در ارتباط شبکه ای رایانه ها با یکدیگر است، که این امر اجرا موازی برنامه ها را سهلتر می کند.

برنامه init_lapw

```
#!/bin/csh -f
unalias rm

set name = $*
set bin = $name:h                #directory of WIEN-executables
if !(-d $bin) set bin = .
set name = $name:t                #name of this script-file
set logfile = : log
set tmp = (: $name)               #temporary files

#--> functions & subroutines
alias testinput 'if (! -e \!:1 || -z \!:1) goto \!:2'
alias teststatus 'if ($status) goto error'
alias teststop 'if (\!:1 == $stopafter ) goto stop;\n'if (-e stop) goto stop'
```

```

alias  output      'set date = `date +"(%T)"`;'\
                    'printf ">  %s\t%s " "\!:*" "$date" ;'\
                    'printf "\n>  %s\t%s " "\!:*" "$date" >> $dayfile'

alias  exec         '($bin/x \!:*);'\
                    'teststatus'

alias  total_exec   'output \!:*;\
                    'exec \!:*;\
                    'teststop \!:*'

#alias editor emacs
if($?EDITOR) then
    alias editor '$EDITOR'
else
    alias editor emacs
endif

#---> default parameters
set next           #set -> start cycle with $next
set stopafter

#---> default flags
unset help         #set -> help output

#---> handling of input options
echo ">  ($name) options: $argv" >> $logfile
alias sb 'shift; breaksw' #definition used in switch
while ($#argv)
    switch ($1)
    case -[H|h]:
        set help; sb
    case -e:
        shift; set stopafter = $1; sb
    case -s:
        shift; set next = $1; sb
    default:
        echo "ERROR: option $1 does not exist!!"; sb
    endsw
end
if ($?help) goto help

#---> path- and file-names
set file = `pwd`
set file = $file:t #tail of file-names
set dayfile = $file.dayfile #main output-file

#---> starting out
if ($next != "") goto start #start with optional program
set next = 'nn' #default start with lstart
if (-e $dayfile) then #start with last program
    echo "" >> $dayfile
    set next = `grep '>' $dayfile |tail -11 |awk '{print $2}'`
endif
if ($next == "") then
    set next = 'nn' #default start with nn
else if ($next == 'stop' ) then
    set next = 'nn' #default start with nn
else if !($next == 'nn') then
    echo "continue with " $next "or restart with nn (c/r)"
    set b=($<)
    if ($b == 'r') then
        set next='nn'
    endif
endif

start: #initalization of input-files

printf "\n\n start \t(%s) " "`date`" > $dayfile
echo next is $next

```

```

goto $next

nn:
testinput      $file.struct error
total_exec    nn
set bb1 = `grep ERROR: $file.outputnn`
set bb2 = `grep ERROR $file.outputnn`
echo "-----> check in " $file.outputnn " for overlapping spheres, "
echo "      coordination and nearest neighbor distances"
editor $file.outputnn
if ( $#bb1 != 0 ) then
    echo "-----> DO YOU WANT TO USE THE NEW" $file.struct_nn "file (y/n)"
    set b=($<)
    if ($b == 'y') then
        cp $file.struct $file.struct_init
        cp $file.struct_nn $file.struct
        echo " Original struct file saved to" $file.struct_init
        echo " CREATE A NEW" $file.inst "FILE with PROPER ATOMS"
        instgen_lapw
    #     if ($?USE_WIEN) then
    #         wien struct_gen only
    #     else
    #         editor $file.inst
    #     endif
    goto nn
    endif
endif
echo "-----> continue with sgroup or edit the" $file.struct "file (c/e)"
set b=($<)
if ($b == 'e') then
    # if ($?USE_WIEN) then
    #     wien struct_gen only
    # else
    editor $file.struct
    # endif
    goto nn
endif
if ( $#bb2 != 0 ) then
echo "WARNING: YOU SHOULD PROBABLY MODIFY YOUR STRUCT FILE (see " $file.outputnn ")"
#exit 9
endif

sgroup:
total_exec sgroup
echo "-----> check in " $file.outputsgroup " for proper symmetry, compare"
echo "      with your struct file and later with " $file.outputs
grep 'point group' $file.outputsgroup | grep -v this | grep -v Short
grep 'space group' $file.outputsgroup | grep -v Note
grep '\\!\\!' $file.outputsgroup
editor $file.outputsgroup
echo "      sgroup has also produced a new struct file based on your old one."
echo "      If you see warnings above, consider to use the newly generated "
echo "      struct file, which you can view (edit) now."
echo "-----> continue with symmetry or edit $file.struct_sgroup ? (c/e)"
set b=($<)
if ($b == 'e') then
    editor $file.struct
    echo "-----> Do you want to use the new struct file (and generate new $file.inst) ? (y/n) "
    set bb=($<)
    if ($bb == 'y') then
        cp $file.struct_sgroup $file.struct
    #     if ($?USE_WIEN) then
    #         wien struct_gen only
    #     else
    echo " generating a new $file.inst file:"
        instgen_lapw
    #     endif
    goto nn
    endif
endif
endif

```

```

symmetry:
testinput      $file.struct error
if (-e $file.in2_sy ) rm $file.in2_sy
total_exec     symmetry
set bb = `grep SHIFTED $file.outputs`
echo "----> check in " $file.outputs " the symmetry operations, "
echo "          the point symmetries and compare with results from sgroup"
if ( $#bb == 9 ) then
echo "WARNING: YOU MUST MOVE THE ORIGIN (see " $file.outputs ")"
endif
editor $file.outputs
echo "----> continue with lstart or edit the" $file.struct_st "file (c/e)"
set b=($<)
if ($b == 'e') then
    editor $file.struct_st
    mv $file.struct_st $file.struct
    goto symmetry
endif
if ( $#bb == 9 ) then
echo "STOP: YOU MUST MOVE THE ORIGIN OF THE UNIT CELL (see " $file.outputs ")"
exit 9
endif

lstart:
testinput      $file.inst error
total_exec     lstart
set bb=`grep nstop $file.outputst`
if ( $#bb > 2 ) then
echo "ERROR \!\!\! $bb"
echo "You have to change your atomic configuration in $file.inst "
endif
set bb=`grep IZ $file.outputst`
if ( $#bb > 2 ) then
echo "ERROR \!\!\! $bb"
echo "You have to change your atomic configuration in $file.inst or Z in $file.struct "
endif
set bb=`grep WARNING $file.outputst`
if ( $#bb > 2 ) then
grep WARNING $file.outputst
endif

echo "          check in " $file.outputst " how much core charge leaks out "
echo "          eventually you need to select a smaller ECORE or larger spheres"
editor $file.outputst
echo "----> continue with kgen or edit the" $file.inst "file (c/e)"
set b=($<)
if ($b == 'e') then
    editor $file.inst
    goto lstart
endif
cat $file.in2_ls $file.in2_sy > $file.in2_st

inputfiles:
echo "----> in " $file.in1_st " select    RKmax ( usually 5.0 - 9.0 )"
editor $file.in1_st
echo "----> in " $file.in2_st " select    LM's, GMAX and Fermi-Energy method"
editor $file.in2_st
echo "----> in " $file.inm_st " Reduce mixing for localized magnetic systems"
editor $file.inm_st
output inputfiles prepared
echo ' '
    if (-e $file.struct_st ) then
        cp $file.struct $file.struct_orig
        cp $file.struct_st $file.struct
    endif
    if (-e $file.in0_st ) cp $file.in0_st $file.in0
    if (-e $file.in1_st ) cp $file.in1_st $file.in1
    if (-e $file.in2_st ) cp $file.in2_st $file.in2
    if (-e $file.inc_st ) cp $file.inc_st $file.inc

```

```

    if (-e $file.inm_st ) cp $file.inm_st $file.inm

set b = `grep INVERSION $file.outputs`
if ( $#b == 7 ) then
#echo " you do not have inversion symmetry, inputs for lapwlc/2c prepared"
output inputfiles for lapwlc/2c prepared, no inversion present
echo ' '
    if (-e $file.in1 ) mv $file.in1 $file.in1c
    if (-e $file.in2 ) mv $file.in2 $file.in2c
endif

kgen:
testinput      $file.struct error      #.
total_exec     kgen
echo "----> check in " $file.klist " number of generated K-points"
editor $file.klist
echo "----> continue with dstart or execute kgen again (c/e)"
set b=($<)
if ($b == 'e') then
# editor $file.outputkgen
    goto kgen
endif

dstart:
testinput      $file.in1 dstart_complex      #.
total_exec     dstart
echo "----> check in " $file.outputd " if gmax > gmin, normalization"
editor $file.outputd
echo "----> do you want to perform a spinpolarized calculation ? (n/y)"
set b=($<)
if ($b == 'y') then
total_exec     dstart -up
editor $file.outputdup
total_exec     dstart -dn
editor $file.outputddn
else
    goto stop
endif
echo "----> do you want to perform an antiferromagnetic calculation ? (N/y)"
set b=($<)
if ($b != 'y') goto stop
goto afminput

dstart_complex:
testinput      $file.in1c error      #.
total_exec     dstart -c
echo "----> check in " $file.outputd " if gmax > gmin, normalization"
editor $file.outputd
echo "----> do you want to perform a spinpolarized calculation ? (n/y)"
set b=($<)
if ($b == 'y') then
total_exec     dstart -up -c
editor $file.outputdup
total_exec     dstart -dn -c
editor $file.outputddn
else
    goto stop
endif
echo "----> do you want to perform a antiferromagnetic calculation ? (n/y)"
set b=($<)
if ($b != 'y') goto stop

afminput:
echo "I hope you have          flipped the spin of the AF-atom"
echo "                          made zero spin for non-magnetic atoms"
echo "in $file.inst "
echo "----> do you want to continue or edit $file.inst ? (c/e)"
set b=($<)
if ($b == 'e') then
    editor $file.inst

```

```

    goto lstart
endif
total_exec afminput
echo "You can now use      runafm_lapw    for scf"
echo "BUT PLEASE NOTE: AFMINPUT and CLMCOPY are NOT WELL TESTED"
echo "You must test your results with an unconstraint runsp_lapw afterwards"
echo "and recheck the rules generated by afminput"
editor $file.outputafminput
editor $file.inclmcopy_st
cp $file.inclmcopy_st $file.inclmcopy

stop:                                #normal exit
printf "%s\n\n" "init_lapw finished" >> $dayfile
printf "\n    stop\n" >> $dayfile
exit 0

error:                                #error exit
printf "\n    stop error\n" >> $dayfile
exit 1

help:                                #help exit
cat << theend

PROGRAM:          $0

PURPOSE:          initialisation of the flapw-package WIEN95
                  to be called within the case-directory
                  has to be located in WIEN-executable directory
                  needs case.struct and case.inst files

USAGE:            $name [OPTIONS] [FLAGS]

OPTIONS:
-s PROGRAM ->    start with PROGRAM ($next)
-e PROGRAM ->    exit after PROGRAM ($stopafter)

FLAGS:
-h/-H ->        help

theend

exit 1

```

۵-۳ برنامه های مرحله حل خودسازگار

LAPW0 ۵-۳-۱

برنامه LAPW0 پتانسیل کلمبی $V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}$ ، پتانسیل تبادلی همبستگی V_{XC} و پتانسیل کل $V_{tot} = V_{coul} + V_{XC}$ بکار رفته در معادله کوهن-شم $(-\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{XC})\chi_{ik}^\sigma(r) = \varepsilon_{ik}^\sigma \chi_{ik}^\sigma(r)$ را محاسبه می کند.

ورودی این برنامه case.struct، case.in0 و case.clmsum و خروجیهای آن case.scf0، case.output0 و case.vns و case.vsp (جدول ۵-۲) اند. خروجیهای case.vns و case.vsp که با استفاده از ورودی case.clmsum به عنوان چگالی الکترونی به دست می آیند حاوی به ترتیب بخش کروی پتانسیل $V_{L=0, M=0}(r)$

و بخشهای غیر کروی پتانسیل $V_{L \neq 0, M}(r)$ در نمایش کاهش ناپذیر هماهنگهای شبکه می باشند. نوع تقریب بکار رفته برای پتانسیل تبدیلی همبستگی توسط برنامه init_lapw سوال می شود و پاسخ آن به صورت یک عدد در case.in0 به عنوان ورودی برنامه LAPW0 نوشته می شود. این عدد که در فایل case.in0 زیر ۱۳ انتخاب شده است:

```
TOT      13      MULT/COUL/EXCH/POT /TOT ; VXC-SWITCH
NR2V      (R2V / NR2V)      (#Exchange-correlation (case.r2v), Coulomb and total
                                potentials (case.vcoul) are written as ( $r^2V$ ) to a
                                file for plotting with lapw5)
0 0.0      (#of FK in E-field expansion, EFELD (Ry)
0          (list of K-vectors)
```

می تواند هر یک از اعداد رسمی زیر:

- 1 Moruzzi, Janak, Williams(78)
- 5 Perdew and Wang 92, reparameterization of Ceperly-Alder data, the recommended LDA option
- 13 Generalized Gradient approximation (Perdew-Bourke-Ernzerhof 96)
- 14 Generalized Gradient approximation (Perdew-Wang 91)
- 12 Meta GGA (Perdew et al. 2000).

و یا اعداد غیر رسمی دیگر باشد، که در این مورد می توان با نویسندگان برنامه تماس حاصل نمود. توصیف خط دوم در ورودی گنجانده شده است. دو خط آخر ورودی case.in0 اختیاری بوده و می تواند حذف شود. این دو خط آخر برای معرفی میدان الکتریکی از طریق یک پتانسیل زیگ زاکی بکار برده می شوند. برای به کار بردن تقریب Meta-GGA لازم است مراحل زیر انجام شود:

الف) حداقل یک چرخه از مرحله حل خودسازگار با تقریب GGA یعنی استفاده از عدد ۱۳ در case.in0 اجرا شود، و سپس تغییر عدد ۱۳ به عدد ۱۲ به منظور استفاده از تقریب Meta-GGA.

ب) ساختن فایل case.inm_vresp. ساختار این فایل و فایل case.inm یکسان است. بنابراین کافی است یک نسخه اضافی از فایل case.inm به نام case.inm_vresp تهیه شود (cp case.inm case.inm_vresp)

ج) استفاده از چگالیهای بار غیر نرمالیزه. این کار با قرار دادن norm=NO در فایل case.inm_vresp انجام می شود.

(د) افزایش انرژی قطع در بسط پتانسیل بر حسب امواج تخت خارج از کرات موافق-تین در فایل case.in2 از ۱۴ به ۲۴/۹ ($G_{max}=24.9$). در پایان اجرای مرحله حل خود سازگار تا حصول همگرایی مطلوب.

در تقریب Meta-GGA پتانسیل تبدلی همبستگی نظریه تابعی چگالی از برازش تقریب GGA که در آن تغییرات پتانسیل تبدلی همبستگی به آرامی صورت می گیرد به دست می آید. در تقریبهای شیب تعمیم یافته (GGA) فقط چگالی موضعی و مشتق اول آن به عنوان ورودی مورد نیاز است، در حالی که در تقریب ماورا GGA یا همان (Meta GGA) چگالی انرژی جنبشی اریتمالی نیز مورد نیاز است، که به همین دلیل باید از حد بالای G_{max} استفاده شود. مولفه انرژی تبدلی تقریب ماورا GGA با دقت زیادی از مرتبه چهار تخمین زده می شود، در حالی که هنوز خطای ناشی از خود-برهمکنش الکترونها در مولفه انرژی همبستگی تقریب ماورا GGA وجود دارد. پیامدهای این تقریب عبارتند از:

الف) بهبود چشم گیر انرژیهای اتمی سازی مولکولی و انرژیهای سطحی فلزات.

ب) تغییر اندک در ثابتهای شبکه.

پتانسیل V_{coul} درون کرات مستقیماً به روش گرین به طور کلاسیکی با اعمال شرایط مرزی محاسبه می شود. پتانسیل V_{coul} در ناحیه خارج از کرات از طریق بسط فوریه چند قطبی چگالی محاسبه می شود. چگالی در ناحیه خارج از کرات به راحتی به صورت سری فوریه بسط داده می شود زیرا در این ناحیه چگالی بر حسب امواج تخت بسط داده شده است. مقدار این سری فوریه چگالی فقط در ناحیه خارج از کرات قابل قبول است یعنی مقادیر آن در درون کرات غلط می باشند. پس در درون کرات دو نوع ممان چند قطبی وجود دارد: یکی ممان چند قطبی صحیح درون کرات Q_{SP} و دیگری ممان چند قطبی ناصحیح Q_{PW} خارج از کرات (امتداد یافته به درون کرات) یعنی جایی که چگالی بر حسب امواج تخت بسط داده می شود. برای رفع این نقیصه کافی است که ابتدا ممان تفاضلی یا شبه ممان زیر را تعریف کنیم:

$$Q_{diff}=Q_{SP}-Q_{PW}$$

سپس یک چگالی بر حسب امواج-تخت به گونه ای بسط داده شود که ممان تفاضلی فوق را تولید کند، مشروط بر آن که مقدار آن در ناحیه خارج از کرات صفر باشد. اگر این سری جدید از چگالی با دو شرط فوق به سری نخست در ناحیه خارج از کرات اضافه شود، آنگاه: الف) یک بسط صحیح از بار خارج از کرات خواهیم داشت، ب) ممانهای بار چند قطبی درون تمام کرات تولید می شوند. بنابراین پتانسیل کلمبی ناحیه های خارج و درون

کرات قابل محاسبه می شوند. گرادیان میدان الکتریکی (EFG) نیز در نزدیکی مکانهایی از هسته ها ($< 0.2 \text{ \AA}$) با تقارن غیر مکعبی در برنامه LAPW0 قابل محاسبه است.

