



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

مطالعه تئوری سیستم $NdMnO_3$

حسن آریانی محمدیه

استاد راهنما:

محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور:

مرتضی ایزدی فرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۰

چکیده

نظریه تابعی چگالی یکی از روش های بررسی دستگاه های بس ذره ای می باشد. معروفترین تقریب هایی که برای جمله تبادلی-همبستگی در نظریه تابعی چگالی استفاده می شوند، تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) می باشند که در طیف وسیعی از مسایل جواب های قابل قبول و منطبق با نتایج تجربی را ارائه داده اند. اما این تقریب ها در توصیف دستگاه های همبسته قوی ضعیف عمل کرده و به نتایج منطبق با واقعیت منجر نمی شوند. یکی از روش هایی که برای اصلاح این تقریب ها ارائه شده است، روش LDA+U می باشد که در اینجا U انرژی هابارد است.

در این پایان نامه ما با استفاده از روش های LSDA (تقریب چگالی اسپینی موضعی) و LSDA+U با انرژی های هابارد مختلف به مطالعه منگنیت NdMnO_3 پرداختیم. با استفاده از تقریب های فوق ساختار الکترونی و مغناطیسی این سیستم مطالعه شد. با استفاده از تقریب های فوق و انرژی های هابارد مختلف بعد از بهینه سازی حجم و پارامتر های شبکه، فاز مغناطیسی حالت پایه ترکیب، گشتاور مغناطیسی اتم ها، چگالی حالات کل و جزئی و ساختار نواری ترکیب محاسبه گردید. محاسبه انرژی حالت پایه سیستم نشان داد که هر چند فاز فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی در رقابت می باشند ولی فاز فرومغناطیسی پایدارتر است. گشتاور مغناطیسی محاسبه شده از تقریب LSDA+U برای اتم منگنز نتایج قابل قبولی می دهد در صورتی که با استفاده از تقریب LSDA این امر ممکن نبود. از بررسی چگالی حالت های الکترونی می بینیم که برای چگالی حالات نیز تقریب LSDA+U نتیجه قابل قبول تری می دهد و از مقایسه نتایج چگالی حالت مشاهده می شود که الکترون های اوربیتال $3d$ اتم منگنز در رسانش و هیبریدشدگی این اتم شرکت می کنند. همچنین این بررسی ها نشان می دهند که اوربیتال $3d$ اتم منگنز موثرترین اوربیتال در خاصیت مغناطیسی این ترکیب است. نتایج تقریب LSDA نشان داد که ترکیب NdMnO_3 باید رسانا باشد که با نتایج تجربی سازگار نمی باشد.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، منگنیت، فرو مغناطیس، تقریب چگالی اسپین موضعی (LSDA)، انرژی هابارد.

فهرست

- ۱..... فصل اول: مقدمه ای بر منگنایت ها
- ۲..... ۱-۱ منگنایت ها
- ۵..... ۲-۱ تاریخچه منگنایت ها
- ۶..... ۳-۱ خواص منگنایت ها
- ۸..... ۴-۱ ساختار الکترونی
- ۹..... ۵-۱ مکانیزم ها
- ۱۰..... ۱-۵-۱ مکانیزم تبادل دو گانه
- ۱۱..... ۲-۵-۱ مکانیزم یان - تله
- ۱۲..... ۳-۵-۱ نظم بار
- ۱۳..... ۶-۱ دیاگرام فاز
- ۱۴..... ۷-۱ نظریه مواد مغناطیسی
- ۱۴..... ۱-۷-۱ مغناطش
- ۱۵..... ۲-۷-۱ پارامغناطیسی
- ۱۶..... ۳-۷-۱ فرومغناطیسی
- ۱۶..... ۴-۷-۱ پاد فرومغناطیسی
- ۱۸..... ۵-۷-۱ دیا مغناطیسی
- ۱۸..... ۶-۷-۱ برهم کنش یون های مغناطیسی
- ۱۹..... ۱-۶-۷-۱ برهم کنش بین دو قطبی - دو قطبی
- ۱۹..... ۲-۶-۷-۱ برهم کنش تبدالی
- ۲۰..... ۳-۶-۷-۱ برهم کنش تبدالی غیر مستقیم
- ۲۱..... ۴-۶-۷-۱ برهم کنش ابر تبدالی

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی و روش های حل معادلات کوهن- شم	۲۳
مقدمه	۲۴
۱-۲ روش های کوانتومی حل یک دستگاه بس ذره ای	۲۴
۲-۲ تقریب بی دررو یا بورن - اپنهایمر	۲۵
۳-۲ تقریب هارتری	۲۷
۴-۲ نظریه هارتری - فوک	۲۸
۵-۲ نظریه توماس - فرمی	۲۹
۶-۲ توماس - فرمی - دیراک	۳۰
۷-۲ نظریه تابعی چگالی	۳۰
۱-۷-۲ فضایای هوهنبرگ - کوهن	۳۱
۲-۷-۲ معادلات تک الکترونی کوهن-شم	۳۲
۸-۲ تابعی انرژی تبدالی همبستگی	۳۵
۱-۸-۲ تقریب چگالی موضعی	۳۶
۲-۸-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (PBE-GGA)	۳۷
۳-۸-۲ تقریب شیب تعمیم یافته وو-کوهن (WC-GGA)	۳۹
۹-۲ معایب تقریب های LDA, GGA	۳۹
۱۰-۲ روش های حل دستگاه های همبسته قوی	۴۰
۱-۱۰-۲ روش مغزه باز	۴۱
۲-۱۰-۲ روش LDA+U	۴۲
۱-۲-۱۰-۲ روش های مشخص کردن مقادیر U و J	۴۴
۲-۲-۱۰-۲ معایب روش LDA+U	۴۵
۱۱-۲ تابعی های هیبرید	۴۶

۴۶	۱۲-۲ روش های حل معادلات کوهن -شم
۴۸	۱-۱۲-۲ روش امواج تخت بهبود یافته (APW)
۵۰	۲-۱۲-۲ روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)
۵۱	۳-۱۲-۲ روش امواج تخت بهبود یافته خطی با اوربیتال های موضعی (LAPW+LO)
۵۲	فصل سوم: بهینه سازی پارامترها
۵۳	۱-۳ جزییات محاسبات
۵۳	۲-۳ بلور $NdMnO_3$
۵۳	۳-۳ تعیین شعاع کره مافین - تین
۵۴	۴-۳ پارامترهای ضروری دیگر
۵۵	۵-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه
۵۸	۶-۳ آرام سازی بلور
۵۹	۷-۳ جدا سازی الکترون ها
۶۲	۸-۳ تجزیه بار اتمهای تشکیل دهنده $NdMnO_3$
۶۳	۹-۳ طول پیوند و زاویه پیوندی
۶۵	فصل چهارم: تحلیل نتایج
۶۷	۱-۴ حالت پایه بلور
۶۹	۲-۴ گشتاورهای اسپینی و اوربیتالی
۷۱	۳-۴ چگالی حالات (DOS)
۷۲	۱-۳-۴ حالت پاد فرو مغناطیسی
۸۲	۲-۳-۴ فاز فرومغناطیسی
۹۴	۴-۴ ساختار نواری

۹۴..... ۱-۴-۴ فاز یادفرومغناطیس

۹۶..... ۲-۴-۴ فرومغناطیس

۱۰۲..... نتیجه گیری

۱۰۵۶۵..... مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- نمایشی از سلول واحد ساختار پروسکایت [۲۳]..... ۲
- شکل ۱-۲- نمایشی از ساختار پروسکایتی با گروه فضایی Pnma [۴]..... ۳
- شکل ۱-۳- ساختارهای پروسکایتی الف) لوزی رخ و ب) راست گوشه [۹]..... ۴
- شکل ۱-۴- نمایش تک یون ۳d در یون های $Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}$ در ساختار منگنیت [۴]..... ۹
- شکل ۱-۵- شکافتگی ترازهای ۳d با تبهگنی پنج گانه به ترازهای پایین تر t_{2g} و بالاتر e_g [۱۶]..... ۱۰
- شکل ۱-۶- مکانیزم تبادل دو گانه (شامل دو اتم منگنز و یک اتم اکسیژن) [۱۶]..... ۱۰
- شکل ۱-۷- نمایشی از مدل تبادل دو گانه، θ زاویه بین گشتاور های مغناطیسی [۵]..... ۱۱
- شکل ۱-۸- شکافتگی تراز های ۳d در اثر میدان بلوری و یان-تلر [۲۰]..... ۱۲
- شکل ۱-۹- دیاگرام پهنای باند بر حسب غلظت حفره در حالت پایه $R_x A_{1-x} MnO_3$ [۹]..... ۱۳
- شکل ۱-۱۰- نمایشی از دیاگرام فاز $Nd_{1-x} Sr_x MnO_3$ [۲۲, ۲۱]..... ۱۴
- شکل ۱-۱۱: ساختار نوعی پاد فرومغناطیس [۲۴]..... ۱۷
- شکل ۱-۲: تقسیم بندی فضای درون یاخته ی بسیط به ناحیه های درون کره های موفین - تین (II) و ناحیه بین جایگاهی (I)..... ۴۸
- شکل ۱-۳: نمودار انرژی حالت پایه (Ry) بر حسب حجم سلول (au^3)..... ۵۶
- شکل ۲-۳: نمودار انرژی حالت پایه (Ry) بر حسب درصد انحراف از نسبت c/a تجربی..... ۵۷
- شکل ۳-۳: نمودار انرژی حالت پایه (Ry) بر حسب درصد انحراف نسبت b/a تجربی..... ۵۷
- شکل ۱-۴: حالت های مغناطیسی ماده الف) پارامغناطیس ب) فرومغناطیس ج) پاد فرومغناطیس ۱
A type) د) پاد فرومغناطیس ۲ (A type) با جهت اسپین متفاوت برای Nd) و ه) پاد فرومغناطیس ۳
A type) بدون جهت اسپین برای Nd)..... ۶۷

شکل ۴-۲: چگالی حالت کل اتم (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$

(د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$

(و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ (ز) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$

شکل ۴-۳: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA

شکل ۴-۴: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$

شکل ۴-۵: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$

شکل ۴-۶: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$

شکل ۴-۷: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$

شکل ۴-۸: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$

شکل ۴-۹: چگالی حالت کل اتم منگنز و اوربیتال d آن در (الف) تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$

(د) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$

(و) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۰: چگالی حالت کل اتم (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$

(د) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$

(و) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۱: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA

شکل ۴-۱۲: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۳: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA با
 ۸۷..... $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۴: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با
 ۸۸..... $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۵: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با
 ۸۹..... $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۶: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با
 ۹۰..... $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$

شکل ۴-۱۷: چگالی حالت کل اتم منگنز و اوربیتال d آن در (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با
 (ب) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$
 (د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$
 (و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.743 \text{ Ry}$
 ۹۳.....

شکل ۴-۱۸: ساختار نواری (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با
 (ب) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$
 (د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$
 (و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.743 \text{ Ry}$
 ۹۵.....

شکل ۴-۱۹: ساختار نواری ترکیب با اسپین بالا (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با
 (ب) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$
 (د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$
 (و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.743 \text{ Ry}$
 ۹۸.....

شکل ۴-۲۰: ساختار نواری ترکیب با اسپین پایین (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با
 (ب) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$
 (د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.597 \text{ Ry}$
 (و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.743 \text{ Ry}$
 ۱۰۰.....