ORB ۲-۳-۵

برنامه ORB پتانسیلهای وابسته به اربیتال (پتانسیلهای اربیتالی) را محاسبه می کند. پتانسیلهای اربیتالی پتانسیلهایی اند که فقط در کرات موفین-تین غیر صفر می باشند و به اعداد کوانتومی l, m وابسته اند. در حال حاضر برای اجرای این برنامه (x orb -up/dn) ماتریس چگالی مورد نیاز است. برای تولید ماتریس چگالی کافی است دو دستور زیر به تفکیک اجرا شوند:

```
x lpwdm -up
x lapwdm -dn
```

در مورد برنامه lapwdm بعدا بحث خواهد شد. ورودیهای این برنامه (ORB) case.inorb, case.struct, case.vsp و case.dmat و خروجیهای آن case.outputorb, case.scforb, case.vorb و case.inorb (جدول ۲-۵) اند. ورودی case.inorb برای مثال NiO که در ساختار آن دو اتم غیر یکسان Ni وجود دارند می تواند به صورت زیر باشد:

```
1 2 0          nmod, natorb, ipr
PRATT,1.0      mixmod, amix
1 1 2          iatom nlorb, lorb
2 1 2          iatom nlorb, lorb
1             nsic (LDA+U(SIC) used)
0.59 0.07      U J
0.59 0.07      U J
```

که در خط اول با انتخاب $nmod=1$ خود را فقط به استفاده از روش LDA+U محدود کرده ایم. که در آن روش LDA+U^{SIC}، به ازای مقادیر $U=0.59 \text{ Ry}$, $J=0.07 \text{ Ry}$ برای هر یک از Ni ها، به کار برده شده است. شاخص nsic در فایل فوق علاوه بر مقدار ۱ می تواند دو مقدار دیگر ۰ و ۲ را نیز به خود اختصاص دهد. شاخص صفر، $nsic=0$ ، متناظر با روش LDA+U^{AMF} است، که به آن LDA+U^{DFT} نیز می گویند. شاخص یک، $nsic=2$ ، متناظر با روش LDA+U^{HMF} است.

این روشها تقریباً یکسان هستند و تفاوت آنها در نحوه کم کردن بر همکنش الکترونیهای اربیتال همبسته با یکدیگر مطابق مدل گاز همگن (double counting term) است. لازم به ذکر است که پارامتر ترکیبی (Mixing)

(Parameter) مورد استفاده که در اینجا برابر یک در روش PRATT اختیار شده است نباید خیلی کوچکتر یا خیلی بزرگتر از یک اختیار شود (عدد یک برای اغلب ترکیبات بهینه است). تغییر پارامتر ترکیب در فایل case.inorb با پارامتر ترکیبی دیگر در فایل case.inm ایجاد مشکل می کند و همگرایی مطلوب را تحت الشعاع قرار می دهد. پارامتر ترکیبی در فایل case.inm می تواند هر اندازه کوچکتر از مقدار پیش فرض آن یعنی 0.4 اختیار شود (مثلا 0.01 برای دستگاه های مغناطیسی). در خطوط ۳ و ۴ از فایل case.inorb فقط اربیتال d دو اتم غیر یکسان Ni برای اعمال تقریب LDA+U تعیین شده اند. خروجیها شامل ماتریس چگالی و عناصر ماتریسی پتانسیل اربیتالی اند.

LAPW1 ۳-۳-۵

برنامه LAPW1 هامیلتونی دستگاه و ماتریس روی هم افتاگی را تشکیل می دهد و با قطری سازی مقادیر ویژه و بردارهای ویژه را محاسبه می کند. علاوه بر روش استاندارد LAPW می توان از روش APW+lo نیز در نسخه اخیر استفاده کرد. برای ساختارهایی که از تقارن وارون برخوردار نیستند، که در آنها عناصر ماتریس هامیلتونی و روی هم افتادگی اعداد موهومی اند، از نسخه موهومی این برنامه LAPW1C باید استفاده کرد -c lapw1 (x up/dn). زمان اجرای برنامه LAPW1 به ابعاد ماتریس هامیلتونی بستگی دارد، که در صورت استفاده از تعداد k-های زیاد از زمان اجرای بقیه برنامه ها به مراتب بیشتر است. برای رفع این نقیصه تقسیم تعداد k-ها بین کامپیوترهای مختلف پیش بینی شده است، که به راحتی قابل استفاده است (x lapw1 -p -c -up/dn). علاوه بر این در نسخه جدید روتینهای استاندارد LAPCK نیز بهینه شده اند، که به آنها روتینها قطری سازی کامل گفته می شود. در عمل قطری سازی به طور کامل انجام نمی شود. عمل قطری سازی به صورت تدریجی و مرحله به مرحله با استفاده از روش block-Davidson انجام می شود. این روش اگرچه تقریبی است ولی از روش استاندارد (تصحیح نشده) LAPCK سریعتر است به ویژه در مواردی که ابعاد ماتریس هامیلتونی بزرگ باشد. اشکال این روش این است که به حافظه (RAM) بیشتری نیاز دارد زیرا در این روش اطلاعات مرحله قبل (بردارهای ویژه تولید شده در مرحله حل خودسازگار قبل) برای محاسبه بردارهای ویژه جدید مورد نیازاند. بنابراین بردارهای ویژه مرحله قبل و مرحله جدید به طور همزمان باید قابل دسترس باشند، که این امر حافظه RAM بیشتری را طلب می کند.

ورودی این برنامه case.struct، case.in1 و case.vsp و خروجیهای آن case.scf1، case.output1، case.vector و case.energy (جدول ۵-۲) است. این برنامه ورودی case.vnsp را نیز می پذیرد که قبلا در توصیف برنامه LAPW0 به آن پرداخته شده است. در صورت وجود case.vnsp حل با پتانسیل کامل انجام می

شود. ورودی case.in1 در صورت عدم وجود تقارن وارون باید به case.inlc تبدیل شود (mv case.in1 case.inlc). ورودی case.in1 برای مثال TiO_2 می تواند به صورت زیر باشد:

```
WFFIL (WFPRI,WFFIL,SUPWF ; wave fct. print,file,suppress
7.500 10 4 (R-mt*K-max; MAX 1, max 1 for hns )
0.30 5 0 (global energy parameter E(1), with 5 other choices, LAPW)
0 -3.00 0.020 CONT 0 ENERGY PARAMETER for s, LAPW+LO
0 0.30 0.000 CONT 0 ENERGY PARAMETER for s-local orbital, LAPW-LO
1 -1.90 0.020 CONT 0 ENERGY PARAMETER for p LAPW+LO
1 0.30 0.000 CONT 0 ENERGY PARAMETER for p-local orbitals LAPW-LO
2 0.20 0.020 CONT 1 APW-lo
0.20 3 0 (global energy parameter E(1), with 1 other choice, LAPW)
0 -0.90 0.020 STOP 0 LAPW+LO
0 0.30 0.000 CONT 0 LAPW-LO
1 0.30 0.000 CONT 1 APW-lo
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 1.5 IUNIT, Emin, Emax
```

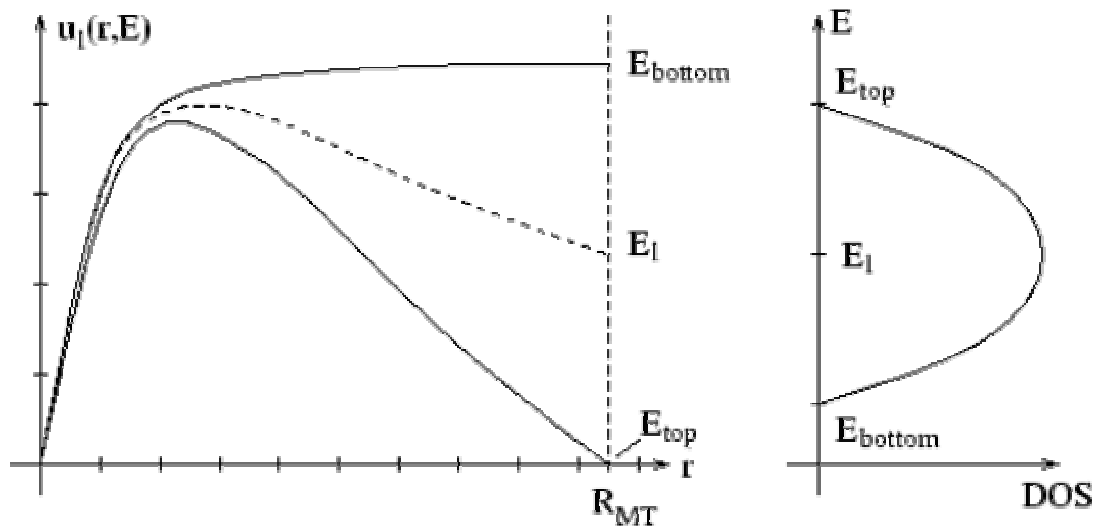
که در آن $R\text{-mt} \times K_{\text{max}} = 7.5$ پارامتری است که سرعت و دقت اجرای برنامه را تعیین می کند. $R\text{-mt}$ کوچکترین شعاع کره موافق-تین است. K_{max} بیشینه اندازه بردار موج در بسط توابع موج خارج از کرات بر حسب امواج تخت است. در بسط توابع موج بر حسب امواج تخت، K_{max}^2 انرژی قطع بر حسب R_y را تعیین می کند. این پارامتر را با RK_{max} نیز نمایش می دهند. مقدار معمول آن در روش APW+lo در بازه [5, 9] و در روش LAPW+LO در بازه [6, 10] بر حسب $\text{bohr} \times \sqrt{R_y}$ بسته به میزان دقت محاسبات متغیر است. زمان اجرای برنامه LAPW1 و دقت محاسبات با افزایش این پارامتر افزایش می یابد. افزایش این پارامتر معادل با افزایش انرژی قطع است. دقت نسبی قابل قبول در روش LAPW که با $RK_{\text{max}} = 8$ حاصل می شود، تقریباً متناظر و قابل مقایسه با دقت حاصل از 7 یا $RK_{\text{max}} = 6.5$ در روش APW+lo است. این بدان معنی است که سرعت اجرا در روش APW+lo تقریباً ده برابر بیشتر از روش LAPW+LO است.

عدد صفر (ستون آخر) در خط 0 CONT 0.000 0.30 1 از ورودی case.in1 فوق معرف استفاده از روش LAPW است. قرار دادن عدد یک به جای این عدد صفر معرف استفاده از روش APW است. عدد یک (ستون اول) از این خط عدد کوانتومی $l=1$ را نشان می دهد و در واقع به اربیتال d اشاره می کند. ستون دوم به الکترونهاي اربیتال d اتم غیر یکسان اول انرژی میانگین اتمی $E_{l=1} = 0.3 R_y$ را نسبت می دهد. این بدان معنی است که توقع داریم انرژی الکترونهاي اربیتال d در بلور تقریباً حول این مقدار میانگین توزیع شوند. انتخاب انرژی میانگین $E_{l=1} = 0.3 R_y$ برای دستگاه هایی که سطح فرمی آنها کمتر از $0.5 R_y$ باشد مناسب است. برای

دستگاه هایی با انرژیهای فرمی بزرگتر (آکتانیدهای سنگین) انرژی میانگین فوق می تواند افزایش یابد. در چنین مواردی به جای افزایش تک تک انرژیهای ارییتالهای ظرفیت اتمهای مختلف راحتتر آن است که در خط زیر (خط سوم از case.in1)

0.30 5 0 (global energy parameter E(1), with 5 other choices, LAPW)

عدد 0.3 در ستون اول یعنی پارامتر انرژی سراسری را افزایش دهیم. اما در هر صورت بهتر آن است که خطی سازی انرژی همواره تحقیق شود. خطی سازی انرژی یعنی یافتن انرژی میانگین E_I ، مناسب هر ارییتال برای هر اتم غیر یکسان. به عبارت دیگر خطی سازی انرژی عبارت است از یافتن میانگین حسابی $\frac{E_{top} + E_{bottom}}{2}$ به ازای هر 1 از هر اتم مطابق شکل ۵-۱:



نحوه تغییرات پاسخ معادله شعاعی شرودینگر $u_l(r, E)$ بر حسب r در شکل سمت چپ ۵-۱ نمایش داده شده

است. انرژی E_{top} از معادله $u_l(r, E)|_{r=R_{MT}} = 0$ و انرژی E_{bottom} از معادله $\frac{\partial u_l(r, E)}{\partial r}|_{r=R_{MT}} = 0$ به دست

می آیند. به روش عددی گاهی این انرژیها قابل حصول نیستند، که در این شرایط خطی سازی بارسم چگالی حالت مورد نظر باید انجام شود. برای این منظور کافی است که چگالی حالت مورد نظر رسم و به طور میانگین و سط منحنی DOS جایی (آن انرژی) که احتمال حضور الکترون در آن بیشتر است اختیار شود. توصیه می شود

که خطی سازی به صورت ساده با اضافه کردن کلید، `-inlnew 2`، به برنامه `runsp_lapw` (`run_lapw`) به صورت `runsp_lapw -inlnew 2` (`run_lapw -inlnew 2`) انجام و سپس فقط صحت آن تحقیق شود. خط آخر ورودی `case.in1` به صورت زیر است:

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 1.5 IUNIT, Emin, Emax

که در آن بازه $[E_{\min}=-9.0, E_{\max}=1.5]$ پنجره ای را از انرژی بر حسب ریدبرگ بر روی تمام محاسبات می گشاید. این بدان معنی است که کلیه محاسبات فقط در این بازه از انرژی انجام می شود. بین انرژی جداسازی (S.E.) و انرژی $E_{\min}$ رابطه $E_{\min}=S.E. - 1$ وجود دارد. افزایش انرژی $E_{\max}$ در محاسبات نسیتی عددی یا اسکالری نقش به سزایی در افزایش دقت محاسبات دارد. افزایش انرژی $E_{\max}$ تا حصول همگرایی مطلوب در انرژی کل دستگاه جایی که نقش بر همکنش اسپین-مدار مهم است (مثلا در آکتانیدها) ضروری است. در این پنجره انرژی در ناحیه شبه مغزه حالتی وجود دارند که برای بررسی آنها باید از اربیتالهای موضعی (local orbitals) استفاده کرد. این اربیتالهای موضعی با LO در روش LAPW نمایش داده می شوند و به آن روش LAPW+LO می گویند. در روش APW اربیتالهای موضعی با lo نمایش داده می شوند که در صورت استفاده از این اربیتالها به روش محاسبه روش APW+lo گفته می شود. برای هر اربیتال می توان در ورودی `case.in1` دو پایه یکی در ناحیه ظرفیت و دیگری در ناحیه شبه مغزه تعریف کرد. مثلاً سه خط زیر از ورودی `case.in1` را در نظر بگیرید:

1	-1.90	0.020	CONT 0	ENERGY PARAMETER for p	LAPW+LO
1	0.30	0.000	CONT 0	ENERGY PARAMETER for p-local orbitals	LAPW-LO
2	0.20	0.020	CONT 1		APW-lo

خطوط دوم و سوم دو پایه در ناحیه ظرفیت را به ترتیب برای اربیتالهای p و d نمایش می دهند. خط اول یک پایه در ناحیه شبه مغزه را برای اربیتال p نمایش می دهد. به این پایه اربیتال موضعی گفته می شود. بنابراین در این مثال از روش LAPW+LO استفاده شده است. در این مثال از روش APW+lo استفاده نشده است، زیرا برای پایه APW اربیتال موضعی تولید نکرده ایم، که البته این کار را نیز می توان انجام داد. لفظ موضعی در اینجا به کوچک بودن بازه انرژی جایی که چگال حالت در ناحیه شبه مغزه تشکیل می شود اشاره دارد. چگالی حالتها در نواحی نیمه مغزه تیز یا موضعی هستند.