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: شعاع های کره های مافین- تین انتخابی ۵۴
- جدول ۲-۳: ثابت شبکه تعادلی ۵۸
- جدول ۳-۳: موقعیت اتم Mn در سلول واحد پس از بهینه سازی. ۵۸
- جدول ۴-۳: موقعیت اتم Nd در سلول واحد پس از بهینه سازی ۵۹
- جدول ۵-۳: موقعیت اتم O1 در سلول واحد پس از بهینه سازی ۵۹
- جدول ۶-۳: موقعیت اتم O2 در سلول واحد پس از بهینه سازی ۵۹
- جدول ۷-۳: حالت های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت عناصر تشکیل دهنده NdMnO_3 ۶۰
- جدول ۸-۳: تجزیه بار اتم Mn در تقریب های مختلف برای NdMnO_3 ۶۳
- جدول ۹-۳: تجزیه بار اتم های Nd و O با تقریب LSDA برای NdMnO_3 ۶۳
- جدول ۱۰-۳: طول پیوند Mn - O ۶۴
- جدول ۱۱-۳: زاویه پیوندی Mn - O - Mn ۶۴
- جدول ۱-۴: مقادیر انرژی موثر استفاده شده ۶۶
- جدول ۲-۴: انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی متفاوت (بر حسب Ry) در تقریب LSDA ۶۸
- جدول ۳-۴: انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی متفاوت و انرژی های موثر مختلف (بر حسب Ry) در تقریب LSDA+U ۶۸
- جدول ۴-۴: گشتاورهای مغناطیسی به ازای هر اتم در ترکیب NdMnO_3 (بر حسب μ_B)، در تقریب LSDA ۷۰
- جدول ۵-۴: گشتاورهای مغناطیسی به ازای هر اتم در ترکیب NdMnO_3 (بر حسب μ_B)، در تقریب LSDA+U ۷۰
- جدول ۶-۴: انرژی فرمی در حالت پادفرومغناطیس در تقریب های LSDA و LSDA+U ۷۲
- جدول ۱۶-۴: انرژی فرمی در حالت فرومغناطیس در تقریب های LSDA و LSDA+U ۸۲

جدول ۴-۸ گاف نواری محاسبه شده در تقریب های LSDA و LSDA+U ۹۶

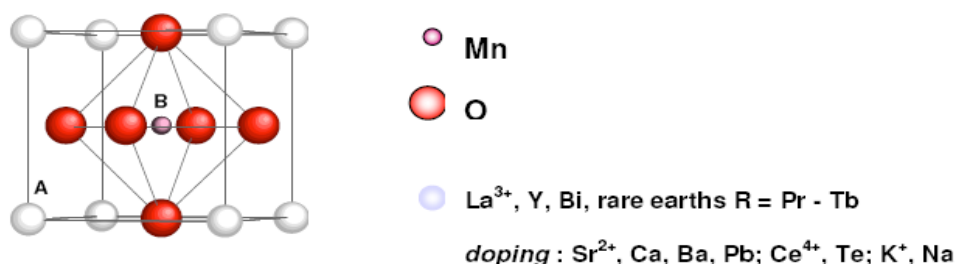
جدول ۴-۹ گاف نواری محاسبه شده در تقریب های LSDA و LSDA+U ۱۰۰

فصل اول

مقدمه ای بر مسکنایت ها

۱-۱ منگنایت ها

به ترکیبات دارای فرمول عمومی $RE_xAE_{1-x}MnO_3$ منگنایت گفته می شود که در آن RE یک عنصر از لانتانیدهای سه ظرفیتی مانند Sm, Y, Eu, Nd و La و AE یک عنصر از قلیایی های خاکی دو ظرفیتی مانند Sr, Ba و Ca است. ساختار منگنایت ها نزدیک به ساختار پروسکایت^۱ های مکعبی است [۱]. این ساختار به صورت یک شبکه سه بعدی از اشتراک هشت وجهی^۲ MnO_6 با یون های Mn در میانه هشت وجهی ایجاد می شود که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [۲].



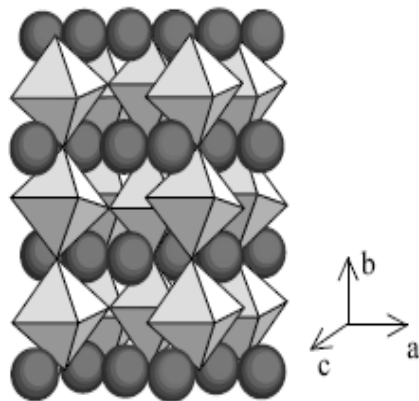
شکل ۱-۱- نمایشی از سلول واحد ساختار پروسکایت [۲ و ۳].

یون های سه ظرفیتی RE و یون های دو ظرفیتی AE جایگاه A (RE_xAE_{1-x}) را در فرمول عمومی ABO_3 اشغال می کنند. یون های Mn کوچکتر در حالت ظرفیت آمیخته $Mn^{+3}-Mn^{+4}$ در مرکز هشت وجهی اکسیژن جایگزیده شده اند [۴].

اولین گزارش از ساختار کریستالی منگنایت ها به سال ۱۹۴۳ برمی گردد [۵] که نارای اسزبا^۳ آن را ارائه داده و یاکل^۴ در ۱۹۵۵ در آن تجدید نظر کرد [۶]. در سال ۱۹۶۸ برای اولین بار گزارش شد که ترکیبات $AMnO_3$ گروه فضایی Pnma دارند [۷].

¹ perovskite
² Octahedral
³ Naray Szaba
⁴ Yakel

ترکیب پایه بیشتر منگنیت هایی که مورد علاقه اند و مورد مطالعه قرار گرفته اند با جای نشانی بخشی از عناصر سه ظرفیتی با Ca یا Sr به عنوان نمونه های دارای کاربرد، ایجاد که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۸].



شکل ۲-۱ نمایشی از ساختار پروسکایتی با گروه فضایی $pnma$ [۴]

ساختار پروسکایتی از ساختار مکعبی با تغییر شکل شبکه به دست می آید. ساختارهای راست گوشه^۱ و لوزی وجه^۲ یا اعوجاج های دیگر شبکه از کج شدن یا چرخش (اعوجاج یان- تله^۳) هشت وجهی اکسیژن اطراف یون های Mn به دلایل الکترونی (ناشی از اثر یان- تله یون های Mn^{+3}) و ساختاری (ناشی از عدم تطابق شعاع یونی) ظاهر می شود. این ساختار ها در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۴].

برای نشان دادن میزان انحراف شبکه نسبت به حالت مکعبی متقارن فاکتور تولرانس^۴ گولداسمیت^۵ برای هر شبکه پروسکایتی بفرم ABO_3 معرفی شده که به صورت زیر تعریف می شود:

$$t = \frac{r(A) + r(O)}{\sqrt{2} [r(B) + r(O)]}$$

¹ Orthorhombic

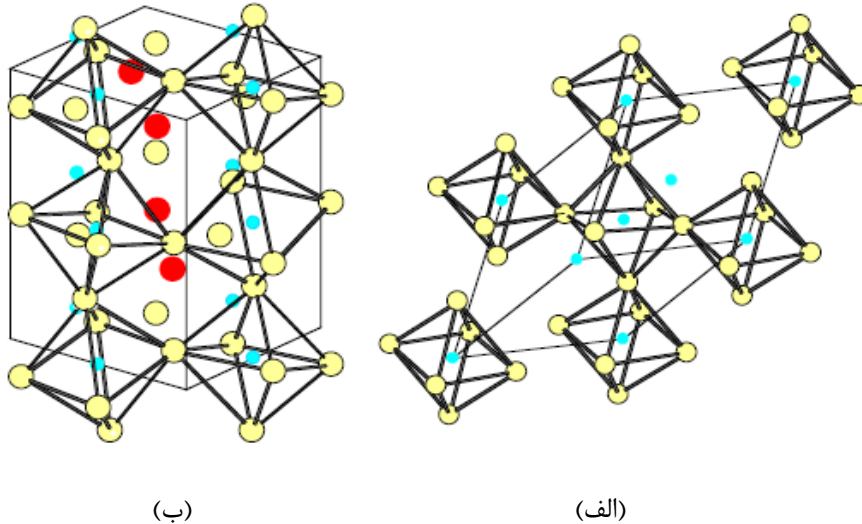
² Rhombohedral

³ Jahn-Teller

⁴ Tolerance factor

⁵ Goldschmidt

که B نشان دهنده یون واقع در مرکز هشت وجهی اکسیژن و $r(A)$ و $r(B)$ متوسط شعاع یونی عناصر واقع در جایگاههای A و B اند. $t=1$ مشخصه ساختار مکعبی و شبکه های شبه پروسکایتی اعوجاج یافته تقریباً در رنج $1/0.2 < t < 0.98$ قرار دارند. بیشتر منگنیت ها دارای فاکتور تولرانس $t < 1$ هستند، یعنی یون های واقع در جایگاه A در شبکه مکعبی کوچک هستند [۱۰].



شکل ۱-۳ ساختارهای پروسکایتی (الف) لوزی رخ و (ب) راست گوشه [۹].

پروسکایت ها مواد ایده آلی برای مطالعه فیزیک سیستم های الکترونی با همبستگی شدید می-باشند [۱]. با توجه به ترکیب و مقدار آرایش (x) تغییراتی در خواص الکتریکی و مغناطیسی آنها شامل فاز فرومغناطیس، آنتی فرو مغناطیس، و نظم بار و اوربیتال مشاهده می شود.

ترکیب پایه منگنیت به فرم $kMnO_3$ می باشد که k در آن یک عنصر سه ظرفیتی مثل La یا Nd می باشد. اگر بخشی از عنصر سه ظرفیتی توسط عنصر دو ظرفیتی مثل Ca یا Sr جانشین شود، یعنی تزریق حفره در سیستم، یون های Mn^{+3} و Mn^{+4} در نمونه ایجاد می شوند و این ترکیبات رفتارهای مختلفی را با تغییر دما نشان می دهند. منگنیت های با ظرفیت آمیخته، گذارهای فازی مختلفی مثل گذار عایق - فلز، درجات آزادی اسپین، بار و اوربیتال و گذار بی نظمی - نظم را نشان می دهند. با تغییر مقدار x می توان در صد Mn^{+3} و Mn^{+4} را کنترل کرد. به عنوان مثال ترکیب های $NdMnO_3$

و SrMnO_3 در حالت پایه آنتی فرومغناطیس (AF)^۱ هستند. وقتی مقداری آلایش در سیستم وارد می کنیم حالت پایه سیستم فرو مغناطیس (FM)^۲ می شود و گذار پارامغناطیس^۳ - فرو مغناطیس در آن ها با افت تیزی در مقاومت الکتریکی همراه می شود که این پدیده در سال ۱۹۵۰ شناخته شد. گرایش به مطالعه این سیستم ها با مشاهده دو پدیده زیر بیشتر شد: (۱) مقاومت مغناطیسی^۴ (MR)، که به رابطه بین مقاومت الکتریکی و مغناطیدگی مربوط می شود و مقدار آن خیلی بزرگ است. (۲) بر هم کنش اساسی که برای رابطه بین مقاومت الکتریکی و مغناطیدگی تعریف شده بود، برهم کنش تبادل دو گانه بین Mn^{+3} و Mn^{+4} ، توصیف کافی برای مقاومت مغناطیسی نبود [۱]. MR بزرگ مشاهده شده، CMR^۵ نامیده می شود. همچنین توجه زیادی به نوع دیگری از حالتها، نظم بار^۶ (CO) ، که برای بعضی از آلایش ها مشاهده می شود صورت گرفت. در واقع درک این اثرات توسط بر هم کنش های الکترون - فونون صورت می پذیرد. منشا میکروسکوپی برهم کنش e-ph^۷ اثر یان-تلمر می باشد که برای یون های d^4 در یک هشت وجهی رخ می دهد [۱۲].

۱-۲ تاریخچه منگنایت ها

مطالعه بر روی خواص منگنایت ها در سال ۱۹۵۰ شروع شد و جانکر^۸ و فون سانتن^۹ رابطه بین دمای کوری و مغناطش اشباع^{۱۰} M_s و مقاومت الکتریکی و رابطه بین دمای کوری و ساختار کریستالی راکشف کردند و نشان دادند که نمونه های با ثابت های شبکه یکسان دماهای کوری مختلفی دارند. دمای کوری وابستگی زیادی به زاویه بین Mn-O-Mn دارد که این زاویه نیز با فاکتور تولرانس در ارتباط می باشد.

¹ Antiferromagnetic

² Ferromagnetic

³ Paramagnetic

⁴ Magnetoresistance(MR)

⁵ Colossal magnetoresistance(CMR)

⁶ Charge ordering

⁷ Electron-phonon

⁸ Jonker

⁹ Van Santen

¹⁰ Saturation magnetization

در سال ۱۹۵۶ جانکر رابطه ساختار بلوری با خواص مغناطیسی را از نقطه نظر یک برهم کنش مغناطیسی جدید که توسط زنر^۱ پیشنهاد شده بود (تبادل دو گانه^۲) پیدا کرد و همچنین ساختار نمونه هایی را به ساختار پروسکایت مکعبی نزدیک می باشند، یعنی دارای فاکتور تولرانس نزدیک به یک می باشند، را یافت.

در طول دهه ۱۹۷۰ پیشرفت کمی در فهم منگنایت ها انجام شد [13]. در سال ۱۹۷۹ مفهوم یان - تلدرک شد. در سال ۱۹۸۹ کاستر^۳ فعالیتش را در زمینه اثر MR بزرگ در منگنایت های حجمی آغاز نمود و در سال ۱۹۹۳ هلمهولتز^۴ اثر MR بزرگ در منگنایت های لایه نازک مورد بررسی قرار داد. در سال ۱۹۹۴ پدیده CMR کشف شد که باکشف این پدیده مطالعات روی خواص ترابرد آغاز گردید. در سال ۱۹۹۵ پی برده شد که برهم کنش الکترون - فونون اهمیت زیادی در منگنایت ها دارد. در سال ۱۹۹۹ رفتار نا همگنی ذاتی و جدایی فاز توسط موری^۵ و همکارانش کشف شد. اما با این اوصاف درک دقیق از فیزیک منگنایت ها هنوز کامل نیست.

۳-۱ خواص منگنایت ها

منگنایت های با فرم $RE_x AE_{1-x} MnO_3$ بعد از کشف پدیده CMR مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. در توصیف این خصوصیت از منگنایت ها ابتدا تعریفی از مقاومت مغناطیسی بیان می کنیم. MR به تغییرات نسبی مقاومت الکتریکی یک ماده با اعمال میدان مغناطیسی خارجی اطلاق می شود که به صورت زیر تعریف می گردد:

$$MR_0 = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100$$

که $\rho(H)$ و $\rho(0)$ به ترتیب مقاومت ویژه الکتریکی در غیاب و در حضور میدان مغناطیسی است. با کاهش یا افزایش مقاومت به ترتیب MR منفی یا مثبت می شود. فلزات غیر مغناطیسی مانند Au ،

¹ Zener

² Double-exchange

³ Kusters

⁴ Helmholtz

⁵ Mori

MR کوچکی نشان می دهند در فلزات مغناطیسی مانند Fe, MR بزرگتر است. همچنین در فرو مغناطیس های نیمه فلزی MR با B^2 (B = میدان مغناطیسی اعمال شده) تغییر می کند. در واقع هر چه ماده بر اثر اعمال میدان مغناطیسی اسپین های آن منظم تر شوند یعنی به علت جایگزیدگی بارها بی نظمی کاهش می یابد مقاومت الکتریکی آن کاهش یابد [۱۴]. MR انواع مختلفی چون CMR, TMR^۱, GMR^۲ دارد.

GMR، مقاومت مغناطیسی بزرگ

GMR در نمونه های چند لایه ای، Fe/Cr, Fe/Cr/Fe، و همچنین در سیستم های دانه ای غیر همگن^۳ (خوشه ها و آلیاژها) رشد داده شده به وسیله روشانی پرتو مولکولی، مشاهده شده است. وقتی جهت نسبی گشتاور مغناطیسی دانه ها پاد موازی است رسانایی الکتریکی مینیمم می شود ولی اگر با اعمال میدان مغناطیسی جهت آنها موازی شود رسانندگی الکتریکی افزایش می یابد و در نتیجه مقاومت مغناطیسی بزرگی حاصل می شود. به عبارت دیگر در چند لایه ای های مغناطیسی پراکندگی وابسته به اسپین در درون سطح مسئول پدیده GMR است یعنی اگر مغناطیدگی لایه ها هم جهت باشد پراکندگی اسپین اتفاق نمی افتد و در نتیجه مقاومت الکتریکی کاهش می یابد. گرون برگ و همکارانش در سال ۱۹۸۶، MR بزرگی در چند لایه ای های نازک که شامل دو لایه از Fe و یک لایه از Cr که بین آنها ساندویچ شده بود، مشاهده کردند [۱۴]. بایبیچ و همکارانش اکتی در مقاومت الکتریکی (تقریباً " ۵۰٪) در چند لایه ای ها در اثر اعمال میدان مغناطیسی خارجی مشاهده کردند و این پدیده را GMR نامیدند. GMR در سیستم های دانه ای و چند لایه ای اغلب همسانگرد است. تمام سیستم های GMR حداقل از دو نوع فلز مختلف که یکی از آنها مغناطیسی است ساخته می شوند پس هنگامی که مغناطیدگی لایه ها موازی باشد به علت پراکندگی کم مقاومت الکتریکی کمتر از لایه های با مغناطیدگی پاد موازی است. استفاده از این اثر در فناوری و صنایع ادوات

¹ Tunnel magnetoresistance

² Giant magnetoresistance

³ Inhomogeneous granular

⁴ Clusters

الکترونیکی سبب تولید قطعات وحسگر های جدید با حساسیت بالا شد و همچنین در دیسک های ذخیره سازی کامپیوتر کاربرد دارد [۱۴].

TMR، مقاومت مغناطیسی تونلی

همانند GMR در چند لایه ای ها و در سیستم های دانه ای مشاهده می شود. تونل زنی بین لایه های عایق یا نیمه رسانا را اثر TMR می گویند.

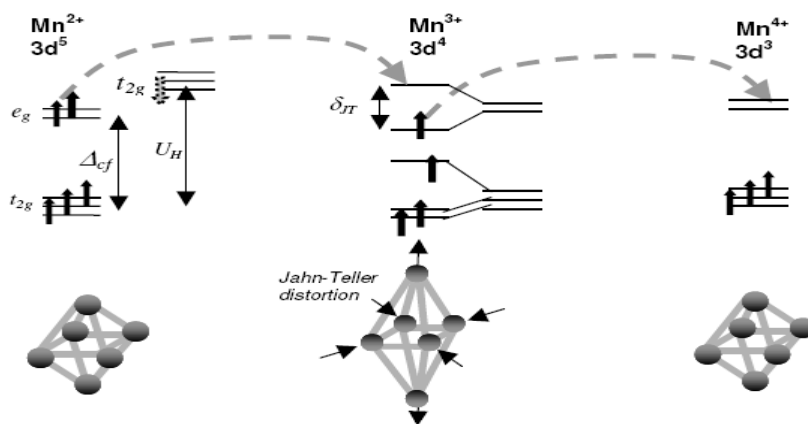
CMR، مقاومت مغناطیسی فوق العاده بزرگ

چهارا و همکارانش مقاومت مغناطیسی بزرگی در منگنایت های آلیایده (حجمی و نیز لایه های نازک) در یک میدان مغناطیسی چندین تسلا (۶T) مشاهده کردند [۱۴]. مقاومت مغناطیسی مشاهده شده در منگنایت ها خیلی بزرگتر از GMR است و از این رو لفظ Colossal برای توصیف این اثر استفاده می شود. تفاوت CMR با GMR این است که CMR در میدان های مغناطیسی بالاتری اتفاق می افتد و در دمای کوری بیشترین مقدار را دارا است. در حالی که GMR در دمای پایین تری رخ می دهد. مشاهده CMR در اکسید های منگنز پروسکایتی توجه زیادی را به این سیستم ها (با بستگی قوی الکترونی) جلب کرد. آلیایش عناصر دو ظرفیتی در منگنایت $NdMnO_3$ منجر به حالت فرومغناطیسی می شود و در این ناحیه مقاومت الکتریکی کاهشی چشمگیر در حضور میدان مغناطیسی خارجی نزدیک نقطه بحرانی نشان می دهد. این حالت فرومغناطیسی و مقاومت مغناطیسی خیلی بزرگ ابتدا توسط مدل تبادل دوگانه زنر توجیه شد.

۴-۱ ساختار الکترونی

ساختار الکترونی منگنایت ها پیچیده تر از آنچه که برای نمایش تک یون بیان می شود، می باشد. حالت های ظرفیتی $Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}$ از Mn در منگنایت ها یافت شده است که به ترتیب دارای تعداد الکترون های ۳، ۴، ۵ در تراز 3d می باشند. همه الکترون های 3d مطابق قاعده هوند، اسپین هایشان موازی می باشد. انرژی جفت شدگی هوند U_H برای Mn بزرگ (حدودا ۲eV) می باشد [۱۵].

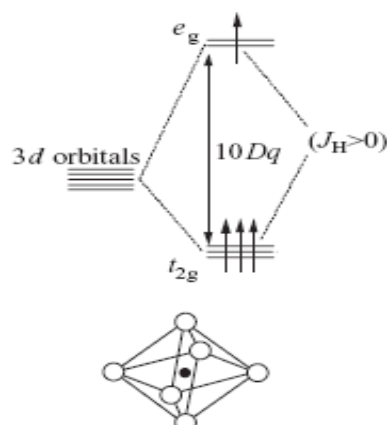
سه تراز پایین تر t_{2g} ، نتیجه ای از شکافتگی ناشی از میدان بلوری در محیط هشت وجهی اکسیژن می باشد که تشکیل یک گشتاور مغناطیسی به اندازه $3 \mu_B$ را می دهد. همچنین الکترون های t_{2g} با اسپین بالا در منگنیت ها جایگزیده شده اند. الکترون های باقی مانده (یکی در Mn^{+3} و دو تا در Mn^{+2}) تراز e_g را اشغال می کنند که بسته به مورد جایگزیده یا غیرجایگزیده می شوند. در شکل (۴-۱) یون $3d$ در ساختار منگنیت با حالت های ظرفیتی $Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}$ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: نمایش تک یون $3d$ در یون های $Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}$ در ساختار منگنیت [۴].