LAPWSO ۴-۳-۵

برنامه LAPWSO بر هم کنش اسپین-مدار را در یک روند وردشی مرتبه دو در محاسبات الکترونیهای ظرفیت درون کرات لحاظ می کند. این برنامه از بردارهای ویژه به طور نسبی برای الکترونیهای درون کرات و به طور غیر نسبی برای الکترونیهای خارج از کرات به دست آمده در برنامه LAPW1 که قبلا در خروجی case.vector ذخیره شده بوده اند استفاده می کند. اصولا نسبیت به هر شکل آن فقط بر الکترونیهای درون کرات اعمال می شود، زیرا سرعت الکترونیهای خارج از کرات (دور از هسته) نمی تواند زیاد باشد. منظور از محاسبات نسبیتی حل معادله زیر است:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \Phi = \epsilon \Phi$$

که در آن دو جمله اول معادله غیر نسبیتی شرودینگر است. جمله سوم تصحیح جرم و جمله چهارم تصحیح داروینی نام دارند. جمله آخر جفت شدگی اسپین-مدار را نشان می دهد. معادله فوق از معادله کاملا نسبیتی دیراک با شرط کروی بودن پتانسیل و $|\epsilon - V| \ll 2mc^2$ به دست آمده است. اسپین یک مفهوم ذاتی است که خود را به محض نوشتن معادله دیراک معرفی می کند. معادله دیراک تحت تبدیلات لورنتس ناورد است، بنابراین معادله دیراک یک معادله کاملا نسبیتی است، و از آنجا جمله برهمکنش اسپین-مدار یک جمله نسبیتی است. در معادله فوق Φ معرف مولفه بزرگ چاربردار دستگاه است. به دلیل برهمکنش اسپین-مدار j_z, j_z, κ اعداد کوانتومی خوب هستند، که در آنها j و j_z ویژه مقدار عملگر اندازه حرکت زاویه ای کل $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ، j_z ویژه مقدار مولفه z اندازه حرکت زاویه ای کل و عدد کوانتومی نسبیتی $\kappa = \pm(j + \frac{1}{2})$ (جدول ۵-۱) ویژه مقدار عملگر زیر است:

$$K = \begin{pmatrix} \vec{\alpha} \vec{L} + \hbar & 0 \\ 0 & -\vec{\alpha} \vec{L} + \hbar \end{pmatrix}$$

که در آن $\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$ و $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ معرف ماتریسهای پاولی هستند. معادله نسبیتی را می توان به صورت زیر هم نوشت:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d}{dr} - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{1+\kappa}{r} \right] g(r) = \varepsilon g(r)$$

که در آن $M = m + \frac{\varepsilon - V}{2c^2}$ جرم افزایش یافته نسیتی و g یک تابع شعاعی است که به صورت $\Phi = g(r)Y_{jl}^{j_z}$ تعریف می شود که در آن $Y_{jl}^{j_z}$ ویژه تابع مستقل از r عملگرهای J^2, J_z, L^2, S^2 است. برنامه LAPWSO معادله فوق را به روش اختلال حل می کند، که به آن روش وردشی مرتبه دوم گفته می شود.

ورودی برنامه LAPWSO، case.struct، case.inso، case.energy، case.vsp و case.vector و خروجیهای آن case.outputso، case.scfso و case.vectorso (جدول ۵-۲) اند. این برنامه برهمکنش اسپین-مدار را به صورت یک جمله اختلالی به هامیلتونی قبلی اضافه می کند و بردارهای ویژه جدید را در خروجی case.verctorso قرار می دهد. مزیت این روش افزایش سرعت محاسبات است. جفت شدگی اسپین-مدار سبب می شود که عناصر ماتریسی غیر صفر بین اسپینهای بالا و پایین به وجود آید. این بدان معنی است که در صورت وجود جفت شدگی اسپین-مدار، اسپینهای بالا و پایین از هم مستقل نیستند. بنابراین به طور طبیعی می توان با دو برابر کردن ابعاد ماتریس هامیلتونی اسپینهای بالا و پایین را با هم در نظر گرفت. این راه برای دستگاه های بزرگ بسیار از نظر محاسباتی پر هزینه است. به همین دلیل استفاده از روش اختلال مناسبتر است. در این روش ابتدا برنامه LAPW1 معادله نسیتی اسکالری زیر را که در آن از برهمکنش اسپین-مدار صرف نظر شده است برای الکترونهای با اسپین بالا و اسپین پایین به طور مستقل از یکدیگر حل می کند (عدد کوانتومی اسپینی در غیاب جفت شدگی اسپین-مدار عدد کوانتومی خوب است) و بردارهای ویژه را در فایل case.vector می ریزد:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{\hbar^2}{4M^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d}{dr} \right] g(r) = \varepsilon g(r)$$

حال در مرحله دوم ویژه توابع به دست آمده از معادله فوق به عنوان پایه برای بسط مورد استفاده قرار می گیرند. ماتریسهای هامیلتونی الکترونهای اسپین بالا و الکترونهای اسپین پایین در غیاب جفت شدگی اسپین-مدار قطری هستند. برای در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار کافی است که ماتریس هامیلتونی اختلالی اسپین-مدار قطری شود تا ویژه مقادیر و ویژه بردارها با دقت نسیتی بیشتری محاسبه شوند. ویژه بردارهای به دست آمده از برنامه LAPWSO در فایل case.vectorso نوشته می شوند. عناصر ماتریس قطری شده جفت-شدگی اسپین-مدار برای اتمهای سنگین تا حدودی قابل ملاحظه و برای اتمهای سبک کوچک اند. اصولاً این عناصر نمی توانند زیاد بزرگ باشند زیرا قطری سازی در فضای بردارهای ویژه به دست آمده از معادله نسیتی اسکالری انجام می

شود. این بدان معنی است که بخشی از اثرات نسبیتی (تصحیح جرم و تصحیح داروینی) قبلاً در معادله نسبیتی اسکالری لحاظ شده اند. بخش باقی مانده (برهمکنش اسپین-مدار) است که بیشتر برای ترکیبهای آکتانیدی قابل ملاحظه است. برای آنکه قطری سازی در فضای تولید شده (case.vector) توسط برنامه LAPW1 به خوبی انجام شود لازم است که این فضا هر چه کاملتر باشد. برای کاملتر کردن این فضا (نسبیتی اسکالری) باید تعداد هر چه بیشتری بردار ویژه توسط LAPW1 تولید کرد. برای این منظور می توان پنجره انرژی را بازتر کرد. برای بازتر کردن پنجره انرژی $E_{\max}$ در ورودی case.in1 را افزایش می دهیم. این افزایش از 1.5 Ry گاهی تا 10 Ry لازم است که انجام شود. افزایش حد بالای پنجره انرژی (انرژی قطع) معادل با افزایش هزینه محاسباتی است. از طرفی این افزایش تا حصول همگرایی در انرژی کل باید انجام شود. نشان داده شده است که اضافه کردن پایه $P_{1/2}$ به توابع موج شعاعی ناحیه نیمه مغزه پایه بسط را بهبود می بخشد، به طوری که حتی با $E_{\max}$ های کوچکتر (حدود 3 Ry) نیز نتایج قابل قبولی به دست می آید. علت این کاهش در انرژی قطع پس از اضافه کردن پایه شعاعی $p_{1/2}$ آن است که عمده تا تابع موج $p_{1/2}$ در نزدیکی هسته غیر صفر است. بنابراین تلاش برای کاملتر کردن پایه در فضای نسبیتی اسکالری عمده تا برای تولید این تابع موج $p_{1/2}$ صورت می گیرد. فلذا اگر از قبل این تابع موج تولید شده باشد تلاش بیشتر (افزایش انرژی قطع) لازم نیست. همانطور که ملاحظه می شود معادله نسبیتی اسکالری مستقل از عدد کوانتومی نسبیتی κ است. به محض در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار عدد کوانتومی نسبیتی κ وارد محاسبات می شود. اثر این عدد کوانتومی شکافتگی ارییتالها p, d و f به صورت زیر است:

$$\begin{cases} p \rightarrow p_{1/2}, p_{3/2} \\ d \rightarrow d_{3/2}, d_{5/2} \\ f \rightarrow f_{5/2}, f_{7/2} \end{cases}$$

در بین توابع شکافته شده فوق $p_{1/2}$ از اهمیت بیشتری برخوردار است. اگرچه بین توابع موج شعاعی شکافته شده $f_{5/2}, f_{7/2}$ تفاوت چندانی وجود ندارد، تفاوت بین توابع موج شعاعی شکافته شده $p_{1/2}, p_{3/2}$ در برخی موارد قابل ملاحظه است. ملاحظات نسبیتی فقط بر الکترونها درون کرات اعمال می شوند، که این امر سبب می شود که نتایج تا حدودی به شعاع کرات موافق-تین بستگی داشته باشند. اضافه کردن پایه $p_{1/2}$ همچنین وابستگی به شعاع کرات موافق-تین را کاهش داده است. یک نمونه از ورودی case.inso در زیر آورده شده است:

```

WFFIL
4 0 0 llmax, ipr, kpot
-9.0000 3.5000 Emin, Emax
0 0 1 h,k,l (direction of magnetization)
2 number of atoms with RLO
1 -3.5 0.005 STOP atom-number, E-param for RLO
3 -4.5 0.005 STOP atom-number, E-param for RLO
1 2 number of atoms without SO, atomnumbers

```

که کلیه خطوط آن در کتابچه WIEN2K به طور کامل توصیف شده اند و تا حدودی هم با توصیف ارایه شده در اینجا برای ورودی case.in1 شباهت دارند. بنابراین در اینجا به ذکر نکته زیر در باب دستگاه های مغناطیسی اکتفا می شود. در ترکیبات مغناطیسی یک جهت مرجع مغناطیسی وجود دارد. این جهت مغناطیسی در خط چهارم از ورودی case.inso در جهت محور z ها (0 0 1) اختیار شده است. اگر دستگاه مغناطیسی باشد برهمکنش اسپین-مدار در جهت مغناطش دستگاه بیشتر از جهات دیگر خواهد بود. افزایش برهمکنش اسپین-مدار در یک جهت نسبت به جهت های دیگر سبب کاهش تقارن گروه فضایی اولیه دستگاه (در غیاب برهمکنش اسپین-مدار) می شود. تعداد عناصر گروه فضایی مکعبی ۴۸ است. تعداد عناصر گروه فضایی اورتورمبیک ۱۶ است. ابعاد گروه فضایی مکعبی با هم مساوی است ($a=b=c$)، در حالی بعد گروه فضایی اورتورمبیک در راستای z با دو راستای دیگر مساوی نیست ($a=b < c$). انتخاب جهت z برای مغناطش یک دستگاه مکعبی تعداد تقارنهای گروه مکعبی را از ۴۸ به ۱۶ در اثر برهمکنش اسپین-مدار کاهش می دهد. این بدان معنی است که جفت-شدگی اسپین مدار و انتخاب مغناطش در راستای z معادل با تعویض تقارن مکعبی با تقارن کمتر اورتورمبیک است. کاهش تقارن و بنابراین جفت شدگی اسپین-مدار در دستگاه های مغناطیسی سبب غیر یکسان شدن بعضی از اتمهای یکسان نیز می شود. کاهش تقارن و غیر یکسان شدن اتمها در قدم اول باید در ورودی اصلی case.struct لحاظ شود. تغییر ورودی اصلی case.struct تقریباً همه محاسبات را تحت الشعاع قرار می دهد، به ویژه فایل های case.klist، case.in2c، case.in1، case.kgen، فایل case.in2 ورودی اصلی برنامه LAPW2 است که بعداً به آن پرداخته خواهد شد. در صورت در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار باید از نسخه موهومی برنامه LAPW2 استفاده کرد. این کار با تغییر نام case.in2 به case.in2c انجام می شود. علت این امر آن است که ویژه بردارهای تولید شده چه برای دستگاه های مغناطیسی و چه غیر مغناطیسی پس از در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار (case.vectorso) موهومی اند. برای جلوگیری از نادیده گرفتن نکات فوق بهتر است که از برنامه intso_lapw استفاده شود. این برنامه ساده که در زیر آورده شده است باید بلافاصله پس از برنامه init_lapw اجرا شود.

برنامه initso_lapw

```
#!/bin/csh -f
unalias rm

set name      = $0
set bin       = $name:h                #directory of WIEN-executables
if !(~d $bin) set bin = .
set template  = $bin/SRC_templates
set name      = $name:t                #name of this script-file
set logfile   = :log
set tmp       = (: $name)              #temporary files
set file      = `pwd`
set file      = $file:t                #tail of file-names
set sleep    = 1                      # use 0 for fast machines
set cmplx=

#---> functions & subroutines
alias teststatus 'if ($status) goto error'
alias exec       '($bin/x \!:) ;'\
                'teststatus'

#alias editor emacs
if($?EDITOR) then
  if (" $EDITOR" == vi ) then
    alias editor 'xterm -e vi'
  else
    alias editor '$EDITOR'
  endif
else
  alias editor emacs
endif

#---> default flags
unset help      #set -> help output

#---> handling of input options
echo "> ($name) options: $argv" >> $logfile
alias sb 'shift; breaksw'      #definition used in switch
while ($#argv)
  switch ($1)
  case -[H|h]:
    set help; sb
  case -e:
    shift; set stopafter = $1; sb
  case -s:
    shift; set next = $1; sb
  default:
    echo "ERROR: option $1 does not exist!!"; sb
  endsw
end
if ($?help) goto help

if (! -e $file.inso || -z $file.inso ) cp $template/case.inso $file.inso
#if (! -e $file.inaverx || -z $file.inaverx) cp $template/case.inaverx $file.inaverx

cat<<EOF
Edit input file $file.inso
  select the direction of the moment ( h k l ) (For R-lattice in R coordinates)
  select atoms for which a Relativistic-IO should be added (heavier elements)
  or SO should be switched off (light elements)
EOF

sleep $sleep
```

```

editor $file.inso

cat<<EOF
    Edit input file $file.inl
    select a larger emax value for the energy window in $file.inl
EOF

sleep $sleep
#editor $file.inaverx
if(-e $file.inlc && ! -z $file.inlc) then
    set cmplx='-c'
    editor $file.inlc
else
    editor $file.inl
    cp $file.in2 $file.in2c
    echo "The file $file.in2c has been generated automatically"
endif

cat<<EOF

In spinpolarized case SO may reduce symmetry.

The program symmetso dedects the proper symmetry and creates new struct and
input files. (Note, equivalent atoms could become inequivalent in some cases).

EOF

echo -n "Do you have a spinpolarized case (and want to run symmetso) ? (y/N)"
set yn = ($<)
if ($yn == y || $yn == Y) then
    x symmetso $cmplx
    editor $file.outsymso
    echo " A new structure for SO calculations has been created (_so)."
    echo " If you commit it will create new $file.struct, inl(c), in2c, inc,"
    echo " clmsum/up/dn, vspup/dn and vnsup/dn files. (Please SAVE any previous"
    echo " calculations)"
    echo "NOTE: Files for -orb ($file.indm(c),inorb,dmatup/dn) must be adapted manually"
    echo -n "Do you want to use the new structure for SO calculations ? (y/N)"
    set yn = ($<)
    if ($yn == y || $yn == Y) then
        cp $file.struct_so $file.struct
        if(! -z $file.ksym ) then
            echo ""
            echo " initso dedected $file.ksym, which contains proper symmetry operations"
            echo " for KGEN. NOTE: WHEN YOU CHANGE THE KMESH LATER ON, YOU MUST RUN:"
            echo " x kgen -so ; to use the symmetry operations in $file.ksym"
rerunkgen:
            x kgen -so
            editor $file.klist
            echo -n "Do you want to rerun kgen ? (y/N)"
            set yn = ($<)
            if ($yn == y || $yn == Y) then
                goto rerunkgen
            endif
            else
                echo ""
                echo " We run KGEN to generate a new kmesh for the SO calculation:"
rerunkgen1:
                x kgen
                editor $file.klist
                echo -n "Do you want to rerun kgen ? (y/N)"
                set yn = ($<)
                if ($yn == y || $yn == Y) then
                    goto rerunkgen1
                endif

            endif
            if( -s $file.inc_so ) cp $file.inc_so $file.inc
            if( -s $file.in2c_so ) cp $file.in2c_so $file.in2c

```

```

if( ! -s $file.in2c_so && -s $file.in2_so ) cp $file.in2_so $file.in2c
if( -s $file.in1c_so ) cp $file.in1c_so $file.in1c
if( -s $file.in1_so ) cp $file.in1_so $file.in1
if( -s $file.clmsum_so ) cp $file.clmsum_so $file.clmsum
if( -s $file.clmup_so ) cp $file.clmup_so $file.clmup
if( -s $file.clmdn_so ) cp $file.clmdn_so $file.clmdn
if( -s $file.vspup_so ) cp $file.vspup_so $file.vspup
if( -s $file.vspdn_so ) cp $file.vspdn_so $file.vspdn
if( -s $file.vnsup_so ) cp $file.vnsup_so $file.vnsup
if( -s $file.vnsdn_so ) cp $file.vnsdn_so $file.vnsdn
if( -s $file.indm || -s $file.indmc ) then
    echo "Please adapt $file.indm(c) manually and copy it to $file.indmc"
    echo "Please adapt $file.inorb manually"
endif
endif
endif

cat<<EOF

Spinorbit is now ready to run.
EOF

exit 0

error:
    echo "An error has occurred"
exit 1

help:                                #help exit
cat << theend

PROGRAM:          $0

PURPOSE:          initialisation of spinorbit
                  to be called within the case-directory

USAGE:            $name

FLAGS:
-h/-H ->         help

theend

exit 1

```

LAPW2 ۵-۳-۵

برنامه LAPW2 از مقادیر ویژه (case.vector) محاسبه شده در برنامه LAPW1 و یا از مقادیر ویژه (case.vectorso) محاسبه شده در برنامه LAPWSO استفاده می کند. برنامه LAPW2 با استفاده از این مقادیر ویژه انرژی فرمی و بسطهای چگالیهای بارالکترونی به صورت زیر