۵-۱ مکانیزم ها

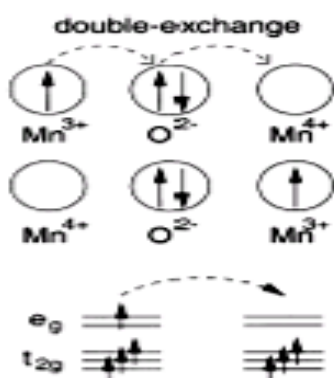
ابتدا ساختار یون $3d$ منزوی را مورد بررسی قرار می دهیم. برای الکترون های $3d$ با $l=2$ حالت 5 تبهگنی اوربیتالی وجود دارد. در یک بلور قسمتی از تبهگنی توسط میدان بلوری از بین می رود [۱]. 5 اوربیتال d توسط میدان بلوری مکعبی به 3 اوربیتال t_{2g} و 2 اوربیتال e_g شکافته می شود که در هشت وجهی MnO_6 شکافتگی بین پایین ترین تراز t_{2g} و بالاترین تراز e_g برابر $1/5$ eV است. در شکل (۵-۱) شکافتگی ترازهای $3d$ با تبهگنی پنج گانه به ترازهای پایین تر t_{2g} و بالاتر e_g ، در یک محیط با تقارن مکعبی نشان داده شده است.



شکل ۱-۵: شکافتگی ترازهای ۳d با تبهگنی پنج گانه به ترازهای پایین تر t_{2g} و بالاتر e_g [۱۶].

۱-۵-۱ مکانیزم تبادل دو گانه

اولین بار زنر در سال ۱۹۵۱ مدل تبادل دو گانه را برای توجیه فاز فرومغناطیسی در منگنیت ها ارائه کرد. در این مدل، زنر انتقال الکترون را دو مرحله ای فرض کرد. مرحله اول: انتقال الکترون از Mn^{+3} به اوربیتال 2p اکسیژن همسایه و دومین مرحله: انتقال الکترون از اوربیتال 2p اکسیژن به یون Mn^{+4} همسایه می باشد [۱۷]. یون های اکسیژن نقش پل ارتباطی بین یون های منگنز را بازی می-کنند و وجود یون های اکسیژن باعث به وجود آمدن نوعی تبادل غیر مستقیم شد که زنر آن را تبادل دو گانه نامید. این مکانیزم در شکل (۱-۶) نشان داده شده است.

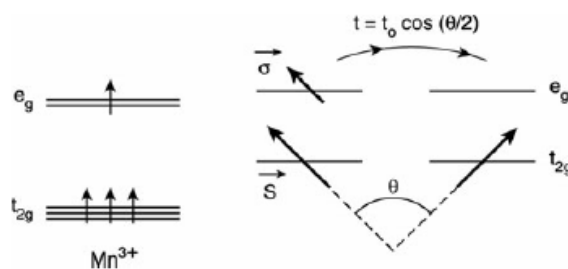


شکل ۱-۶: مکانیزم تبادل دو گانه (شامل دو اتم منگنز و یک اتم اکسیژن) [۱۶].

حالت های اولیه و نهایی این فرایند، تبهگن هستند و دو گشتاور مغناطیسی Mn به طور فرومغناطیسی با هم جفت می شوند. بر اساس مدل شبه کلاسیکی، انتقال الکترون بین یون های Mn با زاویه بین گشتاور های مغناطیسی θ برابر است با :

$$t = t_0 \cos(\theta/2)$$

که احتمال انتقال از مقدار ۱ برای $\theta=0$ به صفر برای $\theta=180^\circ$ تغییر می کند [۴]. این رابطه توسط اندرسون^۱ و هاسگاوا^۲ برای دامنه جهش الکترون ها در بین دو یون منگنز مجاور بدست آمده است که مقاومت مغناطیسی خیلی بزرگ که در فرومغناطیس های تبادل دو گانه قابل مشاهده است را توضیح دهد. در واقع این مدل فاز فرومغناطیسی و مکانیسم رسانش الکتریکی را توجیه می کند [۱۸]. در شکل (۷-۱) زاویه بین اسپین های واقع در تراز های یون های Mn^{+3}, Mn^{+4} نشان داده شده است.



شکل ۷-۱: نمایشی از مدل تبادل دو گانه، θ زاویه بین گشتاور های مغناطیسی [۵].

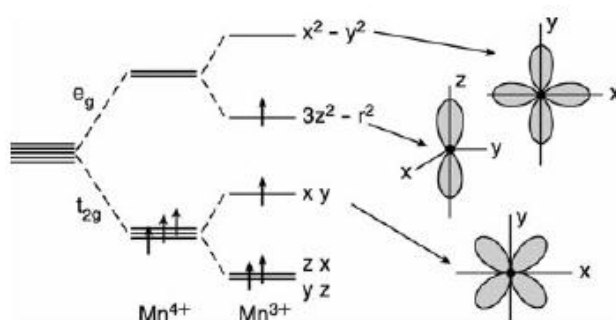
۱-۵-۲ مکانیزم یان - تلمر

نقش اثر یان - تلمر در منگنات ها ابتدا در سال ۱۹۹۵ آشکار شد. اثر یان - تلمر قوی یون Mn^{+3} مکانیزم میکروسکوپی دیگری در منگنات ها می باشد که منبعی از جفت شدگی الکترون-فونون است. تبهگنی تراز های e_g با تغییرات هشت وجهی اکسیژن اطراف یون های Mn، شکافته می شود. مقدار این شکافتگی $\Delta JT = 1-1.5 eV$ است و باعث کاهش انرژی الکترون برای اشغال اوربیتال e_g در Mn^{+3} می شود. این تغییر در شبکه مکعبی با کشیده شدن موقعیت اکسیژن در راستای محور z که با

¹ Anderson

² Hasegawa

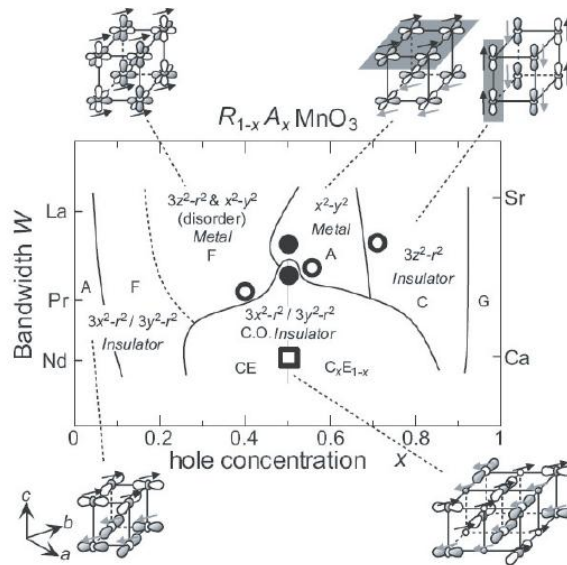
اوربیتال های $3z^2-r^2$ جفت می شود و یا با کشیدگی موقعیت های اکسیژن در راستای محور های x و y که با اوربیتال x^2-y^2 جفت می شود، ایجاد می گردد. در واقع از بین رفتن تبهگنی به علت برهم کنش اوربیتال - شبکه، اثر یان - تلمر نامیده می شود [۱۹]. در شکل (۸-۱) شکافتگی ترازها در اثر میدان بلوری و یان-تلمر و نمایشی از اوربیتال های e_g و t_{2g} نشان داده شده است.



شکل ۸-۱: شکافتگی ترازهای ۳d در اثر میدان بلوری و یان-تلمر [۲۰].

۱-۵-۳ نظم بار

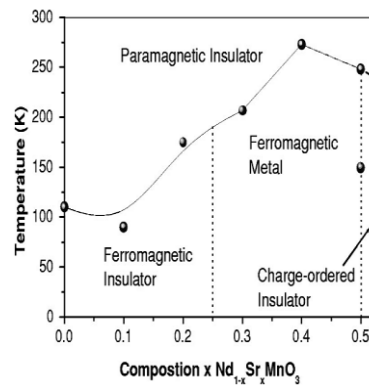
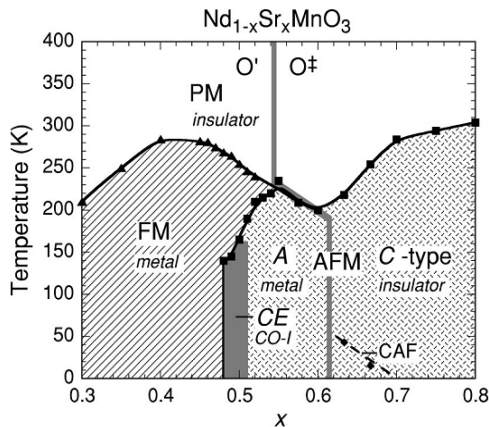
در منگنات ها به ازای بعضی از آلایش ها پدیده نظم بار مشاهده می شود که توسط والان و کوهلر کشف شد [۹]. در حالت نظم بار، حامل های بار الکتریکی در موقعیت های خاصی در شبکه بلور جایگزیده می شوند. در اثر اعمال میدان مغناطیسی با شدت کافی به تدریج نظم بار از بین می رود. هنگامی که حالت نظم بار در میدان مغناطیسی شروع به انحلال می نماید مقاومت ویژه جسم نیز تغییر می کند که این حالت می تواند ناشی از تحرک μ و یا چگالی حامل های آزاد n و یا هر دو باشد. حساسیت حالت نظم بار به یک میدان مغناطیسی اعمال شده بستگی به اندازه میانگین شعاع یونی کاتیون آلایش $\langle r_a \rangle$ (به عبارت دیگر زاویه Mn-O-Mn) دارد. در منگنات های با $\langle r_a \rangle$ کوچکتر، حتی تحت اعمال میدان مغناطیسی بالا حالت نظم بار از بین نمی رود. علاوه بر نظم بار، نظم اوربیتالی و اسپینی هم در منگنات ها مشاهده می شود که توسط مایزونو و همکارانش بررسی شد. شکل ۹-۱ نمودار پهنای نوار تک الکترونی را بر حسب غلظت حفره نشان می دهد که حالات مختلف نظم اوربیتال و اسپین در آن مشخص شده است [۹].



شکل ۹-۱: دیاگرام پهنای باند بر حسب غلظت حفره در حالت پایه $R_x A_{1-x} MnO_3$ [۹].

۶-۱ دیاگرام فاز

در شکل ۱۰-۱ دیاگرام فازی منگنایت $Nd_{1-x} Sr_x MnO_3$ برای $0 < x < 0.8$ نشان داده شده است که بر حسب غلظت حفره فاز های مختلفی وجود دارد. نزدیک $x \sim 0.5$ حالت پایه به عایق آنتی فرو مغناطیسی تغییر می کند و نظم بار مشاهده می شود. ساختار های آنتی فرو مغناطیسی مختلفی با تغییر مقدار آلایش x ایجاد می شود: نوع A، CE، C و G. در دماهای بالا یک فاز پارامغناطیس (PM) و تقریباً همیشه عایق پیدا می شود. در بین این فاز های اصلی (FMM, AFI-CO, PM) نواحی با مشخصه های پیچیده وجود دارد [۴].



شکل ۱-۱۰: نمایشی از دیاگرام فاز $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ [۲۲،۲۱].