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{L,M} \rho_{LM}(\vec{r}) Y_{LM} & ; \vec{r} \in S \\ \sum_{\vec{K}} V(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} & ; \vec{r} \in I \end{cases}$$

را برای هر حالت اشغال شده درون کرات (S) و هر بردار موج $\vec{K}$ برون کرات (I) محاسبه می کند. سپس بارهای جزئی (نواحی ظرفیت و شبه مغزه) درون کرات و بار خارج کرات با انتگرالگیری محاسبه می شوند. ورودی این برنامه case.struct, case.vector, case.vsp و case.energy و خروجیهای آن case.output2, case.scf2, case.clmval, case.clmval, case.clmsc, case.help3*, case.qtl و case.qtl (جدول ۵-۲) اند. بارهای جزئی برای هر حالت (ویژه مقدار انرژی) و هر بردار $\vec{K}$ را می توان در خروجیهای case.help31, case.help32 و غیره یافت، که در آنها عدهای آخر (مثلاً ۱ یا ۲ در اینجا) به شاخص اتمی اتمهای غیر یکسان اشاره دارند. این برنامه همچنین تصحیح نیروی پاولی را محاسبه می کند و آن را به نیروهای قبلا محاسبه شده در مکان هسته ها (بدون در نظر گرفتن تصحیح پاولی) اضافه می کند. اگر یک دستگاه فاقد تقارن وارون باشد باید برنامه LAPW2C اجرا شود (x -c) lapw2. برنامه run(sp)_lapw، برنامه LAPW2C را فراخوانی می کند، اگر ورودی case.in2c وجود داشته باشد. اگر یک دستگاه حاوی تقارن وارون هم باشد، گاهی لازم است که LAPW2C اجرا شود. بردارهای ویژه (case.vectorso) حاصل از برنامه LAPWSO حتی در غیاب قطبیدگی اسپینی همیشه اعداد موهومی اند. بنابراین در حضور برهمکنش اسپین-مدار باید برنامه LAPW2C اجرا شود، حتی اگر دستگاه دارای تقارن وارون باشد. اما اگر دستگاه دارای تقارن وارون باشد کافی است که برنامه LAPW1 اجرا شود. یکی از مزایای استفاده از برنامه initso_lapw این است که خود ورودی case.in2c را تولید می کند. اگر بخواهیم محاسبات را فقط به الکترونهای ناحیه شبه مغزه معطوف کنیم کافی است که از برنامه LAPW2S استفاده کنیم. ورودی اصلی برنامه LAPW2S عبارت است از case.in2s. چگالیهای بار (ناحیه شبه مغزه) در صورت استفاده از برنامه LAPW2S در case.clmsc به جای case.clmval ذخیره می شوند. یک نمونه از ورودی اصلی (case.in2) برنامه LAPW2 به صورت زیر است:

```
TOT (TOT, FOR, QTL, EFG)
-9.0 32.000 0.5 0.05 (EMIN, # of electrons, ESEPERMIN, ESEPER0 )
TETRA 0.0 (EF-method (ROOT, TEMP, GAUSS, TETRA, ALL), value)
0 0 2 0 2 2 4 0 4 2 4 4
0 0 1 0 2 0 2 2 3 0 3 2 4 0 4 2 4 4
14.0 (GMAX)
FILE (NOFILE, optional)
```

پارامتر $G_{\max}$ انرژی قطع بر حسب $(Ry)^{1/2}$ برای بسط پتانسیل و چگالی (و نه توابع موج) را در ناحیه خارج از کرات موافق-تین تعیین می کند. حد پایین این پارامتر ۹ و حد بالای آن ۲۵ است $(9.0 \leq G_{\max} \leq 25.0)$. اگرچه ۱۴ عدد مناسبی برای این پارامتر در موارد متعددی به شمار می رود، ولی تحقیق همگرایی پارامترهای

مورد نظر با افزایش این پارامتر ضروری است. شاخصی به نام g_{min} در خروجی case.outputd برنامه LSTART وجود دارد، که کوچکتر بودن آن از انرژی قطع ضروری است $G_{max} > g_{min}$. گاهی شرط $G_{max} > g_{min}$ برآورده نمی شود، که برشمردن علت‌های آن می تواند در رفع مشکل کمک کند:

الف) کوچک بودن شعاع کره موفین-موفین، که در اتم‌های خیلی سبک ضروری است.

ب) بزرگ بودن پارامتر RK_{max} .

ج) کوچک بودن پارامتر G_{max} .

بهترین راه حل افزایش افزایش خود پارامتر G_{max} است. ولی پارامتر G_{max} دارای یک حد بالاست. پس از انتخاب بزرگترین پارامتر G_{max} راه دوم کاهش پارامتر RK_{max} است. ولی کاهش پارامتر RK_{max} دقت محاسبات را کاهش می دهد. در این صورت با افزایش شعاع کره موفین-تین اتم سبک باید دو پارامتر G_{max} و RK_{max} بهینه شوند.

دنباله 0 0 2 0 2 2 4 0 4 2 4 4 ترکیبات مختلف LM در بسط پتانسیل و چگالی را برای اتم غیر یکسان اول نشان می دهد. دنباله 0 0 1 0 2 0 2 2 3 0 3 2 4 0 4 2 4 4 ترکیبات مختلف LM در بسط پتانسیل و چگالی را برای اتم غیر یکسان دوم نشان می دهد. در این مثال حد بالای $L=4$ اختیار شده است. ترکیبات LM اتم اول با اتم دوم تفاوت دارد. علت این تفاوت آن است که گروه نقطه ای اتم اول با گروه نقطه ای اتم دوم تفاوت دارد. تعداد ترکیبات LM اتم اول کمتر از تعداد ترکیبات LM اتم دوم است. کمتر بودن تعداد ترکیبات LM اتم اول گویای آن است که تعداد عناصر تقارنی گروه نقطه ای اتم اول بیشتر از تعداد عناصر تقارنی گروه نقطه ای اتم دوم است. تعداد ترکیبات LM در کمترین تقارن برای $L=4$ به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\sum_{L=0}^4 (2L+1) = 1+3+5+7+9 = 25$$

ذکر این نکته مفید است که یک حد بالا برای تعداد ترکیبات در برنامه وجود دارد. این حد بالا با پارامتر NCOM قابل تغییر است. پارامتر NCOM به صورت زیر تعریف می شود:

$$NCOM + 3 > n_{L,M=0} + 2n_{L,M>0} = n_{L,M=0} + n_{L,M \neq 0}$$

که در آن n تعداد ترکیبات LM را نشان می دهد و $NCOM=91$ در برنامه وین اختیار شده است. برنامه SYMMETRY گروه‌های نقطه ای هریک از نقاط شبکه، عملگرهای تقارنی متناظر با هر گروه نقطه ای، و

مقادیر LM نمایش هماهنگیهای شبکه را بر اساس نوع شبکه و موقعیتهای اتمی داده شده تعیین می کند. ترکیبات LM گروه مکبی در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۵-۳: ترکیبات LM گروه مکبی.

تقارن	ترکیبات LM
23	0 0, 4 0, 4 4, 6 0, 6 4, -3 2, 6 2, 6 6, -7 2, -7 6, 8 0, 8 4, 8 8, -9 2, -9 6, -9 4, -9 8, 10 0, 10 4, 10 8, 10 2, 10 6, 10 10
M3	0 0, 4 0, 4 4, 6 0, 6 4, 6 2, 6 6, 8 0, 8 4, 8 8, 10 0, 10 4, 10 8, 10 2, 10 6, 10 10
432	0 0, 4 0, 4 4, 6 0, 6 4, 8 0, 8 4, 8 8, -9 4, -9 8, 10 0, 10 4, 10 8
-43M	0 0, 4 0, 4 4, 6 0, 6 4, -3 2, -7 2, -7 6, 8 0, 8 4, 8 8, -9 2, -9 6, 10 0, 10 4, 10 8
M3M	0 0, 4 0, 4 4, 6 0, 6 4, 8 0, 8 4, 8 8, 10 0, 10 4, 10 8

جدول ترکیبات گروه های غیر مکبی در کتابچه وین وجود دارد. توصیه می شود که از ورودی case.in2 تولید شده توسط خود برنامه (بدون اعمال تغییر) استفاده شود. تغییرات در خطوط ۱، ۲ و ۳ با هدف معین بهتر است پس از پایان حل خودسازگار انجام شود. مثلا تغییر TOT در خط اول case.in2 به FOR برای اضافه کردن نیروی پاولی به نیروهای قبلا محاسبه شده در ابتدای حل خودسازگار جز اتلاف وقت منفعت بیشتری ندارد. در نظر گرفتن نیروی پاولی بدون اتلاف وقت امکان پذیر است، اگر پس از حصول همگرایی مطلوب با کلید TOT فقط یک چرخه با کلید FOR انجام شود. کلیدهای EFG (گرادیان میدان الکتریکی) و QTL (بارهای جزیی) خاصتر هستند، به این معنی که پس از حصول همگرایی مطلوب با کلید TOT فقط اجرای برنامه LAPW2 با کلید EFG یا QTL لازم است. تغییر تعداد الکترونهاى والانس در خط دوم فقط در صورت استفاده از روش مغزه باز (open core) معنی دارد. تغییر انرژی Emin در خط دوم فقط در صورت علاقه مند بودن به الکترونهاى یک ناحیه خاص اهمیت دارد. مثلا محاسبه گرادیان میدان الکتریکی ناشی از الکترونهاى ظرفیت با تغییر Emin از 9.0- به 1.0- و تغییر کلید TOT به EFG و سپس فقط اجرای برنامه LAPW2 انجام می شود. به این ترتیب گرادیان میدان الکتریکی الکترونهاى شبه مغزه از کم کردن گرادیان میدان الکتریکی الکترونهاى ظرفیت از گرادیان میدان الکتریکی کل به راحتی قابل حصول است. آنالیز گرادیان میدان الکتریکی در مثال bct-In و تاثیر Emin بر مقادیر محاسبه شده گرادیان میدان انجام شده است:

http://www.wien2k.at/reg_user/faq/efg.pdf

۵-۳-۶ LAPWDM

برنامه LAPWDM ماتریس چگالی برای پتانسیلهای وابسته به اربیتال (پتانسیلهای اربیتالی) را تولید می کند. برنامه ORB پتانسیلهای اربیتالی را با استفاده از ماتریسهای چگالی محاسبه می کند. از طرفی برنامه ORB قبل از برنامه LAPWDM اجرا می شود. بنابراین در چرخه نخست از یک حل خودسازگار ماتریس چگالی هنوز تولید نشده است. برای رفع این مشکل کافی است که ماتریسهای چگالی قبل از شروع حل خود سازگار با جرای x lapwdm (-up/dn) تولید شوند. در چرخه های بعدی ماتریس چگالی تا حصول همگرایی مطلوب باز تولید می شوند. این برنامه می تواند ممانهای مداری، سهمهای مداری و دو قطبی در میدان فوق ریز را نیز به دست دهد. این برنامه مقدار میانگین عملگر X را نیز می تواند محاسبه کند. عملگر X فقط باید در درون کرات غیر صفر باشد که می تواند به صورت $X = X_r(r)X_{ls}(\bar{l}, \bar{s})$ متغیرهای زاویه ای و شعاعی آن از هم جدا شوند. ورودیهای این برنامه case.energy, case.inso, case.vector(so), case.vsp, case.indm, case.struct, case.weight و خروجیهای آن case.dmat, case.scfdm, case.outputdm (جدول ۵-۲) اند. خروجی case.dmat حاوی ماتریسهای چگالی است (این خروجی ورودی برنامه ORB است!). جمع عناصر روی قطر ماتریس چگالی تعداد الکترونهاي موجود در اربیتال (به طور قوی همبسته) را نشان می دهد. یک نمونه از ورودی case.indm در زیر نمایش داده شده است:

```
-9.      Emin cutoff energy
1        number of atoms for which density matrix is calculated
1 1 2    index of 1st atom, number of L's, L1
0 0      r-index, (l,s)-index
```

که نشان می دهد برای اربیتال d اتم شماره یک باید ماتریس چگالی محاسبه شود. بخشهای شعاعی، $r\text{-index} = X_r(r)$ ، زاویه ای، $(l,s)\text{-index} = X_{ls}(\bar{l}, \bar{s})$ ، و میانگین عملگر X در خط آخر ورودی فوق به صورت زیر تعریف می شوند:

RINDEX=0 LSINDEX=0: فقط ماتریس چگالی محاسبه می شود.

RINDEX=1 LSINDEX=1: $\langle X \rangle$ = تعداد الکترونهاي درون کره موفین-تین اتم مورد نظر.

RINDEX=2 LSINDEX=1: $\langle X \rangle$ = مقدار چشمداشتی $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ درون کره موفین-تین اتم مورد نظر.

RINDEX=1 LSINDEX=2: $\langle X \rangle$ = تصویر ممان اسپینی درون کره موفین-تین اتم مورد نظر.

RINDEX=1 LSINDEX=3: $\langle X \rangle$ = تصویر ممان مداری درون کره موفین-تین اتم مورد نظر.

$\langle X \rangle$: RINDEX=3 LSINDEX=3 = بخش مداری میدان فوق ریز در مکان هسته مورد نظر.
 $\langle X \rangle$: RINDEX=3 LSINDEX=5 = بخش دو قطبی میدان فوق ریز در مکان هسته مورد نظر.

به منظور تحقیق صحت تعاریف فوق مثلاً می توان تعداد الکترونهاى درون کره موفین-تین یک اتم را به صورت زیر با اختیار $r - index = 1, (l, s) - index = 1$ حساب کرد(!!!):

-9. Emin cutoff energy
 1 number of atoms for which density matrix is calculated
 1 4 0 1 2 3 index of 1st atom, number of L's, L1
 1 1 r-index, (l,s)index

ورودی case.indmc فوق نشان می دهد که برای اربیتالهای s, p, d و f اتم اول پتانسیل اربیتالی تولید می شود. ورودی case.indmc به جای case.indm نشان می دهد که محاسبات در حضور جفت شدگی اسپین-مدار انجام شده است (-dn) - up - so - c - lapwdm x، که حاصل آن در خروجی case.scfdmup به صورت زیر است:

	atom	L	upup	updn	dndn	total
	:XOP01	0	1.16264	0.00000	1.14548	2.30812
	:XOP01	1	3.11761	0.00000	3.11894	6.23655
	:XOP01	2	4.46323	0.00000	1.53959	6.00282
	:XOP01	3	0.00657	0.00000	0.00630	0.01286

که در آن ستون اول عبارت است از: $\langle X \rangle$ = تعداد الکترونهاى درون کره موفین-تین اتم مورد نظر (اتم اول). ستون دوم اربیتالهای s, p, d و f اتم اول را نشان می دهد. ستونهای بعدی تعداد الکترونهاى درون کره موفین-تین با اسپین بالا $\sqrt{n^{\uparrow}n^{\uparrow}}$ ، مخلوط $\sqrt{n^{\uparrow}n^{\downarrow}}$ و اسپین پایین $\sqrt{n^{\downarrow}n^{\downarrow}}$ را نشان می دهند، که در آنها n عدد اشغال است. ستون آخر تعداد الکترونهاى اربیتالهای s, p, d و f اتم اول را نشان می دهد. جمع اعداد ستون آخر (14.56035) باید با تعداد کل الکترونهاى درون کره موفین-تین اتم اول مساوی باشد. از طرفی می دانیم که تعداد کل الکترونهاى درون کره موفین-تین را می توان از جمع تعداد الکترونهاى اسپین بالا و الکترونهاى اسپین پایین، $CHA01up+CHA01dn=14.5639$ ؛ هم به دست آورد. سازگاری تقریبی دو روش نشان دهنده صحت انجام محاسبات وابسته به اربیتالها با تقریب LDA+U است.

اکنون به منظور محاسبه ممان اسپینی کافی است که از ورودی case.indmc زیر استفاده کنیم:

-9. Emin cutoff energy
 1 number of atoms for which density matrix is calculated
 1 4 0 1 2 3 index of 1st atom, number of L's, L1
 1 2 r-index, (l,s)index

که در اینجا LSINDEX=2 RINDEX=1 اختیار شده است. که حاصل آن در خروجی case.scfdmup به صورت زیر است:

Atom	L	upup	updn	dndn	total
:XOP01	0	0.58132	0.00000	-0.57274	0.00858
:XOP01	1	1.55880	0.00000	-1.55947	-0.00067
:XOP01	2	2.23161	0.00000	-0.76980	1.46182
:XOP01	3	0.00328	0.00000	-0.00315	0.00013

که در آن ستون اول عبارت است از: RINDEX=1 LSINDEX=2: $\langle X \rangle$ = تصویر ممان اسپینی درون کره موافق-تین-اتم مورد نظر. ستون دوم اربیتالهای s، p، d و f اتم اول را نشان می دهد. ستونهای بعدی تصویر ممان اسپینی درون کره موافق-تین با اسپین بالا $\sqrt{n^{\uparrow}n^{\uparrow}}$ ، مخلوط $\sqrt{n^{\uparrow}n^{\downarrow}}$ و اسپین پایین $\sqrt{n^{\downarrow}n^{\downarrow}}$ را نشان می دهند، که در آنها n عدد اشغال است. ستون آخر تصویر ممان اسپینی اربیتالهای s، p، d و f اتم اول را نشان می دهد. جمع اعداد ستون آخر (1.4699) نصف پارامتر ممان مغناطیسی اسپینی، $MMI01=2.93994$ ، است. ضریب دو عاملی است که از اسپین الکترونی، s، ممان مغناطیسی اسپینی، m_s ، برحسب مگنتون بر می سازد، $(m_s = gS; g = 2.00)$. یک روش دیگر محاسبه ممان مغناطیسی اسپینی (بر حسب مگنتون بر) استفاده از ماتریسهای چگالی برای الکترونها با اسپین بالا و الکترونها با اسپین پایین به صورت زیر است:

$$\sum_L \text{Tr}(D_L^{\uparrow}) - \text{Tr}(D_L^{\downarrow}) = m_s$$

که در آن $\text{Tr}(D_L^{\uparrow})$ رد ماتریس چگالی الکترونها با اسپین بالا اربیتال L است. که در این صورت حتی نیاز به تغییر خط آخر ورودی case.indmc نیست. با تغییر مناسب در ورودی case.indmc می توان ممان مداری را بر حسب تسلا حساب کرد. لازم به ذکر است که این محاسبات (میانگین عملگر X) می توانند هم به صورت خودسازگار و هم به صورت غیر خودسازگار انجام شوند. به صورت غیر خودسازگار به این معنی است که می توان خط آخر ورودی case.indmc را پس از پایان حل خود سازگار تغییر داد و فقط برنامه LAPWDM را

یک بار (با کلیدهای مناسب) اجرا کرد. به صورت خودسازگار به این معنی است که خط آخر ورودی case.indmc را از همان ابتدای حل خود سازگار تغییر دهیم. امکان محاسبه میانگین عملگر X به صورت غیر خودسازگار دارای این مزیت است که می توان عملگر X را تغییر داد و میانگین آن را به سرعت حساب کرد.

LCORE ۷-۳-۵

برنامه LCORE نسخه تصحیح شده یک کد اتمی است. این کد با استفاده از تقریب LSDA در معادله دیراک-فوک به حل کاملاً نسبیتی الکترونیهای مغزه (با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار) و یا حل غیر نسبیتی اگر NERL در case.struct تصریح شده باشد می پردازد [J. P. Desclau]. می پردازد. ورودیهای این برنامه case.vsp, case.inc, case.struct و خروجیهای آن case.clmcor, case.scfc, case.outputc, (جدول ۵-۲) اند. بخش کروی پتانسیل تولید شده case.vsp توسط برنامه LAPW0 در هر مرحله به عنوان ورودی مورد استفاده قرار می گیرد. برنامه LCORE مقادیر ویژه، case.clmcore، چگالیهای متناظر الکترونیهای مغزه و سهم الکترونیهای مغزه در نیروهای اتمی را به دست می دهد. نمونه ای از ورودی case.inc به صورت زیر است:

```
4 0.0      # of orbitals,  shift of potential
1,-1,2    n (principal quantum number), kappa, occup. number
2,-1,2    2s
2,-2,4    2p
2, 1,2    2p*
1 0.0      # of orbital of second atom
1,-1,2    1s
0         end switch
```

ساختار ورودی case.inc شبیه به وردی اصلی برنامه LSTART یعنی case.inst است. برنامه های LCORE و LSTART نیز دارای یک ریشه اتمی و بسیار شبیه به یکدیگرند. پس در اینجا فقط به تفاوت ورودی case.inc با ورودی case.inst می پردازیم. جابه جایی انرژی پتانسیل در خط اول (0.0) برای اعمال روش مغزه باز open core اندیشیده شده است. در صورت استفاده از روش مغزه باز باید مقدار غیر صفر مناسب برای این جابه جایی به دست آورده شود. توصیف خطوط بعدی عیناً همان است که در مورد case.inst قبلاً ارایه شد. برخلاف case.inst که در آن اسپین الکترونیهای از هم تفکیک شده بودند در case.inc الکترونیهای اسپین بالا و پایین با هم در نظر گرفته شده اند.

MIXER ۸-۳-۵

برنامه MIXER چگالیه‌های الکترونی الکترونهای مغزه، شبه مغزه، و ظرفیت را باهم جمع می‌کند. این چگالیه‌ها سپس با هم جمع شده و یک چگالی کل جدید حاصل می‌شود. اتم هیدروژن فقط یک الکترون ظرفیت دارد. بعضی از اتمها بسته به انتخاب انرژی جداسازی الکترون شبه مغزه یا گاهی مغزه ندارند. این برنامه بهنجار سازی چگالیه‌ها را تحقیق و در صورت لزوم به طور مناسب با اضافه کردن یک چگالی بار ثابت به ناحیه خارج از کرات آنها را بهنجار می‌کند. می‌دانیم که به طور ساده استفاده کردن از چگالیه‌های جدید در یک روند چرخه ای خود سازگار به ناپایداری جوابها (عدم همگرایی یا دیر همگرا شدن) می‌انجامد. بنابراین پایدار کردن حل خود سازگار ضروری است. در برنامه وین چگالی خروجی با چگالی ورودی در هم ادغام شده تا یک چگالی جدید به عنوان ورودی به دست آید. دو روش ادغام در وین وجود دارد:

الف) استفاده از ضریب Q در روش Pratt به صورت $\rho_{\text{new}}(\vec{r}) = (1 - Q)\rho_{\text{old}}(\vec{r}) + Q\rho_{\text{output}}(\vec{r})$

ب) روش ترکیبی Broyden-II (Singh et al.)

تعیین هر یک از دو روش فوق در ورودی case.inm زیر انجام می‌شود:

```
BROYD 0.d0 YES (PRATT/BROYD, background charge (+1 for additional e), NORM  
0.4 MIXING FACTOR
```

استفاده از روش BROYD (تعیین شده در خط اول) با ضریب ترکیب کوچکتر از 0.4 (تعیین شده در خط دوم) مثلاً (0.01) به ویژه برای دستگاه های مغناطیسی توصیه می‌شود. در زیر ورودی case.inorb مجدداً به منظور تاکید بیشتر آورده شده است:

```
PRATT, 1.0 mixmod, amix  
1 1 2 iatom nlorb, lorb  
2 1 2 iatom nlorb, lorb  
1 nsic (LDA+U(SIC) used)  
0.59 0.07 U J  
0.59 0.07 U J
```

مقایسه ورودیهای case.inm و case.inorb نشان می‌دهد که در دستگاه هایی با پتانسیل اریتمالی (یعنی جایی که تقریب LDA+U ضروری است) دو بار عمل ترکیب انجام می‌شود. یک بار توسط برنامه ORB و یک بار توسط برنامه MIXER. ذکر این نکته اهمیت دارد که در تقریب LDA+U همگرایی بار یا انرژی در بسیاری از دستگاه های به طور قوی همبسته بسیار کند انجام می‌شود و در پاره ای از موارد به ناپایداری می‌انجامد. دلایل متعددی برای این امر وجود دارد. یکی از آنها انتخاب روش و ضریب ترکیب است. تجربه نشان داده است که در

case.inorb بهتر است از روش ترکیبی PRAT با ضریب بزرگ 1.0 به منظور همگرایی سریعتر ماتریس چگالی استفاده شود. این در حالی است که هنوز روش BROYD با ضریب کوچک 0.01 ارجحتر است. بار زمینه، bgch، که در خط اول 0.d0 اختیار شده است می تواند مقادیر مثبت یا منفی به خود اختصاص دهد. مقدار مثبت bgch به معنی تزریق بار به دستگاه و مقدار منفی به معنی کم کردن بار از دستگاه است.

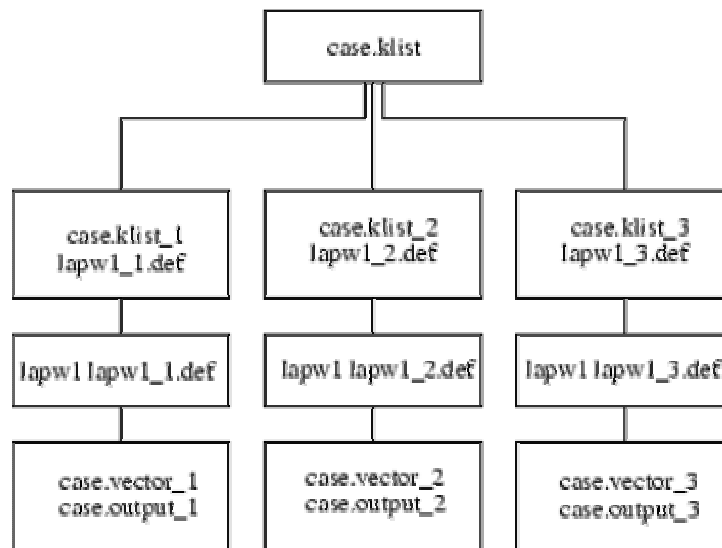
جدول ۵-۳: ورودیها و خروجیهای ضروری و اختیاری برنامه های مرحله حل خودسازگار.

برنامه ها	ورودیهای		خروجیهای	
	ضروری	اختیاری	ضروری	اختیاری
LAPW0	Lapw0.def	case.clmup/dn	case.output0	case.r2v
	case.struct		case.scf0	case.vcou1
	case.in0		case.vsp(up/dn)	
	case.clmsum		case.vns(up/dn)	
ORB	orb.def	case.scf1	case.outputorb	case.br1orb
	case.struct	case.vorb_old	case.scforb	case.br2orb
	case.inorb		case.vorb	case.weigh
	case.dmat		orb.error	
	case.vsp			
LAPW1	lapw1.def	case.vns	case.output1(s)	case.nsh(s)
	case.struct	case.klist	case.scf1(s)	
	case.in1		case.vector(s)	
	case.vsp		case.energy	
LAPWSO	lapwso.def			
	case.struct		case.outputso	case.vectorso
	case.inso		case.scfso	case.vectordum
	case.vector	case.norm	lapwso.error	
	case.vsp			
	case.energy			
LAPW2	lapw2.def	case.kgen	case.output2(s)	case.qtl(s)
	case.struct	case.nsh(s)	case.scf2(s)	case.weight
	case.in2(s)	case.weight	case.clm[val sc]	case.weigh
	case.vector(s)	case.weigh	case.help3*	
	case.vsp			
	case.energy			
LAPWDM	lapwdm.def	case.inso	case.outputdm	

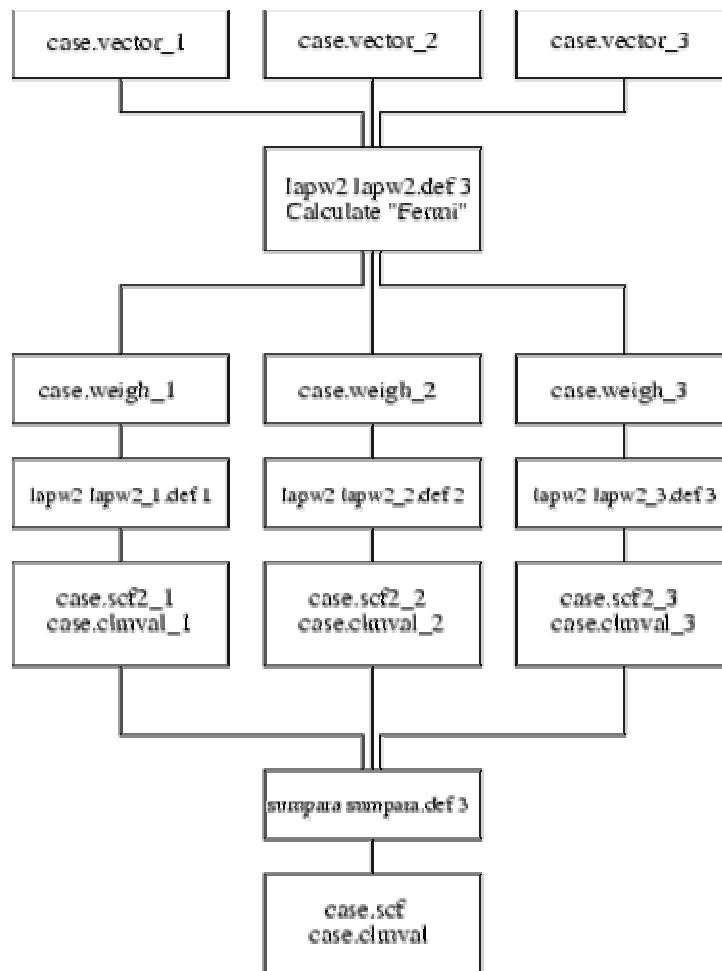
	case.struct		case.scfdm	
	case.indm		case.dmat	
	case.vector		lapwdm.error	
	case.vsp			
	case.weigh			
	case.energy			
SUMPARA	case.struct	case.scf2p	case.outputsum	
	case.clmval		case.clmval	
			case.scf2	
LCORE	lcore.def	case.vns	case.outputc	case.corewf
	case.struct		case.scfc	
	case.inc		case.clmcor	
	case.vsp		lcore.error	
بعد از LCORE فایلهای case.scf x case.scf به فایل case.scf ضمیمه می شوند و همچنین:				
فایل case.clmsum به فائل case.clmsum_old تغییر نام می یابد				
MIXER	mixer.def	case.clmsum_old	case.outputm	case.broyd1
	case.struct	case.clmsc	case.scfm	case.broyd2
	case.inm	case.clmcor	case.clmsum	
	case.clmval	case.scf	mixer.error	
		case.broyd1		
		case.broyd2		
بعد از MIXER فایل case.scfm به فایل case.scf ضمیمه می شود				
بنابراین				
پس از پایان یک چرخه دو فایل عمده عبارتند از case.scf و case.clmsum				

۵-۴ موازی سازی نقاط-K

برنامه های LAPW1، LAPWSO، LAPW2، LAPWDM و OPTIC به طور موازی و همزمان روی کامپیوترهای مختلف قابل اجرا هستند. زمان اجرای برنامه های LAPW0، ORB، LCORE و MIXER معمولاً کوتاه است. زمان اجرای برنامه LAPW1 به تعداد نقاط-K تولید شده در ورودی case.klist بستگی دارد. زمان اجرای برنامه LAPW2 به بردارهای ویژه تولید شده توسط برنامه LAPW1 (case.vector) یا LAPWSO (case.vectorso) بستگی دارد. زمان اجرای یک محاسبه به طور عمده بین برنامه های LAPW1 (LAPWSO) و LAPW2 تقسیم می شود. برای کوتاه تر کردن زمان اجرای محاسبات دو روش موازی سازی وجود دارد، که در اینجا فقط به منطق روش موازی سازی نقاط-K روی پرسورهای مختلف پرداخته می شود. برای درک منطق موازی سازی کافی است که به منشا اصلی افزایش زمان اجرای محاسبات دقت شود. یکی از منشاهای اصلی کاهش سرعت افزایش تعداد نقاط-K است. تقسیم ورودی case.klist به case.klist_1، case.klist_2، case.klist_3 بین سه پرسور مختلف در شکل ۵-۳ نمایش داده شده است. برنامه LAPW1 با استفاده از پرسور اول case.klist_1 را به عنوان ورودی قبول می کند. به طور مشابه برنامه LAPW1 با استفاده از پرسور دوم (سوم) case.klist_2 (case.klist_3) را به عنوان ورودی قبول می کند. به این ترتیب به جای تولید بردارهای ویژه روی فقط یک گره از شبکه در این مثال سه ورودی برای برنامه LAPW2 روی سه گره مختلف از شبکه تولید می شود. این بدان معنی است که بردارهای ویژه case.vector اکنون به case.vector_1 روی گره اول، case.vector_2 روی گره دوم و case.vector_3 روی گره سوم تجزیه شده است. برنامه LAPW2 بردارهای ویژه تجزیه شده روی سه گره مختلف را به عنوان ورودی اختیار کرده و محاسبات را روی آن سه گره از شبکه برای تولید چگالی الکترونیهای ظرفیت (ظرفیت+شبه مغزه) انجام می دهد (شکل ۵-۴). پس اکنون به جای یک چگالی الکترونی case.clmval و یک case.scf2 روی یک گره سه چگالی الکترونی به نامهای case.clmval_1، case.clmval_2 و case.clmval_3 و case.scf2_1، case.scf2_2 و case.scf2_3 روی سه گره داریم. به این ترتیب زمان اجرای برنامه های LAPW1، LAPW2 بین سه گره (با ظرایب تعیین شده قبلی بر حسب سرعت پرسورهای مورد استفاده) تقسیم می شود. حال باید این اطلاعات تجزیه شده روی سه گره با هم ترکیب شوند تا یک چگالی الکترونی ظرفیت case.clmval و یک case.scf داشته باشیم. برنامه SUMPARA ترکیب چگالیهای الکترونی تجزیه شده روی گره های مختلف را انجام می دهد.



شکل ۵-۳: چرخه LAPW1 PARA.



شکل ۵-۲: چرخه LAPW2 PARA.