۷-۱ نظریه مواد مغناطیسی

قبل از این که در فصل بعد به بررسی ساختار الکترونی و مغناطیسی ماده موضوع پایان نامه پرداخته شود، لازم است در اینجا بعضی از مفاهیم و اصطلاحات به کار رفته را توضیح دهیم. مواد دارای خواص مغناطیسی مختلفی می‌باشند، که براساس این خواص طبقه بندی می‌گردند. در این فصل ابتدا این مواد را مورد بررسی قرار می‌دهیم. سپس بر هم کنش‌های مختلفی را که بین یون-های مغناطیسی موجود در شبکه بلوری این مواد، به وقوع می‌پیوندد شرح می‌دهیم.

۱-۷-۱ مغناطش

جریان اتمی مدار کوچک بسته‌ای است به ابعاد اتمی، بنابراین می‌توان آن را به صورت یک دو قطبی مغناطیسی توصیف کرد. از طرفی میدان مغناطیسی که هر اتم در دور دست تولید می‌کند تنها با مشخص کردن گشتاور دو قطبی مغناطیسی آن، m ، تعیین می‌شود.

اگر گشتاور مغناطیسی متوسط هر اتم یا مولکول m و N تعداد اتم‌ها یا مولکول‌ها در واحد حجم باشد، مغناطش M یک ماده را می‌توان به صورت گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم تعریف کرد.

$$M = Nm \quad (۴-۱)$$

از آنجایی که مواد مغناطیسی بر اساس پذیرفتاری و تراوایی آنها طبقه بندی می‌شوند، در اینجا تعریفی از این دو پارامتر ارائه می‌شود:

تراوایی طبق رابطه‌ی زیر با القاء مغناطیسی و شدت میدان مغناطیسی تعریف می‌شود:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (5-1)$$

از طرفی پذیرفتاری χ بر اساس مغناطش M و شدت میدان H تعریف می‌شود:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6-1)$$

البته تعریف فوق برای میدان dc است. برای میدان ac پذیرفتاری را به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH} \quad (7-1)$$

که دارای دو مؤلفه‌ی حقیقی، χ' و موهومی، χ'' است.

منشاء خواص مغناطیسی مواد به حرکت مداری الکترون‌ها و حرکت اسپینی آن‌ها نسبت داده می‌شود، که جمع برداری آن‌ها گشتاور مغناطیسی کل را تشکیل می‌دهد.

۲-۷-۱ پارامغناطیس

اتمی که لایه‌های آن کاملاً پر نیست یک گشتاور مغناطیسی دارد که از سهم حرکت‌های مداری و اسپینی الکترون‌هایش ناشی می‌شود. معمولاً اتم‌ها یا مولکول‌هایی که دارای تعداد الکترون‌های فرد هستند، یک اسپین الکترونی غیر جفت شده و یک گشتاور مغناطیسی خالص دارند.

پارامغناطیس رفتار موادی را که گشتاورهای مغناطیسی آنها جایگزیده هستند اما برهم کنش بین آنها قوی نیست، توضیح می‌دهد. در این مواد جمع گشتاورهای ایجاد شده از حرکت مداری و اسپینی طوری است که به شکل یک ماده دارای یک مغناطش کوچک و مثبتی می‌باشند. پذیرفتاری این مواد از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$\chi = \frac{\mu^2 m \mu_0 \mu_v}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (8-1)$$

این معادله به معادله‌ی کوری معروف می‌باشد. این معادله بیان می‌کند که پذیرفتاری به صورت معکوس با دما برای پارامغناطیس‌ها تغییر می‌کند [۲۳].

۱-۷-۳ فرومغناطیس

فرومغناطیس‌ها مغناطش خود به خودی دارند. در مواد فرومغناطیس به دلیل برهم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی، کسر قابل توجهی از گشتاورهای مغناطیسی مولکولی در جهت ارجحی از بلور به دنبال هم قرار می‌گیرند. پدیده‌ی فرومغناطیسی فقط در دماهای پایین‌تر از دمای معینی ظاهر می‌گردد. این دما، دمای گذار فرومغناطیسی و یا به بیان ساده‌تر دمای کوری نامیده می‌شود. این دما به نوع ماده‌ی فرومغناطیسی بستگی دارد.

بالای دمای کوری، گشتاورهای مغناطیسی به طور کاتوره‌ای جهت‌گیری می‌شوند؛ در نتیجه مغناطش کل صفر می‌شود. در این ناحیه ماده پارامغناطیس می‌شود و پذیرفتاری آن با رابطه‌ی زیر بیان می‌گردد:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1-9)$$

که به قانون کوری وایس موسوم است. ثابت C ، ثابت کوری و T_c دمای کوری نامیده می‌شوند. این معادله نشان می‌دهد اگر دما کم و به T_c نزدیک شود، یک واگرایی در χ به وجود می‌آید و این نشان‌دهنده‌ی یک گذار به فاز فرومغناطیس است. در ناحیه‌ی دماهای $T < T_c$ ، مغناطش غیر صفر و با کاهش دما، مغناطش افزایش می‌یابد و در دمای $T \sim 0 \text{ K}$ به بیشینه می‌رسد، که حالت اشباع می‌باشد. بنابراین با کاهش دما دو قطبی‌های بیشتری در جهت مغناطش قرار می‌گیرند [۲۴].

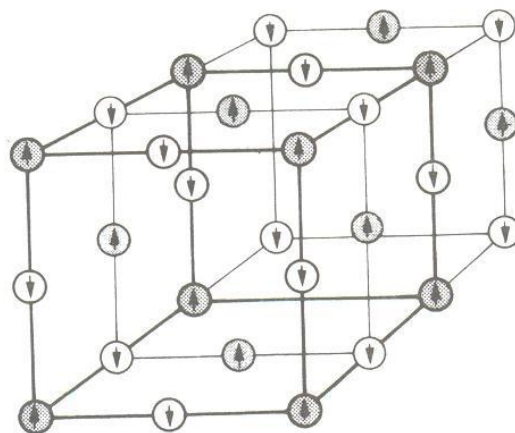
۱-۷-۴ پاد فرومغناطیس

پاد فرومغناطیس در بسیاری از ترکیباتی که شامل فلزات واسطه‌اند بروز می‌کند [۲۴]. انرژی تبدالی به فاصله‌ی یون‌های پارامغناطیسی بسیار حساس است و به نظر می‌رسد برای اینکه انرژی، هنگامی که اسپین‌های همسایه موازیند می‌نیمم باشد شرایط نسبتاً خاصی لازم است. در بیشتر موارد، انرژی تبدالی وقتی می‌نیمم می‌شود که اسپین‌های همسایه پاد موازی باشند. همخطی اسپین‌ها در آرایه‌ی پاد موازی نیز یک گذار حجمی است و در دمایی رخ می‌دهد که دمای نیل، T_N ، نامیده می‌شود. که

نظم پادفرومغناطیس نامیده می شود. می توان تصور کرد که گشتاورهای منظم شده در دو زیر شبکه‌ی مشابه در هم فرو رفته قرار دارند، به طوری که گشتاورها در هر یک از آنها با هم موازیند، ولی اسپین‌های یک زیر شبکه، با اسپین‌های زیر شبکه‌ی دیگر پاد موازی است.

چون در شروع خاصیت پاد فرومغناطیسی، مغناطیدگی خالصی وجود ندارد، گذار مانند فرومغناطیس‌ها قابل ملاحظه نیست. اما پراش نوترون به روشنی قوی شدن برخی قله‌ها و تشکیل برخی دیگر را در دمای T_N به خاطر نظم مغناطیسی نشان می‌دهد. اگر این دو زیر شبکه از نظر مغناطیسی مشابه یکدیگر باشند، گشتاور مغناطیسی کل صفر خواهد بود [۲۵].

در برخی از بلورها که ساختار پیچیده‌ای دارند، بزرگی گشتاورهای مغناطیسی دو زیر شبکه دقیقاً یکسان نیست. در نتیجه، وقتی همخطی پاد موازی خود به خودی رخ می‌دهد، ماده به جای داشتن گشتاور مغناطیسی صفر، یک مغناطیدگی خالص دائمی خواهد داشت. این پدیده خاصیت فری مغناطیس نامیده می‌شود. متداولترین ماده‌ای که این رفتار را از خود نشان می‌دهد مگنتیک، Fe_3O_4 است که ساختار اسپینل دارد. امروزه موادی که خاصیت فری مغناطیسی دارند، حتی اگر هیچ آهنی نداشته باشد، فریت نامیده می‌شوند [۲۴].



شکل ۱-۱: ساختار نوعی پاد فرومغناطیس [۲۴].

فریت‌ها از نظر تکنیکی بسیار مهم‌اند، زیرا همواره با مقاومت الکتریکی بسیار زیاد، تراوایی مغناطیسی بالایی دارند. این مواد هنگامی که مغناطیده می‌شوند رفتارشان خیلی شبیه به فرومغناطیس‌ها می‌شود. این مواد ساختار حوزه‌ای دارند و خواصشان را می‌توان با استفاده از نظریه‌ی امواج اسپینی بررسی کرد. رفتار مغناطیدگی اشباعی آنها به صورت تابعی از دما بسیار پیچیده است، زیرا، گشتاورهای مغناطیسی این دو زیر شبکه‌ی ناهم ارز معمولاً وابستگی دمایی یکسانی ندارند [۲۴]. خاصیت فری مغناطیسی هم مانند فرومغناطیس‌ها با افزایش دما در یک نقطه‌ی معین از بین می‌رود که نقطه‌ی گذار، دمای نیل، نام دارد.

بالای این نقطه، ماده پارامغناطیس است، و پذیرفتاری با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\chi = \frac{C}{T + T'_N} \quad (10-1)$$

T'_N و C ثابت‌هایی هستند که به ماده‌ی مورد نظر بستگی دارد.

۱-۷-۵ دیا مغناطیس

برخی مواد نمی‌توانند رفتار پارامغناطیس یا فرومغناطیس داشته باشند. در این نوع مواد، پوسته‌ی آخر اتم‌ها پر می‌باشد و بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص ندارند. وقتی به جسم یک میدان مغناطیسی اعمال می‌شود در داخل آن مغناطش مخالف با میدان القاء می‌شود که با قانون لنز توضیح داده می‌شود. بنابراین پذیرفتاری آنها منفی و البته بسیار کوچک است. پذیرفتاری دیا مغناطیس‌ها مستقل از دما می‌باشد [۲۶].

۱-۷-۶ برهم کنش یون‌های مغناطیسی

همان‌طور که گفته شد مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس می‌توانند حتی در غیاب میدان مغناطیسی هم گشتاور مغناطیسی غیر صفر داشته باشند. این رفتار کاملاً بر خلاف رفتار پارامغناطیس‌ها است. این مواد هنگامی گشتاور مغناطیسی غیر صفر دارند که دو قطبی‌های ذاتی آنها در اثر میدان خارجی سمت گیری پیدا کنند. اما مغناطش غیر صفر مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس از برهم کنش

یون‌های مغناطیسی حاصل می‌شود. این برهم کنش‌ها چندان قوی‌اند که می‌توانند در گشتاورهای مغناطیسی همخطی متقابل ایجاد کنند [۲۶].

در ادامه این برهم کنش‌ها را به طور مختصر توضیح می‌دهیم.