این فصل را با ذکر این نکته به پایان می بریم که اجرای برنامه های مرحله حل خودسازگار می تواند به صورتهای مختلفی انجام شود. نحوه فراخوانی و ترکیب برنامه های مرحله حل خودسازگار به خواص ترکیب مورد مطالعه بستگی دارد. اگر دستگاه غیر مغناطیسی باشد از برنامه run_lapw برای اجرای متوالی و خودسازگار برنامه ها استفاده می شود. اگر دستگاه فرومغناطیس باشد از برنامه runsp_lapw استفاده می شود. اگر دستگاه فرومغناطیس باشد اما بخواهیم بر آن یک ممان مغناطیسی دلخواه مثلا (a مگنتون بر) به عنوان یک قید تحمیل کنیم از برنامه runfsm_lapw به صورت (runfsm_lapw -m a) استفاده می شود. اگر دستگاه پادفرومغناطیس باشد از برنامه runafm_lapw استفاده می شود. ساختارهای پاد فرو مغناطیسی وجود دارند که برنامه runafm_lapw موفق عمل نمی کند، در این شرایط می توان بدون کاستن از کلیت مساله از برنامه runsp_lapw استفاده کرد. در واقع امتیاز برنامه runafm_lapw این است که محاسبات را فقط به الکترونها با اسپین بالا محدود می کند و نتایج الکترونها با اسپین پایین را بدون محاسبه از روی الکترونها با اسپین بالا به دست می دهد. این بدان معنی است که برای دستگاه های پادفرو مغناطیس برنامه runafm_lapw فقط سریعتر از برنامه runsp_lapw عمل می کند. آنچه که برای تبدیل یک دستگاه فرو مغناطیس به یک دستگاه پادفرومغناطیس ضروری است با مثال bcc-Cr در زیر توضیح داده شده است:

الف) اگر بخواهیم با bcc-Cr به صورت فرومغناطیس رفتار کنیم کافی است که مرحله آماده سازی را با ورودی case.struct و case.inst داده شده در زیر آغاز کنیم:

Cr.struct

```
-----
Ferromagnetic bcc-Cr
B LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 1
MODE OF CALC=RELA unit=ang
5.291235 5.291235 5.291235 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT= 8
Cr NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000 Z: 24.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
0 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
-----
```

Cr.inst

```
-----  
Cr  
Ar 3 5  
3, 2,2.0 N  
3, 2,2.0 N  
3,-3,1.0 N  
3,-3,0.0 N  
4,-1,1.0 N  
4,-1,0.0 N  
****      End of Input  
****      End of Input  
-----
```

حال باید مرحله حل خود سازگار با برنامه runsp_lapw انجام شود.

ب) اگر بخواهیم با bcc-Cr به صورت پادفرمغناطیس Ferromagnetic bcc-Cr رفتار کنیم کافی است که مرحله آماده سازی را با ورودی case.struct و case.inst داده شده در زیر آغاز کنیم:

Cr.struct

```
-----  
antiferromagnetic bcc-Cr  
P LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2  
MODE OF CALC=RELA unit=ang  
5.291235 5.291235 5.291235 90.000000 90.000000 90.000000  
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
MULT= 1 ISPLIT= 8  
Cr1 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000 Z: 24.0  
LOCAL ROT MATRIX: 1.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 1.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 1.00000000  
ATOM= 2: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000  
MULT= 1 ISPLIT= 8  
Cr2 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000 Z: 24.0  
LOCAL ROT MATRIX: 0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS  
-----
```

Cr.inst

```
-----
Cr 1
Ar 3 5
3, 2,2.0 N
3, 2,2.0 N
3,-3,1.0 N
3,-3,0.0 N
4,-1,1.0 N
4,-1,0.0 N
Cr 2
Ar 3 5
3, 2,2.0 N
3, 2,2.0 N
3,-3,1.0 N
3,-3,0.0 N
4,-1,0.0 N
4,-1,1.0 N
****      End of Input
****      End of Input
-----
```

حال مرحله حل خود سازگار می تواند با برنامه runafm_lapw و یا با برنامه runsp_lapw انجام شود.

در زیر برنامه runsfm_lapw که قادر است یک ممان مغناطیسی معین را بر یاخته بسیط بعنوان یک قید تحمیل کند به عنوان نمونه آورده شده است:

برنامه runsfm_lapw

```
#!/bin/csh -f
hup
unalias rm

set name = $0
set bin = $name:h           #directory of WIEN-executables
if !(-d $bin) set bin = .
set name = $name:t          #name of this script-file
set logfile = :log
set tmp = (: $name)         #temporary files

set scratch =               # set directory for vectors and help files
if ($?SCRATCH) then        #if environment SCRATCH is set
  set scratch='echo $SCRATCH | sed -e 's/\$//'\`' #set $scratch to that value
endif

#--> functions & subroutines
alias testinput 'set errin="\!:1";if (! -e \!:1 || -z \!:1) goto \!:2'
alias teststatus 'if ($status) goto error'
alias testerror 'if ( -e \!:1.error && ! -z \!:1.error) goto error'
alias teststop 'if (\!:1 == $stopafter ) goto stop'
alias cleandayfile 'grep -v "\[" $dayfile >.tmp;\`'
                  'mv .tmp $dayfile'
alias output 'set date = `date +"(%T)"`;\`'
```

```

        'printf ">  %s\t%s " "\!:*" "$date" >> $dayfile'

alias  exec          '($bin/x \!:* ) >> $dayfile;\'
                    'teststatus'

alias  total_exec    'output \!:*;\'
                    'exec \!:*;\'
                    'cleandayfile;\'
                    'testerror \!:1;\'
                    'testerror up\!:1;\'
                    'testerror dn\!:1;\'
                    'teststop \!:1'

alias  TOTtoFOR      'sed "s/TOT/FOR/" \!:1 > $tmp;\'
                    'mv $tmp \!:1'

alias  FORtoTOT      'sed "s/FOR/TOT/" \!:1 > $tmp;\'
                    'mv $tmp \!:1'

#---> default parameters
set ccut      = 0.0000      #upper limit for charge convergence
set fcut      = 0          #upper limit for force convergence
set ecut      = 0.0001     #upper limit for energy convergence
set iter      = 20         #maximum number of iterations
set riter     = 20         #restart after $riter iterations
set stopafter  #stop after $stopafter
set next      #set -> start cycle with $next
set qlimit    = 0.05       #set -> writes E-L in new inl when qlimit is fulfilled
set inlnew    = 999
set para
set nohns
set nohns1    = 0
set it
set it0
set so
set orb
unset orbcb
set ctest=(0 0 0)
set etest=(0 0 0)

#---> default flags
unset renorm
unset inlorig
unset force    #set -> force-calculation after self-consistency
unset f_not_conv
unset help     #set -> help output
unset complex  #set -> complex calculation
unset init     #set -> switches initially set to total energy calc.

#---> handling of input options
echo ">  ($name) options: $argv" >> $logfile
alias sb 'shift; breaksw'      #definition used in switch
while ($#argv)
  switch ($1)
  case -[M|m]:
    shift; set m = $1; sb
    echo $m
  case -[H|h]:
    set help; sb
  case -so:
    echo 'so not yet supported with FSM calculations'
    exit 3
    set so = -so; sb
  case -nohns:
    set nohns = -nohns; shift; set nohns1 = $1;sb
  case -orb:
    set orb = -orb; sb
  case -orbcb:
    set orbcb
    set orb = -orb; sb
  case -it:
    set it = -it; sb

```

```

case -it0:
    set it = -it; set it0 = -it; sb
case -p:
    echo 'parallel version not tested'
# exit 3
    set para = -p; sb
case -I:
    set init; sb
case -e:
    shift; set stopafter = $1; sb
case -cc:
    shift; set ccut = $1; set fcut = 0; set ecut=0; sb
case -ec:
    shift; set ecut = $1; set fcut = 0; set ccut=0; sb
case -fc:
    shift; set f_not_conv; set fcut = $1; set ecut = 0; set ccut=0; sb
case -ql:
    shift; set qlimit = $1; sb
case -inlnew:
    shift; set inlnew = $1; sb
case -inlorig:
    set inlorig; sb
case -renorm:
    set renorm; set next=mixer; sb
case -i:
    shift; set iter = $1; sb
case -r:
    shift; set riter = $1; sb
case -s:
    shift; set next = $1; sb
default:
    echo "ERROR: option $1 does not exist\!"; sb
endsw
end
if ($?help) goto help

#--> path- and file-names
set file = `pwd`
set file = $file:t #tail of file-names
set dayfile = $file.dayfile #main output-file

#--> starting out
if ($next != "") goto start #start with optional program
set next = lapw0 #default start with lstart

if !( -e $file.clmsum ) then
    if (-e $file.clmsum_old) then
        cp $file.clmsum_old $file.clmsum
    else
        echo 'no' $file'.clmsum(_old) file found, which is necessary for lapw0 \!'
        echo 'no' $file'.clmsum(_old) file found, which is necessary for lapw0 \!'
        >>$dayfile
        goto error
    endif
endif

start:
    #initialization of in2-files
testinput $file.in2 complex_in2c
if (! -e $file.in2_fsm || -z $file.in2_fsm) cp $file.in2 $file.in2_fsm
awk -vm=$m '/NE/{ $0=" $1" " $2+m" " $3" " $4" " $5" " $6" " $7" " $8" " $9" " };/'
$file.in2_fsm>$file.in2cup
awk -vm=$m '/NE/{ $0=" $1" " $2-m" " $3" " $4" " $5" " $6" " $7" " $8" " $9" " };/'
$file.in2_fsm>$file.in2dn
goto cont_in2
complex_in2c:
if (! -e $file.in2_fsm || -z $file.in2_fsm) cp $file.in2c $file.in2_fsm
awk -vm=$m '/NE/{ $0=" $1" " $2+m" " $3" " $4" " $5" " $6" " $7" " $8" " $9" " };/'
$file.in2_fsm>$file.in2cup
awk -vm=$m '/NE/{ $0=" $1" " $2-m" " $3" " $4" " $5" " $6" " $7" " $8" " $9" " };/'
$file.in2_fsm>$file.in2cdn

```

```

cont_in2:

if ($?init) then
    foreach i ($file.in2*)
        sed "1s/[A-Z].../TOT /" $i > $tmp
        mv $tmp $i
    end
endif

set icycle=1

set riter_save=$riter
printf "\n\nCalculating $file in `pwd`\non `hostname`" > $dayfile
printf "\n\n    start \t(%) " "`date`" >> $dayfile
echo "with $next ($riter/$riter to go)" >> $dayfile
goto $next

cycle:                                #begin of sc-cycle
nohup echo in cycle $icycle "    ETEST: $etest[3]    CTEST: $ctest[3]"
hup
lapw0:
testinput      $file.in0 error_input
total_exec     lapw0 $para

if ($fcut == "0") goto lapwlup

#--> test of force-convergence for all forces
if !(-e $file.scf) goto lapw1
set natom = `grep UNITCELL $file.output0 |awk '{print $NF}'`
set iatom = 1
set ftest = (1 0)
while ($iatom <= $natom)                #cycle over all atoms
    if ($iatom <= 9) then
        set test = (`$bin/testconv -p :FOR0$iatom -c $fcut`)
    else
        set test = (`$bin/testconv -p :FOR$iatom -c $fcut`)
    endif
    if !($test[1]) set ftest[1] = 0
    set ftest[2] = $test[2]
    set ftest    = ($ftest $test[3] $test[4])
    @ iatom ++
end
echo ":FORCE convergence:  $ftest[1-]" >> $dayfile

if ($ftest[1]) then                    #force converged
    if ($nohns == '-nohns') then        #force converged
        set nohns
        echo "NOHNS deactivated by FORCE convergence" >> $dayfile
    else
        set iter = 1
        unset f_not_conv
        foreach i ($file.in2*)
            TOTtoFOR $i                #switch FOR-label
        end
    endif
endif
endif

lapwlup:
testinput      $file.in1 lapw1cup
if (-e .fulldiag) then
    echo "    full diagonalization forced"
    set it0
endif
#generates in1-file from :EPL/EPH in case.scf2
# if ($icycle == $in1new) rm $file.broyd1 $file.broyd2
if ($icycle >= $in1new) then
    if (! -e $file.in1_orig) cp $file.in1 $file.in1_orig
    write_in1_lapw -up -ql $qlimit >> $dayfile
    if($status == 0) cp $file.in1new $file.in1
endif

```

```

if($?inlorig) then
    if ( -e $file.inl_orig ) cp $file.inl_orig $file.inl
    # unset inlorig
endif
total_exec      lapw1 $it0 -up $para $nohns $orb
testinput       $file.in2up error_input
foreach i ( ${scratch}$file.vectorup* )
    if (! -z $i ) then
        set new = `echo $i|sed "s/vectorup/vectordn/"`

        cp $i $new
        set j=`echo $i:e | cut -d _ -f 2- -s`
        if ( $j ) then
            cp $file.energyup_$j $file.energydn_$j
        else
            cp $file.energyup $file.energydn
        endif
    endif
end
end
##cp $file.vectorup $file.vectordn
cp $file.in2up $file.in2
total_exec      lapw2 -up $para

if ( -e $file.scfdmup ) rm $file.scfdmup
if ( -e $file.scfdmdn ) rm $file.scfdmdn
if ( "$orb" == "-orb" ) then
testinput       $file.indm error_input
total_exec      lapwdm -up $para
endif
if ( $it == "-it" ) then
    touch ${scratch}$file.vectorup.old
    foreach i ( ${scratch}$file.vectorup*.old)
        rm $i
    end
    foreach i ( ${scratch}$file.vectorup* )
        if (! -z $i ) mv $i $i.old
    end
endif

#lapwso:                                not yet supported
#if ( "$so" == "-so" ) then
#    testinput   $file.inso error_input
#    total_exec  lapwso -up $para
#    if ( "$para" != "-p" ) then
#        cp ${scratch}$file.vectordum ${scratch}$file.vectordumup
#        cp ${scratch}$file.vectordum ${scratch}$file.vectordumdn
#    endif
#    goto lapw2c
#endif

lapw1dn:

testinput       $file.inl error_input
if (-e .fullldiag) then
    echo "    full diagonalization forced"
    set it0
    rm .fullldiag
endif
if ($icycle >= $inlnew ) then
    write_inl_lapw -dn -ql $qlimit >> $dayfile
    if($status == 0 ) cp $file.inlnew $file.inl
endif
if($?inlorig) then
    if ( -e $file.inl_orig ) cp $file.inl_orig $file.inl
    unset inlorig
endif
total_exec      lapw1 $it0 -dn $para $nohns $orb

testinput       $file.in2dn error_input
foreach i ( ${scratch}$file.vectordn* )

```

```

if ( ! -z $i ) then
  set new = `echo $i|sed "s/vectordn/vectorup/"`
  cp $i $new
  set j=`echo $i:e | cut -d _ -f 2- -s`
  if ( $j ) then
    cp $file.energydn_$j $file.energyup_$j
  else
    cp $file.energydn $file.energyup
  endif
endif
end
end
## cp $file.vectordn $file.vectorup
cp $file.in2dn $file.in2
total_exec      lapw2 -dn $para

if ( "$orb" == "-orb" ) then
testinput      $file.indm error_input
total_exec      lapwdm -dn $para
endif

cp $file.in2_fsm $file.in2

set it0 = $it
if ( $it == "-it" ) then
  touch ${scratch}$file.vectordn.old
  foreach i ( ${scratch}$file.vectordn*.old)
    rm $i
  end
  foreach i ( ${scratch}$file.vectordn* )
    if ( ! -z $i ) mv $i $i.old
  end
endif
goto orb

lapw1cup:
testinput      $file.inlc error_input
if (-e .fulldiag) then
  echo "      full diagonalization forced"
  set it0
endif
#generates in1-file from :EPL/EPH in case.scf2
# if ($icycle == $inlnew) rm $file.broyd1 $file.broyd2
if ($icycle >= $inlnew) then
  if ( ! -e $file.inlc_orig ) cp $file.inlc $file.inlc_orig
  write_in1_lapw -up -c -ql $qlimit >> $dayfile
  if($status == 0 ) cp $file.inlcnew $file.inlc
endif
if($?inlorig) then
  if ( -e $file.inlc_orig ) cp $file.inlc_orig $file.inlc
#  unset inlorig
endif
total_exec      lapw1 $it0 -c -up $para $nohns
testinput      $file.in2cup error_input
foreach i ( ${scratch}$file.vectorup* )
  if ( ! -z $i ) then
    set new = `echo $i|sed "s/vectorup/vectordn/"`
    cp $i $new
  endif
end
# cp $file.vectorup $file.vectordn
cp $file.in2cup $file.in2c
total_exec      lapw2 -c -up $para

if ( -e $file.scfdmup ) rm $file.scfdmup
if ( -e $file.scfdmdn ) rm $file.scfdmdn
if ( "$orb" == "-orb" ) then
testinput      $file.indm error_input
total_exec      lapwdm -up -c $para
endif