۱-۶-۷-۱ برهم کنش بین دو قطبی - دو قطبی

آشکارترین برهم کنش بین یون‌های مغناطیسی، تأثیر میدان مغناطیسی یک دو قطبی بر دو قطبی همسایه‌اش است. اما این برهم کنش، همان گونه که محاسبات ساده‌ی زیر نشان می‌دهند، جز در دماهای بسیار پائین، بسیار ضعیف است به طوری که می‌توان گفت که برهم کنش مغناطیسی بین دو قطبی‌ها کوچکتر از آن است که بتواند مسئول نظم مغناطیسی باشد. در فاصله‌ی d از یک دو قطبی با قدرت m_m ، شدت میدان H از مرتبه‌ی $(4\pi d^3/m_m)$ است و بزرگی انرژی مغناطیسی دو قطبی مشابهی در میدان H از مرتبه‌ی زیر است:

$$m_m B = \mu_0 m_m H = \mu_0 m_m^2 / (4\pi d^3) \quad (11-1)$$

اگر m_m مگنتون بور ($9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$) و d فاصله‌ی بین اتمی (0.3 nm) باشد، این انرژی حدوداً برابر $3 \times 10^{-25} \text{ J}$ است. معادل دمائی حدود 10^{-2} K است. در نتیجه، همخطی متقابل گشتاورها در اثر برهم کنش مستقیم مغناطیسی فقط می‌تواند در دماهای خیلی پائین صورت گیرد [۲۶].

۱-۶-۷-۲ برهم کنش تبادلی

بررسی‌ها نشان داده است که برهم کنش دو قطبی-دو قطبی نمی‌تواند فرومغناطیس را توجیه کند و باید به دنبال برهم کنش دیگری بود که خیلی قویتر باشد. رهیافت صحیح مساله اولین بار توسط هایزنبرگ انجام شد. لازمه‌ی اصل طرد پائولی نیرویی است وابسته به اسپین، زیرا اصل طرد اسپین را شامل می‌شود. این نیرو یک نیروی تبادلی قوی است؛ زیرا از همان مرتبه‌ی بزرگی نیروی کولنی است. برای مثال مولکول هیدروژن را در نظر بگیرید. در این مولکول، دو الکترون وجود دارد که در میدان کولنی در هسته حرکت می‌کنند. دو احتمال برای ترتیب قرارگرفتن اسپین‌های این الکترون‌ها وجود

دارد: اسپین‌ها موازی و یا پادموازی‌اند. اگر اسپین‌ها موازی باشند اصل طرد اقتضا می‌کند که الکترون‌ها از هم دور باشند، اگر اسپین‌ها پادموازی باشند، الکترون‌ها ممکن است به هم نزدیک شوند و توابع موج آنها به نحو قابل ملاحظه‌ای همپوشانی پیدا کنند. این دو آرایش اسپینی، انرژی‌های مختلفی دارند؛ وقتی الکترون‌ها به هم نزدیکند، به واسطه‌ی نیروی دافعه‌ی بزرگ کولنی بین آنها، انرژی افزایش می‌یابد. این مورد به تنهایی حالت اسپین‌های موازی را مرجح می‌کند، ولی موارد دیگری هستند که مورد قبلی را جبران و حالت اسپین‌های پادموازی را مرجح می‌کنند. این که کدام حالت واقعاً وجود دارد بستگی به این دارد که کدامیک از موارد فوق غالب است. در مولکول هیدروژن، حالت پایه متناظر با آرایش پاد موازی، یعنی حالت غیر مغناطیسی است. ولی در مواد فرومغناطیس حالت عکس غالب است و آرایش موازی انرژی کمتری دارد.

انرژی برهم کنش تبدالی بین دو اسپین را می‌توان به شکل $V_{ex} = -J S_1 \cdot S_2$ که S_1 و S_2 ، اسپین‌ها هستند و J ثابت تبادلی نام دارد، نوشت. انرژی V_{ex} انرژی تبدالی نامیده می‌شود. برای اینکه برهم کنش فوق به فرومغناطیس منجر شود، ثابت J باید مثبت باشد، زیرا انرژی حالت اسپین‌های موازی ($S_1=S_2$) مساوی $(-J S^2)$ است، در حالی که در حالت اسپین‌های پادموازی ($S_1=-S_2$) مقدار انرژی $(J S^2)$ است، در نتیجه فقط در صورتی که J مثبت باشد، $(-J S^2)$ کوچکتر از $(J S^2)$ است.

نکته این است که اصل طرد به یک نیروی وابسته به اسپین بین گشتاورهای مغناطیسی منجر می‌شود، که شدت این نیرو اساساً توسط برهم کنش کولنی بیان می‌شود که خیلی قویتر از برهم کنش دوقطبی-دوقطبی است. این برهم کنش، برهم کنش تبدالی مستقیم است [۲۴].

۱-۷-۶-۳ برهم کنش تبدالی غیر مستقیم

برهم کنش تبدالی مستقیم قادر به توضیح نظم مغناطیسی موجود در فلزات خاکی نادر نیست. در فلزات خاکی نادر و آلیاژها، گشتاورهای مغناطیسی با حالت‌های $4f$ که خیلی جایگزیده هستند و به طور جزئی اشغال شده‌اند، تعیین می‌شوند. حالت‌های ظرفیت عبارتند از $5d^1 6s^2$. بسیاری از فلزات

خاکی نادر و آلیاژها، در دماهای بالاتر از چند صد کلوین دارای نظم مغناطیسی (فرومغناطیسی، پادفرومغناطیسی) هستند. سؤالی که پیش می‌آید این است که چگونه گشتاورهای مغناطیسی بر روی یک فلز خاکی نادر با فلز دیگر جفت می‌شود؟

مدل هایزنبرگ که برای سیستم‌های با توابع موج جایگزیده تعریف شد، نیاز به پرش الکترون دارد. احتمال پرش الکترون از حالت $4f$ به حالت دیگر در جایگاه کناری خیلی پایین است و بنابراین تبادل هایزنبرگ در این جا به کار نمی‌آید. در این حالت (یعنی در مورد فلزات خاکی نادر) الکترون‌های رسانشی نقش واسطه را دارند. یعنی در هر جایگاه، الکترون‌های رسانشی اطراف خود را قطبیده می‌کنند و جهت آنها را در جهت خود قرار می‌دهند. (توابع موج الکترون‌های آزاد لایه‌ی ظرفیت $6s$ دارای دامنه‌ی موج قابل توجهی در 2 های کوچک هستند). این الکترون‌های رسانشی قطبیده شده، به دلیل اینکه توابع موج آنها گسترده‌ترند، ارتباط اسپینی را با جایگاه‌های دیگر برقرار می‌کنند. این شکل از تبادل غیر مستقیم معمولاً به مدل RKKY معروف است [۲۳].

۱-۶-۴ برهم کنش ابر تبادلی

در ساختمان بلوری مغناطیس‌های سرامیکی نظیر فریت‌ها، آنیون‌های غیر مغناطیسی نظیر اکسیژن در آرایشی خاص، پیکربندی اصلی ساختار را تشکیل داده و کاتیون‌های مغناطیسی نظیر آهن فضاهای خالی بین آنیون‌ها را اشغال می‌کنند. در این حالت برهم کنش بین آن دسته از کاتیون‌های مغناطیسی که اربیتال الکترونی آنها با یکدیگر همپوشانی ندارند از طریق الکترون‌های موجود در آنیون‌های غیر مغناطیسی که واسطه قرار گرفته‌اند صورت می‌گیرد. این نوع برهم کنش به برهم کنش ابر تبادلی معروف است و تعیین کننده نظم مغناطیسی این نوع ساختارهاست. در یک ساختار مغناطیسی زمانی که یک کاتیون فلزی در شبکه فرعی a و کاتیون دیگری در شبکه فرعی b و یون اکسیژن بین آنها قرار می‌گیرد، همپوشانی اربیتال‌های توابع موج $2p$ اکسیژن و $3d$ کاتیون‌های فلزی فقط با اسپین‌های یکسان امکان پذیر است. زیرا در حالت پایدار یون اکسیژن دارای دو بار منفی بوده

و نسبت دادن یک یا سه بار منفی به آن صحیح نیست. این نوع از همپوشانی در برهم کنش ابرتبادلی سبب می‌شود که نظم مغناطیسی موجود در شبکه های فرعی a و b پاد موازی شده و سبب شکل-گیری نظم‌های پادفرومغناطیس و فری مغناطیس در اکسیدهای مغناطیسی شود [۲۷].

فصل دوم

نظریه تابعی چگالی و روش های حل معادلات

کوہن - شم

اکثر دستگاه‌های واقعی در جهان فیزیکی، دستگاه‌های بس ذره ای هستند. یک دستگاه بس ذره ای شامل مجموعه ای از یون‌ها و الکترون‌های در حال برهم کنش است که مطالعه آن از موضوعات مورد علاقه فیزیکدانان می‌باشد. برای این کار نظریات زیادی مطرح شده و هر کدام نتایجی به بار آورده است. یک دستگاه بس ذره ای را می‌توان به دو روش کلاسیکی و کوانتومی بررسی نمود. اما معمولاً با استفاده از روش کلاسیکی کلیه خواص یک سیستم فیزیکی را نمی‌توان مورد مطالعه قرار داد. بعضی از خواص میکروسکوپی یک دستگاه بس ذره ای مانند دما را می‌توان با استفاده از روش‌های کلاسیکی مورد بررسی قرار داد. برای مطالعه دقیق یک دستگاه بس ذره ای باید خواص کوانتومی آن را در نظر گرفت و از روش‌های مکانیک کوانتومی برای این دستگاه استفاده نمود. بررسی کوانتومی یک دستگاه بس ذره ای به دلیل در نظر گرفتن آثار کوانتومی به مراتب پیچیده تر از بررسی کلاسیکی آن است، زیرا بررسی کوانتومی یک سیستم فیزیکی مستلزم حل معادله شرودینگر و تعیین توابع موج و ویژه مقادیر انرژی آن می‌باشد. حل دقیق این معادله برای دستگاه‌های واقعی عملاً غیرممکن است. تنها راه موجود برای این منظور استفاده از روش‌های تقریبی است که برای دستگاه‌های بس ذره ای در فیزیک ماده چگال ارایه شده اند.

۲-۱ روش‌های کوانتومی حل یک دستگاه بس ذره ای

همه اطلاعات یک دستگاه پیچیده شامل N ذره در حال برهمکنش در معادله زیر گنجانده شده است:

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (1-2)$$

که به معادله مستقل از زمان شرودینگر مشهور می‌باشد و در آن برهمکنش‌ها در عملگر هامیلتونی H لحاظ شده اند که روی تابع موج بس ذره ای Ψ عمل می‌کند. E در این معادله معرف انرژی کل دستگاه می‌باشد. چون اکثر خواص فیزیکی یک دستگاه به نحوی با انرژی کل و یا تغییر آن در ارتباط می‌باشند بنابراین اگر بتوان انرژی یک دستگاه را با استفاده از حل معادله شرودینگر به دست آورد

تقریباً می توان همه خواص فیزیکی دستگاه را از آن استخراج نمود. در روش های تقریبی معادله شرودینگر بس ذره ای را به تعدادی معادله تک ذره تبدیل می کنند و سپس با استفاده از روش های خودسازگار این معادلات تک ذره را حل می کنند.

معادله شرودینگر یک سیستم بس ذره ای را به دو روش می توان به معادلات تک ذره تبدیل کرد. در روش اول تابع موج $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ به عنوان متغیر اصلی و در روش دوم چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می شوند. مزیت روش دوم نسبت به روش اول این است که تعداد متغیرها در این روش نسبت به روش اول کمتر می باشد. در روش اول N^3 ولی در روش دوم 3 متغیر مکانی وجود دارد. مزیت دیگر روش دوم این است که چگالی یک کمیت قابل اندازه گیری در آزمایشگاه می باشد. بنابراین در روش هایی که در آنها چگالی متغیر اصلی می باشد حجم محاسبات به طور قابل توجهی کمتر خواهد بود.