```

```

cp $file.in2_fsm $file.in2c

if ( $it == "-it" ) then
    touch ${scratch}$file.vectordup.old
    foreach i ( ${scratch}$file.vectorup*.old )
        rm $i
    end
    foreach i ( ${scratch}$file.vectorup* )
        if ( ! -z $i ) mv $i $i.old
    end
endif

#lapwso:                                not yet supported
# if ( "$so" == "-so" ) then
#     testinput $file.inso error_input
#     total_exec lapwso -up $para
#     if ( "$para" != "-p" ) then
#         cp ${scratch}$file.vectordum ${scratch}$file.vectordumup
#         cp ${scratch}$file.vectordum ${scratch}$file.vectordumdn
#     endif
#     goto lapw2c
# endif

lapw1cdn:
testinput $file.inlc error_input
if (-e .fulldiag) then
    echo "    full diagonalization forced"
    set it0
    rm .fulldiag
endif
if ($icycle >= $inlnew ) then
    write_inl_lapw -dn -c -ql $qlimit >> $dayfile
    if($status == 0 ) cp $file.inlcnew $file.inlc
endif
if($?inlorig) then
    if ( -e $file.inlc_orig ) cp $file.inlc_orig $file.inlc
    unset inlorig
endif
total_exec lapw1 $it0 -c -dn $para $nohns
testinput $file.in2cdn error_input
foreach i ( ${scratch}$file.vectordn* )
    if ( ! -z $i ) then
        set new = `echo $i | sed "s/vectordn/vectorup/"`
        cp $i $new
    endif
end
# cp $file.vectordn $file.vectorup
cp $file.in2cdn $file.in2c
total_exec lapw2 -c -dn $para

if ( "$orb" == "-orb" ) then
testinput $file.indm error_input
total_exec lapwdm -dn -c $para
endif

set it0 = $it
if ( $it == "-it" ) then
    touch ${scratch}$file.vectordn.old
    foreach i ( ${scratch}$file.vectordn*.old )
        rm $i
    end
    foreach i ( ${scratch}$file.vectordn* )
        if ( ! -z $i ) mv $i $i.old
    end
endif

orb:
if ( -e $file.scforbup ) rm $file.scforbup
if ( -e $file.scforbdn ) rm $file.scforbdn

```

```

if ( "$orb" != "-orb" ) goto lcore
if ( $?orb ) goto lcore
foreach i ( vorbup vorbdn )
  if (-e $file.$i ) \
    cp $file.$i $file.$i"_old"          #save last cycle
end
testinput      $file.inorb error_input
total_exec     orb -up
total_exec     orb -dn

lcore:
testinput      $file.inc scf
total_exec     lcore -up
total_exec     lcore -dn

scf:
foreach i ( 0 lup ldn 2up 2dn dmup dmdn orbup orbdn 1sup 1sdn 2sup 2sdn cup cdn )
  if (-e $file.scf$i) cat $file.scf$i >> $file.scf
end
foreach i ( clmsum clmup clmdn vspup vspdn vnsup vnsdn )
  if (-e $file.$i ) \
    cp $file.$i $file.$i"_old"          #save last cycle
end

mixer:
testinput      $file.inm error_input
total_exec     mixer
cat $file.scfm >> $file.scf

if($?renorm) then
  unset renorm
  rm $file.broy*
endif

mixer_vresp:
testinput      $file.inm_vresp energytest
total_exec     mixer_vresp
#total_exec     int16

energytest:
#--> output energies
#set EF = `grep 'F E R' $file.scf2 |awk '{printf("%.5f", $NF)}'`
#set ET = `grep 'AL EN' $file.outputm |awk '{printf("%.5f", $NF)}'`
#cat << theend                                >> $dayfile
#EF $EF
#ET $ET
#theend
#echo $ET                                     > $file.finM

#--> test of energy convergence
#if ($ecut == "0") goto chargetest
set etest = (`$bin/testconv -p :ENE -c $ecut`)
teststatus
echo ":ENERGY convergence: $etest[1-3]"      >> $dayfile
if ($etest[1]) then
  if ($nohns == '-nohns') then
    set nohns
    echo "NOHNS deactivated by ENERGY convergence" >> $dayfile
  else
    set iter = 1
  endif
endif

chargetest:
#if ($ccut == "0") goto nextiter
set ctest = (`$bin/testconv -p :DIS -c $ccut`)
teststatus
echo ":CHARGE convergence: $ctest[1-3]"      >> $dayfile

```

```

if ($ctest[1]) then
  if ($nohns == '-nohns') then
    set nohns
    echo "NOHNS deactivated by CHARGE convergence"          >> $dayfile
  else
    set iter = 1
  endif
endif

#---> output forces
#grep 'FTOT' $file.outputm|awk '{print "FT ",$2,$4,$5,$6}'\
#                                     >> $dayfile
#grep 'FTOT' $file.outputm|awk '{print $4,$5,$6}' \
#                                     >> $file.finM

nextiter:
@ iter --
@ riter --
@ nohns1 --
@ icycle ++

#---> nohns
if (! $nohns1 ) then
  set nohns
  echo "NOHNS deactivated"          >> $dayfile
endif

#---> restart
if (! $riter && -e $file.broyd1) then
  echo "    restart"          >> $dayfile
  rm $file.broyd1 $file.broyd2
  set riter=$riter_save
endif

foreach i ($tmp)          #delete temporary files
  if (-e $i) rm $i
end

#output      cycle
printf "%s\n\n" "$iter/$riter to go" >> $dayfile
if (-e .stop) goto stop1

if ($iter) goto cycle          #end of sc-cycle

if ( $?f_not_conv ) then
  printf "\n>  FORCES NOT CONVERGED\n"          >> $dayfile
  exit 3
endif

stop:          #normal exit
printf "\n>  stop\n"          >> $dayfile
exit 0

stop1:          #normal exit
printf "\n>  stop due to .stop file\n"          >> $dayfile
if (-e .stop) rm .stop
exit 1

error_input:          #error exit
printf "\n>  stop error: the required input file $errin for the next step could not be
found\n"          >> $dayfile
exit 9

error:          #error exit
printf "\n>  stop error\n"          >> $dayfile
exit 9

help:          #help exit
cat << theend

```

```

PROGRAM:      $0

PURPOSE:      running the spinpolarized scf-cycle in WIEN with a
               fixed spin moment to be called within the case-directory
               has to be located in WIEN-executable directory

USAGE:        $name [OPTIONS] [FLAGS]

OPTIONS:
-m MOMENT ->   fixed mag. moment
-cc LIMIT ->   charge convercence LIMIT ($ccut)
-ec LIMIT ->   energy convercence LIMIT ($ecut Ry)
-fc LIMIT ->   force convercence LIMIT ($fcut mRy/a.u.)
-e PROGRAM ->  exit after PROGRAM ($stopafter)
-i NUMBER ->   max. NUMBER ($iter) of iterations
-s PROGRAM ->  start with PROGRAM ($next)
-r NUMBER ->   restart after NUMBER ($riter) iterations (rm *.broyd*)
-nohns NUMBER ->do not use HNS for NUMBER iterations
-ql LIMIT ->   select LIMIT ($qlimit) as min.charge for E-L setting in new inl
-inlnew N ->   use "new" inl file after N iter (rewrite using scf info)

FLAGS:
-h/-H ->      help
-I ->         with initialization of in2-files to "TOT"
-p ->         run k-points in parallel (needs .machine file [speed:name])
-so ->        NOT SUPPORTED for FSM
-it ->        use iterative diagonalization after first cycle
-it0 ->       use iterative diagonalization (also in first cycle)
-orb ->       use LDA+U, OP or B-ext correction
-orbc ->      use LDA+U correction, but with constant V-matrix
-renorm->     start with mixer and renormalize density
-inlorig->    use case.inl_orig file (after a previous -inlnew)

CONTROL FILES:
.stop         stop after SCF cycle
.fullldiag    force full diagonalization

ENVIRONMENT VARIABLES:
SCRATCH       directory where vectors and help files should go

theend

exit 1

```

نتیجه گیری

در این رساله ما نتایج تجربی شکافتگیهای فوق ریز ناشی از برهمکنش گرادیانهای میدان الکتریکی حاصل از الکترونهای ظرفیت یک بلور رفیق شده خاک نادر را با ممان چهار قطبی هسته یک اتم ناخالصی باز بینی کردیم. گرادیانهای میدان الکتریکی در مکان هسته اتمهای ناخالصی را از این اطلاعات تجربی با استفاده از یک رابطه که شکافتگیهای فوق ریز را به گرادیانهای میدان الکتریکی از طریق کمیت ممان چهار قطبی هستهها مربوط می کند به دست آوردیم. افت گرادیان میدان الکتریکی در دو خاک نادر نسبت به بقیه خاکهای نادر مشاهده شد. این افت به ظرفیت کمتر این دو خاک نادر نسبت به خاکهای نادر دیگر نسبت داده شده بود. اگر چه ما نشان داده ایم که این یک نتیجه درست است، اما کمال خوش شانس افرادی که این نتیجه را گزارش کرده بودند نیز در این راستا هویدا شد. آنان که از مدل بار نقطه ای برای تعبیر نتایج خود استفاده کرده بودند ضعف این مدل نقطه ای را به دلیل استفاده از داده غلط ممان چهار قطبی هسته مشاهده نکردند. ما در تبدیل نتایج تجربی شکافتگیهای فوق ریز به گرادیانهای میدان الکتریکی ضعف مدل بار نقطه ای را مشاهده کردیم و بنابراین به نتایج ارایه شده قبلی در باب ظرفیت خاکهای نادر در ترکیبات مورد علاقه شک کردیم. به همین دلیل با استفاده از یک روش ابتدا به ساکن امروزی بر آن شدیم که در چارچوب نظریه تابعی چگالی گرادیانهای میدان الکتریکی را به طور مستقیم از چگالی الکترونهای ظرفیت محاسبه کنیم. در این راستا جایگزیدگی الکترونهای f را ابتدا با روش مغزه باز تلمین کردیم. نتایج این تحقیق نشان می دهند که:

- (۱) نتایج ظاهراً خوب PCM فقط از روی خوش شانس به دست آمده اند.
- (۲) افت گرادیان میدان الکتریکی در محیطی که خاکهای نادر دو ظرفیتی قرار دارند بر خلاف پیش بینی PCM که آن را یک افت نسبی می داند یک افت مطلق است. به طور تصادفی، مرتبه اندازه این افت شبیه به افت نسبی است که PCM پیش بینی می کند.
- (۳) محاسبات ابتدا به ساکن ما با استفاده از DOS نشان می دهد که چطور افت گرادیان میدان الکتریکی می تواند به ظرفیت مربوط شود. این بینشی را به دست می دهد که چطور پیوندهای شیمیایی در این ترکیبات پاسخگوی اندازه گرادیان میدان الکتریکی هستند.
- (۴) سازوکار ارایه شده در اینجا که نقش الکترونهای f را تعیین می کند برای آکتانیدها نیز معتبر است.
- (۵) با ایده ای که در اینجا ارایه شد، نه تنها می توان بینش عمیقتری از معنی گرادیان میدان الکتریکی از نظر کیفی برای ترکیبات آکتانیدی $AuCu_3$ به دست آورد، بلکه می توان گرادیان میدان الکتریکی را حتی از نظر کمی نیز دقیق محاسبه کرد. به طور کلیتر، ما توقع داریم که روش تحلیل گرادیان میدان الکتریکی که در اینجا ارایه شد بتواند در مواردی که اطلاعات فیزیکی باید از اندازه گیریهای گرادیان میدان الکتریکی استنتاج شوند مفید واقع شود.

در قدم دیگر مساله جایگزیدگی الکترونهای f را که قبلاً با روش مغزه باز حل کرده بودیم با دو روش دیگر مورد بررسی قرار دادیم. یکی از این روشها استفاده از قطبش اسپینی بود. در این روش جایگزیدگی الکترونها با یک پارامتر به نام پارامتر تعمیم یافته استونر کنترل شد. پارامتر استونر پارامتر کوچکی است. پارامتر استونر حد پایین کنترل جایگزیدگی در مقابل حد بالای آن که از

روش مغزه باز حاصل می شود به شمار می رود: شکافتگی حالت های f در روش مغزه باز بیشترین مقدار حال آن که این شکافتگی پس از اعمال قطبش اسپینی کمترین مقدار است. در انتهای تحقیق به روش کارآمدتر LDA+U تجهیز شدیم. این روش را می توان حد وسط روشهای حدی مغزه باز و قطبیدگی اسپینی دانست. شکافتگی حالت های f در این روش میانی با پارامتر U که قطبیدگی مداری را به دنبال دارد قابل کنترل است. نتایج حاصل از کنترل جایگزیدگی الکترونیهای f با قطبیدگی اسپینی و قطبیدگی مداری عبارتند از:

- ۶) اعمال قطبیدگی مداری نمی تواند بر هیبرید شدن $f-p_{xy}$ (در ترکیبات مورد علاقه ما) تأثیرگذار باشد.
- ۷) نتایج نشان می دهند که مکان حالت اشغال شده $Gd\ 4f$ در حضور قطبیدگی اسپینی $4.4\ eV$ زیر سطح فرمی است.
- ۸) این حالت اشغال شده در حضور قطبیدگی مداری به مکانی پایینتر یعنی $9.2\ eV$ زیر سطح فرمی انتقال یافته است.
- ۹) تغییر مکان حالت های $Gd\ 4f$ پس از اعمال قطبیدگی مداری در بازه ای از انرژی انجام می شود که چگالی حالت های $Cd\ p_{xy}$ نادر است فلذا اعمال قطبیدگی مداری نمی تواند چندان بر گراذیان میدان الکتریکی در مکان Cd در ترکیب $GdSn_3$ اثر گذار باشد.

- ۱۰) مقایسه نتایج LDA+U به ازای $U=0$ و LDA نشان می دهد که اعمال قطبیدگی مداری یک سری تغییرات کوچک غیر فیزیکی نیز در مساله اعمال می کند، که توسط کمیت حساس گراذیان میدان الکتریکی قابل شناسایی است.
- ۱۱) یک تفاوت عمده بین محاسبات LDA+U و LSDA وجود دارد و آن این است که محاسبات LSDA کاملاً ابتدا به ساکن انجام می شوند، حال آنکه محاسبات LDA+U با تغییر شرایط اولیه به نتایج متفاوتی می انجامد. شرایط اولیه در روش LDA+U عبارتند از پارامترهای U ، J و ماتریسهای چگالی. این بدان معنی است که نتیجه تقریب LDA+U می تواند با تجربه انطباق بیشتری داشته باشد مشروط بر آنکه شرایط اولیه دیگری برای شروع یک حل خود سازگار اختیار شود.

- ۱۲) کنترل جایگزیدگی از طریق حد پایین قطبش اسپینی برای ترکیبات مورد بحث ما کافی است.

مراجع

- [١] Hohenberg, H., and Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, Phys. Rev., Vol. 136, No. 3 B, pp. B 864-B 871, 1964.
- [٢] Kohn, W., and Sham, L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, Phys. Rev., Vol. 140, No. 4 A, pp. A 1133-A1138, 1965.
- [٣] Barth, U. von, and Hedin, L., “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i”, J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 5, pp. 1629-1642, 1972.
- [٤] Parr, R. G., and Yang, W., “Density-functional theory of atoms and molecules”, Oxford University Press, 1989.
- [٥] Ceperly, D. M., and Alder, B. J., “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, Phys. Rev. Lett., Vol. 45, No. 7, pp. 566-569, 1980.
- [٦] Vosko, S. H., Wilk, L., and, Nusair, M., Can. J. Phys., Vol. 58, pp. 1200, 1980.
- [٧] Perdew, John P., “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, Phys. Rev. B, Vol. 33, No. 12, pp. 8822-8824, 1986.
- [٨] Perdew, John P., and Wang, Yue, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, Phys. Rev. B, Vol. 45, No. 23, pp. 13244-13249, 1992.
- [٩] Perdew, John P., Burke, Kieron, and Ernzerhof, Matthias, “Generalized gradient approximation made simple”, Phys. Rev. Lett., Vol. 77, No. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [١٠] Arfken, George P., “Mathematical methods for physicists”, Third Edition, Academic Press, Inc., Section 17, 1985.
- [١١] Slater, J. C., “Wave Functions in a Periodic Potential”, Phys. Rev., Vol. 51, No. 10, pp. 846-851, 1937.
- [١٢] Loucks, T. L., “Augmented Plane Wave Method”, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
- [١٣] Sjöstedt, Elisabeth, Nordström, Lars, Singh, David J. “An alternative way of linearizing the augmented-plane-wave method”, Solid State Communications, Vol. 114, pp. 15, 2000.
- [١٤] Sjöstedt, Elisabeth, Nordström, Lars, “Efficient solution of the non-linear augmented plane wave secular equation”, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 14, pp. 12485-12494, 2002.
- [١٥] Saffren, M. M., Slater, J. C., “An augmented plane-wave method for the periodic potential problem. II”, Phys. Rev., Vol. 92, pp. 1126-1128, 1953.
- [١٦] Harmon, B. N., Koelling, D. D., “Technique for rapid solution of the APW secular equation”, J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 7, pp. L210-L215, 1974.
- [١٧] Anderson, O. Krogh, “Linear methods in band theory”, Phys. Rev. B, Vol. 12, No. 8, pp. 3060-3083, 1975.