هامیلتونی غیرنسبیتی یک دستگاه بس ذره ای که در معادله ۲-۱ معرفی شد را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha=1}^M \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) - \sum_{i,\alpha} \left(\frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \left(\frac{z_\beta z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right) \quad (2-2)$$

در رابطه فوق جمله های اول تا پنجم به ترتیب هامیلتونی انرژی جنبشی الکترونی، انرژی جنبشی هسته، انرژی پتانسیل برهمکنش الکترون- هسته، انرژی برهمکنش الکترون- الکترون و انرژی پتانسیل هسته- هسته می باشند. در این رابطه \vec{r}_i ، مکان الکترون α ام، \vec{R}_α و M_α به ترتیب مکان و جرم یون α ام را نشان می دهند.

۲-۲ تقریب بی دررو یا بورن - اپنهایمر^۱

اولین راه حلی که برای حل دستگاه های بس ذره ای به ذهن می رسد این است که معادله مربوط به الکترون ها و یون ها را از هم جدا کرده و آنها را به صورت جداگانه مورد بررسی قرار دهیم. ولی به

¹ Born-Openheimer

علت جفت شدگی برهمکنش الکترون ها و یون ها تجزیه معادله ی شرودینگر (۲-۱) با استفاده از هامیلتونی (۲-۲) به دو معادله ی شرودینگر بس الکترونی و بس یونی به سادگی امکانپذیر نمی باشد. برای حل چنین دستگاهی ناچاریم از تقریب استفاده کنیم. چون جرم هسته بسیار بیشتر از الکترون است میتوانیم از تقریب شبکه استاتیک که به تقریب بورن-اپنهایمر معروف است استفاده کنیم. در این تقریب جداسازی معادله شرودینگر الکترون و یون بر مبنای دو فرض زیر انجام می شود [۲۸]:

الف- در هنگام بررسی الکترون ها میتوان هسته ها را در مکان های تعادلی خود ساکن در نظر گرفت. این تقریب با توجه به سنگینی هسته ها مناسب به نظر می رسد.

ب- از آنجا که سرعت حرکت الکترون ها بسیار بیشتر از یون هاست و می توانند سریعاً خود را به حالت پایه برسانند بنابراین در هنگام بررسی حرکت یون ها، الکترون ها در حالت پایه در نظر گرفته می شوند.

با به کارگیری این تقریب می توان تابع موج دستگاه را به شکل زیر نوشت:

(۳-۲)

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \phi^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi^l(\vec{R}_\alpha) = \phi^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) \phi^l(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$$

که در آن $\phi^l(\vec{R}_\alpha)$ تابع موج یونی، \vec{R}_α مکان یون ها (به عنوان متغیر دینامیکی) و $\phi^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ تابع موج الکترونی می باشند. \vec{R}_α به عنوان پارامتر و \vec{r}_i به عنوان متغیر مکانی هستند. با جایگزینی رابطه (۳-۲) در معادله شرودینگر بس ذره ای خواهیم داشت:

$$H \phi^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi^l(\vec{R}_\alpha) = E_{tot} \phi^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \phi^l(\vec{R}_\alpha) \quad (۴-۲)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-l} \right) \phi^{el} \phi^l + \left(\sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \widehat{V}_{l-l} \right) \phi^{el} \phi^l = E_{tot} \phi^{el} \phi^l \quad (۵-۲)$$

چون در تابع موج مربوط به یون ها مکان الکترون ها وجود ندارد خواهیم داشت:

$$\phi^l \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-l} \right) \phi^{el} + \left(\sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \widehat{V}_{l-l} \right) \phi^{el} \phi^l = E_{tot} \phi^{el} \phi^l \quad (۶-۲)$$

در این روند ابتدا معادله شرودینگر مربوط به الکترون ها حل شده و ویژه مقدار انرژی آنها که وابسته به مکان یون هاست استخراج می شود. سپس این انرژی به هامیلتونی هسته ها افزوده می شود. به دلیل سنگینی هسته ها می توان از حل پیچیده کوانتمی آن ها صرف نظر کرد و محاسبات را به روش کلاسیکی انجام داد.

۳-۲ تقریب هارتری^۱

گفتیم که در دستگاه های بس ذره ای برای حل معادله شرودینگر فقط قسمت مربوط به الکترون ها را به صورت کوانتمی حل می کنیم و قسمت مربوط به هسته ها را به دلیل جرم زیاد و سرعت کم آن ها در مقایسه با الکترون ها می توان به صورت کلاسیکی حل کرد و سپس نتیجه را به جواب مربوط به حل الکترون ها اضافه کرد. یکی از روش هایی که به حل دستگاه های بس الکترونی می پردازد و متغیر اصلی در آن تابع موج می باشد، روش هارتری است. معادله شرودینگر برای یک دستگاه بس الکترونی به صورت زیر است:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-I}\right) \psi = E \psi \quad (۷-۲)$$

باید بتوان این معادله شرودینگر را به تعدادی معادله شرودینگر تک الکترونی تبدیل کرد و سپس این معادلات تک الکترونی را حل نمود، ولی به دلیل جفت شدن حرکت الکترون ها که از طریق جمله دوم در هامیلتونی نشان داده شده است نمی توان این معادله را به N معادله مستقل تبدیل کرد. بنابراین برای حل این معادله و تبدیل آن به معادلات تک ذره باید از روش های تقریبی استفاده کرد. یکی از این روش ها، روش هارتری [۲۹] است. در تقریب هارتری تابع موج N الکترونی را صورت حاصل ضرب توابع موج تک الکترونی در نظر می گیرند، سپس برای یافتن خواص حالت پایه دستگاه، انرژی را نسبت به توابع موج تک ذره وردش داده و با اعمال قید بهنجارش بر روی این دسته از توابع موج، دسته معادلات

¹ Hartree

تک ذره را به دست می آورند. تابع موجی که هارتری در سال ۱۹۲۸ [۲۹] برای کل دستگاه در نظر گرفت به صورت زیر بود:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N) \quad (۸-۲)$$

که در آن $\phi_i(\vec{r}_i)$ ها توابع موج مربوط به یک دستگاه تک الکترونی هستند. هارتری فرض کرد که الکترون ها ذراتی مستقل از یکدیگرند و تحت پتانسیل کولمبی ناشی از سایر الکترون ها حرکت می-کنند. روش هارتری معایبی نیز دارد. یکی از این معایب پادمتقارن نبودن توابع موج است، که سبب می شود برای دستگاه های فرمیونی مناسب نباشد.

۲-۴ نظریه هارتری - فوک^۱

تابع موج دستگاه بس الکترونی با توجه به فرمیون بودن الکترون ها باید پادمتقارن باشد. ولی همانگونه که گفته شد تقریب هارتری اصل پادتقارن بودن تابع موج فرمیون ها را ارضا نمی کند. برای حل این مشکل هارتری و فوک تابع موج را به صورت دترمینان اسلیتر در نظر گرفتند. با این انتخاب تابع موج دستگاه نسبت به تعویض ذرات پادمتقارن است [۳۰].

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (۹-۲)$$

که در اینجا $\phi_i(\vec{x}_i)$ ها ویژه توابع تک ذره و x_i ها شامل مختصات فضایی r و s هستند. در این نظریه فرض شده است که می توانیم برهمکنش اسپینی را از قسمت فضایی جدا کنیم. بنابراین تابع موج تک ذره را می توان به شکل زیر نوشت:

$$\phi_i(\vec{x}_j) = \phi_i(\vec{r}_j)\chi_i(s_j) \quad (۱۰-۲)$$

^۱ Hartree-Fock

در این روش برای به دست آوردن معادلات تک ذره از طریق وردش، علاوه بر قید بهنجارش که در تقریب هارتری به کار می رود قید متعامد بودن توابع موج تک ذره نیز استفاده می شود. در واقع این تقریب شکل بهبود یافته تقریب هارتری است. نتیجه به کار بردن و استفاده از روش هارتری - فوک در نظر گرفتن انرژی تبدلی^۱ در انرژی کل است. با این وجود هنوز با انرژی کل اختلافاتی وجود دارد و علاوه بر انرژی تبدلی باید انرژی دیگری در نظر گرفت که انرژی همبستگی^۲ نامیده می شود که اختلاف بین انرژی کل و انرژی هارتری - فوک می باشد.

۲-۵ نظریه توماس - فرمی^۳

این نظریه، در واقع مقدمه ای بر نظریه تابعی چگالی^۴ (DFT) است. توماس در سال ۱۹۲۷ و فرمی در سال ۱۹۲۸ در بررسی کوانتومی دستگاه های بس الکترونی، چگالی الکترونی را به جای تابع موج دستگاه بس الکترونی به عنوان متغیر اساسی مساله به کار بردند. آن ها در این روش از روابط مربوط به گاز الکترونی همگن استفاده کردند و به طور موضعی برای ابرالکترونی غیرهمگن که در اتمها، ملکول ها و جامدات وجود دارد به کار بردند. آن ها اثر برهمکنش تبدلی و همبستگی را در محاسبات خود وارد نکردند. در نظریه توماس - فرمی برای اولین بار انرژی کل دستگاه به صورت تابعی از چگالی دستگاه در نظر گرفته شد. در این نظریه انرژی کل دستگاه بس الکترونی به صورت زیر بیان می شود:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-I}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (11-2)$$

که در آن جمله های سمت راست به ترتیب انرژی الکترون ها، انرژی پتانسیل برهمکنش بین الکترون ها با یون ها و انرژی حاصل از برهمکنش الکترون ها با یکدیگر است. رابطه ی (۱۱-۲) را می توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (12-2)$$

¹ Exchange Energy

² Correlation Energy

³ Thomas-Fermi

⁴ Density Functional Theory

برای به بدست آوردن انرژی و چگالی حالت پایه دستگاه از این معادله باقید ثابت بودن ذرات نسبت به چگالی وردش می گیریم و این دو پارامتر مهم را به دست آورده و کل دستگاه را مورد مطالعه و بررسی قرار می دهیم.

۲-۶ توماس - فرمی - دیراک^۱

توماس و فرمی اثر برهمکنشی تبادلی و همبستگی را در محاسبات خود وارد نکرده بودند. این اثر توسط دیراک به محاسبات توماس و فرمی اضافه شد. در مدل توماس - فرمی فقط قسمت های کلاسیکی $T[\rho]$, $V_{e-e}[\rho]$ در نظر گرفته می شود و $T[\rho]$ از دستگاه غیربرهمکنشی به دست می آید. اما در سال ۱۹۳۰ دیراک جمله کوانتمی $V_{e-e}[\rho]$ را نیز وارد مسئله نمود. این جمله همان انرژی تبادلی نام دارد. علاوه بر این او دستگاه را نیز یک دستگاه گاز الکترونی یکنواخت در نظر گرفت. انرژی کل دستگاه در نظریه توماس - فرمی - دیراک به صورت زیر است:

$$E_{TFD}[\rho(\vec{r})] = E_{TF}[\rho(\vec{r})] + E_{ex}[\rho(\vec{r})] \quad (۱۳-۲)$$

با وردش این تابع نسبت به چگالی ابر الکترونی، می توان کمینه انرژی و چگالی الکترونی حالت پایه را به دست آورد. در سال ۱۹۳۵ ویت سکر و همکارش با انجام تصحیحی روی انرژی جنبشی این نظریه را تکمیل کردند.