- [18] Singh, David J., "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method", KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BOSTON/DORDRECHT/LONDON, 1994.
- [19] Koelling, D. D., and Arbman, G. O., "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper", J. Phys. F: Mett. Phys., Vol. 5, pp. 2041-2054, 1975.
- [20] Singh, David. J., "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states", Phys. Rev. B, Vol. 43, No. 8, pp. 6388-6392, 1991.
- [21] Madsen, Georg K. H., Blaha, Peter, Schwarz, Karlheinz, Sjöstedt, Elisabeth, and Nordström, Lars, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method", Phys. Rev. B, Vol. 64, No. 15, pp. 195134-195143, 2001.
- [22] Meyerhof, Walter E., "Elements of nuclear physics", Second Edition, Ferdosi University Press, 1993.
- [23] Krane, Kenneth S., "Introductory nuclear physics", John Wiley & Sons, 1988.
- [24] Borsa, F., Barnes, R., and Reese, R., Phys. Status Solidi, Vol. 19, pp. 359, 1967.
- [25] Gschneider, K., Solid State Phys., Vol. 16, pp. 275, 1964.
- [26] Harris, I., and Raynor, G., J. Less-Common Met., Vol. 9, 7, 1965.
- [27] Schwartz, G., and Shirley, D., Hyperfine Interact., Vol. 3, 67, 1977.
- [28] Buschow, K., Wijn, H. de, and Diepen, A. V., J. Chem. Phys., Vol. 50, 137, 1969.
- [29] Rinneberg, H., At. Energy Rev., Vol. 17, pp. 477, 1979.
- [30] Devare, S., Devare, H., and Cameron, J., J. Phys. C, Vol. 14, pp. 1491, 1981.
- [31] Blaha, P., Schwarz, K., and Herzig, P., Phys. Rev. Lett., Vol. 54, pp. 1192, 1985.
- [32] Blaha, P., Schwarz, K., and Dederichs, P., Phys. Rev. B, Vol. 38, pp. 9368, 1988.
- [33] Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C., and Blaha, P., Phys. Rev. B, Vol. 42, pp. 2051, 1990.
- [34] Dufek, P., Blaha, P., and Schwarz, K., Phys. Rev. Lett., Vol. 75, pp. 3545 1995.
- [35] Blaha, P., Dufek, P., Schwarz, K., and Haas, H., Hyperfine Interact. 97/98, 3, 1996.
- [36] Blaha, P., Schwarz, K., Faber, W., and Luitz, J., Hyperfine Interact., Vol. 126, 389, 2000.
- [37] Schatz, G. and Weidinger, A., *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications* (Wiley, New York, 1996).
- [38] Herzog, P., Freitag, K., Rauschenbach, M., and Walitzki, H., Z. Phys. A, Vol. 294, 13 1980.
- [39] Loewenhaupt, M. and Hüfner, S., Phys. Lett., Vol. 30A, pp. 309, 1969.
- [40] Shenoy, G., Dunlap, D., Kalvius, G., Toxen, A., and Gambino, R., J. Appl. Phys., Vol. 41, pp. 1317, 1970.

- [㉑] Sanchez, J., Friedt, J., Shenoy, G., Percheron, A., and Achard, J., J. Phys. C, Vol. **9**, pp. 2207, 1976.
- [㉒] Blaha, P., Schwarz, K., and Luitz, J., *WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Tech. Univ. Wien, Vienna, 1999);
Updated version of Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., and Trickey, S. B., Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990). In this work, version 97.10 was used.
- [㉓] Lany, S., Blaha, P., Hamann, J., Ostheimer, V., Wolf, H., and Wichert, T., Phys. Rev. B, Vol. **62**, pp. R2259, 2000.
- [㉔] Lindgren, B., Phys. Rev. B, Vol. **34**, pp. 648 1986.
- [㉕] Schmidt, P., Weiss, A., Cabus, S., and Kübler, J., Naturforsch., Z., A: Phys. Sci., Vol. **42**, pp. 1321, 1987.
- [㉖] Haas, H., Hyperfine Interact., Vol. **129**, pp. 493, 2000.
- [㉗] Haas, H., Z. Naturforsch. Teil A **41**, 78, 1986.
- [㉘] Gschneidner, K., J. Less-Common Met. Vol. **25**, pp. 405, 1971.
- [㉙] Temmerman, W., Svane, A., Strange, P., Szotek, Z., and Winter, H., Philos. Mag. B, Vol. **80**, pp. 1179, 2000.
- [㉚] Richter, M., J. Phys. D, Vol. **31**, pp. 1017, 1998.
- [㉛] Diviš, M., Schwarz, K., Blaha, P., Hilscher, G., Michor, H., and Khmelevskyi, S., Phys. Rev. B, Vol. **62**, pp. 6774, 2000.
- [㉜] Petit, L., Svane, A., Szotek, Z., Strange, P., Winer, H., and Temmerman, W., J. Phys.: Condens. Matter, Vol. **13**, pp. 8697, 2001.
- [㉝] Strange, P., Svane, A., Temmerman, W., Szotek, Z., and Winter, H., Nature (London), Vol. **399**, pp. 756, 1999.
- [㉞] Petit, L., Svane, A., Temmerman, W., and Szotek, Z., Solid State Commun., Vol. **116**, pp. 379, 2000.
- [㉟] Svane, A., Temmerman, W., Szotek, Z., Petit, L., Strange, P., and Winter, H., Phys. Rev. B, Vol. **62**, pp.13394, 2000.
- [㊀] Petit, L., Svane, A., Temmerman, W., and Szotek, Z., Phys. Rev. B, Vol. **63**, pp. 165107, 2001.
- [㊁] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., and Luitz, J., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Tech. Univ. Wien, Vienna, 2001).
- [㊂] Charvolin, T., Blaise, A., Bouillet, M., Burlet, P., Fournier, J., Larroque, J., Rossat-Mignod, J., and Sanchez, J., J. Magn. Magn. Mater, Vol. **132**, pp. 46, 1994.

- [59] Sanchez, J., Vulliet, P., Abd-Elmeguid, M., and Kaczorowski, D., Phys. Rev. B, Vol. **62**, pp. 3839, 2000.
- [60] Cottenier, S., Toye, A., Rots, M., Spirlet, J., and Winand, J., Physica B **206&207**, 492, 1995.
- [61] Cottenier, S., Mishra, S., Demuyne, S., Spirlet, J., Meersschoot, J., and Rots, M., Phys. Rev. B, Vol. **63**, pp. 195103, 2001.
- [62] Jones, M., Boettger, J., Albers, R., and Singh, D., Phys. Rev. B, Vol. **61**, pp. 4644, 2000.
- [63] Wette, F. de, Phys. Rev., Vol. **123**, pp. 103, 1961.
- [64] Wette, F. de, and Schacher, G., Phys. Rev., Vol. **137**, pp. A78, 1965; Vol. **137**, pp. A92, 1965.
- [65] Dickmann, D., and Schacher, G., J. Comput. Phys., Vol. **2**, pp. 87, 1967.
- [66] Feiock, F., and Johnson, W., Phys. Rev., Vol. **187**, pp. 39, 1969.
- [67] Raghavan, R., Kaufmann, E., and Raghavan, P., Phys. Rev. Lett., Vol. **34**, pp. 1280, 1975.
- [68] Stoll, E., Meier, P., and Claxton, T., Phys. Rev. B, Vol. **65**, pp. 064532, 2001.
- [69] Levy, M., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 76, pp. 6062, 1979.
- [70] Anisimov, V.I., Aryasetiawan, F., and Lichtenstein, A. I., J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 9, pp. 767, 1997.
- [71] Ceperly, D. M., and Alder, B., Phys. Rev. Lett., Vol. 45, pp. 566, 1980.
- [72] Kenny, S. D., Rajagopal, G., Needs, R. J., Leung, W-K, Godfrey, M. J., Williamson, A. J., Foulkes, W. M. C., Phys. Rev. Lett., Vol. 77, pp. 1099, 1996.
- [73] Perdew, J. P., and Wang, Y., Phys. Rev. B, Vol. 33, pp. 8800, 1986.
- [74] Becke, A. D., Phys. Rev. A, Vol. 38, pp. 3098, 1988; Becke, A. D., J. Chem. Phys., Vol. 98, pp. 5648, 1993.
- [75] Perdew, J. P., and Zunger, A., Oliver, G. L., Solid State Commun., Vol. 34, pp. 933, 1980.
- [76] Perdew, J. P., and Zunger, A., Phys. Rev. B, Vol. 23, pp. 5048, 1981.
- [77] Anisimov, V. I., Zaanen, J., Andersen, O. K., Phys. Rev. B, Vol. 44, pp. 943, 1991.
- [78] Lichtenstein, A. I., Anisimov, V. I., and Zaanen, J., Phys. Rev. B, Vol. 52, pp. R5467, 1995.
- [79] Anisimov, V. I., Solovyev, I.V., and Korotin, M. A., Czyzyk, M.T., Sawatzky, G. A., Phys. Rev. B, Vol. 48, pp. 16929, 1993.
- [80] Czyzyk, M. T., and Sawatzky, G.A., Phys. Rev. B, Vol. 49, pp. 1421, 1994.
- [81] Svane, A., and Gunnarsson, O., Phys. Rev. B, Vol. 37, pp. 9919, 1988; Svane, A.,

and Gunnarsson, O., Phys. Rev. Let., Vol. 65, pp. 1148, 1990; Svane, A., Phys. Rev. B, Vol. 53, pp. 4275, 1996; Temmerman, W. M., Svane, A., Szotek, Z., Winter, H., in electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions, Edited by Dobson, J. F., Vignale, G., and Das, M. P., (Plenum, New York 1998), pp. 327.

[82] Gunnarsson, O., Andersen, O. K., Jepsen, O., and Zaanen, J., Phys. Rev. B, Vol. 39, pp. 1708, 1989.

[83] Mohn, P., Persson, C., Blaha, P., Schwarz, K., Novak, P., Eschrig, H., Phys. Rev. Let., Vol. 87, pp. 196401, 2001.

[84] Dudarev, S. L., Batton, G. A., Savrasov, S. Y., Szotek, Z., Temmerman, W. M., and Sutton, A. P., Phys. Stat. Sol., Vol. 166, pp. 429, 1998.

[85] Anisimov, V. I., Ezhov, S. Yu, Elfimov, I. S., Solovyev, I. V., and Rice, T. M., Phys. Rev. Let., Vol. 76, pp. 1735, 1996.

[86] Singh, D., Phys. Rev. B, Vol. 44, pp. 7451, 1991.

[87] Johansson, B., Phys. Rev. B, Vol. 20, pp. 1315, 1979; Temmerman, W. M., Szotek, Z., Svane, A., Strange, P., Winter, H., Delin, A., Johansson, B., Eriksson, O., Fast, L., and Wills, J. M., Phys. Rev. Let., Vol. 83, pp. 3900, 1999; Delin, A., Fast, L., Johansson, B., Wills, J. M., and Eriksson, O., Phys. Rev. Let., Vol. 79, pp. 4637, 1997.

[88] Delin, A., Fast, L., Johansson, B., Eriksson, O., and Wills, J. M., Phys. Rev. B, Vol. 58, pp. 4345, 1998.

[89] Min, B. I., Oguchi, T., Jansen, H. J. F., Freeman, A. J., Phys. Rev. B, Vol. 34, pp. 654, 1986.

[90] Shick, A. B., Pickett, W. E., and Liechtenstein, A. I., J. of Electronic Spectroscopy and Related Phen., Vol. 753, pp. 114-116, 2001; cond-mat/0001255.

[91] Nekovee, M., Foulkes, W. M. C., and Needs, R. J., Phys. Rev. Let., Vol. 87, pp. 036401-1, 2001.

[92] Birch, F., J. Geophys. Res., Vol. 83, pp. 1257, 1978.

[93] Stoner, E. C., Proc. R. Soc. London A, Vol. 154, pp. 656, 1936; Vol. 169, pp. 339, 1939.

[94] Gunnarsson, O., J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 6, pp. 587, 1976.

[95] Private discussion with Peter Blaha.

[96] Shick, A. B., Liechtenstein, A. I., and Pickett, W. E., Vol. 60, pp. 10763, 1999.

[97] Freeman, A. J., Koelling, D. D., in: The Actinide: Electronic Structure and related properties, A.J. Freeman, J.B. Darby jr., New York: Academic Press, Vol. 2, pp. 51, 1974.

[98] Desclaux, J. P., Freeman, A. J., in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinide; A.J. Freeman, G.H. Lander, Elsevier Science Publishers B.V., Vol. 1, pp. 1, 1984.

- [٩٩] Arok, A. J., Koelling, D. D., Schirber, J. E., in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinide; Freeman, A. J., Lander, G. H., Elsevier Science Publishers B.V., Vol. 2, pp. 175, 1985.
- [١٠٠] Potzel, W., Moser, J., Asch, L., Kalvius, G. M., Hyperfine Interactions, Vol. 13, 1pp. 75, 1983.
- [١٠١] Jalali Asadabadi, S., Akbarzadeh, H., and Cotteneer, S., Numerical Study of Three rare-Earth Valance-State in the compounds SmSn_3 - EuSn_3 - GdSn_3 , Fifth Conference of Condensed Matter, Razi University of Kermanshah, winter 2001.
- [١٠٢] Jalali Asadabadi, S., Numerical investigation of three rare-Earth valence-state in the compounds SmSn_3 - EuSn_3 - GdSn_3 , SPRING COLLEGE ON NUMERICAL METHODS IN ELECTRONIC STRUCTURE THEORY, 7 - 25 MAY 2001, ICTP, Miramare, Italy:
- [١٠٣] Jalali Asadabadi, S., Akbarzadeh, H., Saki, R., and Cotteneer, S., Structural properties of RSn_3/In_3 , Annauual Physics Conference of iran & 6th Gathering of Physics Student, Teacher Trainig University of Sabzavar, 27-30 August 2001.
- [١٠٤] Jalali Asadabadi, S., Akbarzadeh, H., Density functional approach to study structural properties and electric field gradients in rare earth materials, cond-mat/0212020v1.
- [١٠٥] Jalali Asadabadi, S., Akbarzadeh, H., Saki, R., Cotteneer, S., Rots, M., The role of f-electrons in electric field gradients, Annual Physics Conference of Iran & 7th Gathering of Physics Student, Zanzan University, Zanzan, 24-27 August 2002.
- [١٠٦] Jalali Asadabadi, S., Cottenier, S., Akbarzadeh, H., Saki, R., and Rots, M., Phys. Rev. B, Vol. 66, pp. 195103, 2002.
- [١٠٧] Jalali Asadabadi, S., Jamal, M., Akbarzadeh, H., Norbakhsh, Z., The effect of Hubbard U parameter on the hyperfine interactions in the hypothetical UCd_3 compound, Sixth Conference of Condensed Matter, Annual Condensed Matter Conf., Yazd University, 1-2 Feb 2003.

Abstract

In $R\text{In}_3$ and $R\text{Sn}_3$ the rare earth (R) is trivalent, except for Eu and Yb, which are divalent. This was experimentally determined in 1977 by perturbed angular correlation measurements of the electric-field gradient on a ^{111}Cd impurity. At that time, the data were interpreted using a point charge model, which is now known to be unphysical and unreliable. This makes the valency determination potentially questionable. We revisit these data, and analyze them using *ab initio* calculations of the electric-field gradient. From these calculations, the physical mechanism that is responsible for the influence of the valency on the electric-field gradient is derived. A generally applicable scheme to interpret electric-field gradients is used, which in a transparent way correlates the size of the field gradient with chemical properties of the system.

The adequacy of Stoner model is estimated for the rare earth (R) in the $R\text{Sn}_3$ and $R\text{In}_3$ metals. Structural properties of these metals and electric field gradients (EFG's) at a ^{111}Cd impurity doped into the series are calculated within local spin density approximation (LSDA) employing full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. It is shown that LSDA provides a description to predict the larger lattice parameter and the smaller electric field gradient (EFG) for EuSn_3 (YbIn_3) relative to GdSn_3 (LuIn_3). This is indicated that density functional theory (DFT) within conventional Stoner I with no crucial parameters to calculate is capable inherently to distinguish divalent rare earth Eu (Yb) from trivalent rare earth Gd and (Lu). Despite the agreeable calculated lattice parameters of SmSn_3 and TmIn_3 with experiment, our EFG calculations show that mean field approximation for exchange-correlation functional, which is not self-interaction-free entirely fails to reveal for Sm in SmSn_3 and Tm in TmIn_3 a telltale of trivalence.

LDA+U calculations for the actinide (A) in the $A\text{Sn}_3$ compound confirm our presented physical mechanism.



Isfahan University of Technology
Department of Physics

The Valence of f-Electron Compounds from Analysis of Electric Field Gradients

A Thesis
Submitted in complete fulfillment of the requirements
For the degree of Ph.D.

By
Saeid Jalali Asadabadi

Evaluated and approved by the Thesis Committee, on 2002

- 1- H. Akbarzadeh, Prof. (Supervisor)
- 2- K. Esfarjani, Assoc. Prof. (Advisor)
- 3- M. A. Shahzamanian, and M. Payami Shabestar, S. M. Amini, M. Haghighat,
(Examiners)

Department Graduate Coordinator M. Haghighat