۲-۷ نظریه تابعی چگالی

استفاده از نظریه تابعی چگالی [۳۱] یک راه مناسب برای حل معادله شرودینگر می باشد. در این نظریه تابعی چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می شود. در این نظریه همانند روش های قبلی معادله بس ذره ای به تعدادی معادله تک ذره تبدیل می شود. یک اختلاف اساسی که بین نظریه تابعی چگالی و روش های قبلی مبتنی بر توابع موج وجود دارد این است که در نظریات قبلی معادلات بس الکترونی به صورت تقریبی به معادلات تک ذره تبدیل شده و بعد معادلات تک ذره به صورت دقیق

^۱Thomas-Fermi-Dirac

حل می شوند، اما در این نظریه معادلات تک ذره به صورت دقیق از معادلات بس ذره ای به دست می- آیند و بعد این معادلات تک ذره با استفاده از روش های تقریبی حل می شوند. این نظریه ناشی از رهیافت کوهن و شم در سال ۱۹۶۵ است [۳۲]. در این رهیافت مسأله بس ذره ای برهمکنشی اولیه به یک مسئله غیربرهمکنشی در یک دستگاه مجازی تبدیل می شود. کوهن و شم در واقع یک ابزار ریاضی در اختیار ما قرار می دهند تا با حل دقیق یک مساله غیربرهمکنشی، به چگالی حالت های برهمکنشی برسیم. در این نظریه با استفاده از قضایای هوهنبرگ و کوهن^۱ [۳۱] اگر چگالی حالت پایه را داشته باشیم می توانیم تمام خواص حالت پایه دستگاه را به دست آوریم [۳۳].

۲-۷-۱ قضایای هوهنبرگ-کوهن

هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ نشان دادند که همه خواص حالت پایه دستگاه برهمکنشی را می توان به عنوان تابعی از چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه بررسی نمود. نظریه تابعی چگالی با وجود قضیه های هوهنبرگ-کوهن، به یک راه حل دقیق برای دستگاه های بس ذره ای تبدیل می شود. این قضیه ها برای هر دستگاه متشکل از ذرات برهمکنش کننده در پتانسیل خارجی $V_{ext}(\mathbf{r})$ به کار می رود. قضیه اول هوهنبرگ-کوهن: در یک دستگاه بس الکترونی بین چگالی حالت پایه ناتبهگن و پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ رابطه یک به یک برقرار است. این تناظر یک به یک بین چگالی حالت پایه و پتانسیل خارجی را به گونه زیر می توان نوشت:

$$V_{ext} = V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad \rho(\vec{r}) \Leftrightarrow V_{ext}(\vec{r}) \quad (۱۴-۲)$$

قبل از ارایه قضیه دوم، تابعی جهان شمول هوهنبرگ-کوهن را تعریف می کنیم. با داشتن تابع موج حالت پایه می توان انرژی حالت پایه را به صورت زیر به دست آورد:

$$E_{gs} = \langle \psi_{gs} | \hat{H} | \psi_{gs} \rangle = \langle \psi_{gs} | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi_{gs} \rangle + \langle \psi_{gs} | \hat{V}_{ext} | \psi_{gs} \rangle \quad (۱۵-۲)$$

^۱Hohenberg-Kohn theorems

طبق قضیه اول و با توجه به این که جمله اول سمت راست رابطه فوق مستقل از شکل پتانسیل خارجی است و همچنین شکل عملگرهای \hat{T} و \hat{V}_{e-e} برای همه دستگاه های N الکترونی یکسان است، هوهنبرگ و کوهن این تابعی را به صورت زیر نام گذاری کردند:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_{gs} | \hat{T} + V_{e-e} | \psi_{gs} \rangle \quad (۱۶-۲)$$

پس با داشتن چگالی الکترونی حالت پایه، شکل تابعی F_{HK} و پتانسیل خارجی داریم:

$$E_{gs} = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (۱۷-۲)$$

قضیه دوم هوهنبرگ - کوهن: تابعی انرژی $E_{el}[\rho(r)]$ یک دستگاه بس الکترونی به ازای یک چگالی خالص $\rho(\vec{r}) = n(\vec{r})$ کمینه می شود، اگر در آن چگالی بار حالت پایه باشد. یعنی اگر به ازای چگالی های مختلف انرژی را محاسبه کنیم زمانی که چگالی مقدار پایه خود را بیابد انرژی نیز کمینه می شود و این انرژی همان انرژی واقعی حالت پایه ی دستگاه بس الکترونی است. به بیان دیگر اگر برای دستگاه N الکترونی چگالی آزمایشی $\rho'(\vec{r})$ را انتخاب کنیم و $\rho(\vec{r})$ نیز چگالی الکترونی حالت پایه باشد، داریم.

$$E[\rho(\vec{r})] \leq E[\rho'(\vec{r})] \quad (۱۸-۲)$$

حالت تساوی وقتی برقرار می شود که چگالی آزمایشی با چگالی واقعی حالت پایه برابر باشد [۳۴].

۲-۷-۲ معادلات تک الکترونی کوهن-شم

رهیافت کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ انقلاب بزرگی در زمینه حل معادله های دستگاه های بس ذره ای به وجود آورد. به جرات می توان گفت که تفکر هوشمندانه این دو دانشمند نظریه تابعی چگالی را به یک ابزار کاربردی برای حل مسایل بس ذره ای تبدیل کرد. در رهیافت ریاضی کوهن-شم در کنار یک دستگاه واقعی بس ذره ای برهمکنشی، یک دستگاه مجازی از ذرات غیربرهمکنشی را در نظر می گیریم و به جای حل مستقیم دستگاه برهمکنشی یک دستگاه غیربرهمکنشی که چگالی برابر با چگالی دستگاه برهمکنشی دارد را حل می کنیم. همانگونه که قبلا اشاره شد تابعی انرژی دستگاه بس الکترونی تحت پتانسیل خارجی در قسمت های قبل به صورت زیر معرفی می شود:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (19-2)$$

این رابطه شامل جملات کلاسیک و کوانتومی است. در این رهیافت پتانسیل خارجی دستگاه مجازی به گونه ای انتخاب می شود که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه دستگاه واقعی و برهمکنشی برابر باشد. چگالی دستگاه مجازی غیر برهمکنشی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (20-2)$$

که ϕ_i ها توابع موج در دستگاه غیرهمکنشی هستند.

برای پیدا کردن پتانسیل دستگاه مجازی، $V_s(r)$ ، از حل معادله شرودینگر این دستگاه غیربرهمکنشی به صورت زیر شروع می کنیم:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right)\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (21-2)$$

تابعی انرژی را از رابطه ی (19-2) در معادله بالا قرار می دهیم. در معادله انرژی (19-2)، جمله شامل تمامی برهمکنش های کلاسیکی و کوانتومی بین الکترون ها می باشد. قسمت کلاسیکی برهمکنش الکترون - الکترون را با $J[\rho(r)]$ نشان می دهیم و آن را از انرژی پتانسیل کل این برهمکنش کم می کنیم و تابع انرژی را به صورت زیر بازنویسی می کنیم:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} \quad (22-2)$$

انرژی جنبشی دستگاه مجازی را با T_s نشان می دهیم. با اضافه و کم کردن جمله مربوط به انرژی جنبشی معادله انرژی را به صورت زیر بازنویسی می کنیم:

$$(23-2)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + T_s[\rho(\vec{r})] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r}$$

$$(24-2)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + [(V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) + (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})])]$$

جمله داخل کروشه در رابطه فوق تابعی انرژی تبدیلی همبستگی (E_{xc}) نامیده می شود:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] + (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})])] \quad (25-2)$$

به این ترتیب انرژی کوهن-شم به صورت زیر نوشته می شود:

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (26-2)$$

برهمکنش الکتروستاتیک الکترون ها در جمله ی قبل به این صورت می باشد:

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (27-2)$$

برای رسیدن به انرژی حالت پایه دستگاه کافی است که تابعی انرژی تعریف شده در رابطه (26-2) را

کمینه کنیم. اما با سه مشکل اساسی روبه رو هستیم:

ابتدا باید چگالی حالت پایه $\rho_0(\vec{r})$ را پیدا کنیم. پس از تعیین ρ_0 بایستی $T_s[\rho_0]$ محاسبه شود، ولی

با اینکه T_s تابع یکتایی از ρ_0 است، شکل صریح آن مشخص نیست. همچنین شکل تابعی $E_{xc}[\rho]$ را

نمی دانیم. برای رفع مشکل اول و دوم کوهن و شم دستگاه غیربرهمکنشی را ارایه کردند و برای رفع

مشکل سوم از تقریب استفاده کردند.

گفتیم که برای رسیدن به انرژی حالت پایه دستگاه کافی است که رابطه (26-2) را کمینه کنیم. پس

با قید ثابت بودن تعداد ذرات انرژی را بر حسب چگالی وردش می دهیم:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} (E[\rho(\vec{r})] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N]) = 0 \quad (28-2)$$

رابطه (26-2) را با قرار دادن $T_s[\rho]$ ، $J[\rho]$ به صورت زیر می توان نوشت:

$$(29-2)$$

$$E_K[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

ε_i ها انرژی تک الکترون در دستگاه فرضی می باشند. با استفاده از معادلات (28-2) و (29-2) داریم:

$$\mu = -V_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial\rho} \quad (30-2)$$

با قید ثابت بودن μ و صرف نظر کردن از آن داریم:

$$V_s(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] \quad (31-2)$$

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (32-2)$$

معادله (31-2) پتانسیل معروف کوهن-شم است که با قرار دادن آن در معادله (21-2) خواهیم داشت:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho]\right]\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (33-2)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2$$

معادلات فوق را دسته معادلات کوهن-شم می نامند که به طور خودسازگار قابل حل هستند. برای حل این معادلات و تعیین پتانسیل و چگالی حالت نهایی باید مقدار تابعی تبدالی-همبستگی را مشخص کنیم.

۸-۲ تابعی انرژی تبدالی همبستگی

انرژی تبدالی-همبستگی عبارت است از سهم تمامی برهمکنش های الکترونی به غیر از برهمکنش الکترواستاتیکی. به عبارتی تمام خواص کوانتومی دستگاه تحت مطالعه در این جمله نهفته است و اگر آن را در نظر نگیریم معادل تقریب هارتری خواهد بود، که در آن نه انرژی تبدالی و نه انرژی همبستگی منظور شده است. انرژی برهمکنش تبدالی با در نظر گرفتن اسپین الکترون ناشی می شود. در حقیقت می توان گفت که انرژی تبدالی ناشی از اصل طرد پائولی است. با توجه به اینکه اندازه ی این انرژی در مقایسه با انرژی های دیگر موجود در دسته معادلات کوهن-شم کوچک است می توان آن را تقریب

زد. از جمله این تقریب ها، تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) [۳۵] تقریب شیب تعمیم یافته^۲ (GGA) [۳۷،۳۶] و روش های تبادلی دقیق الکترون های همبسته^۳ (EECE) می باشد [۳۹،۳۸].

۲-۸-۱ تقریب چگالی موضعی

اولین و ساده ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی است. در این تقریب، یک دستگاه غیریکنواخت را به صورت موضعی توسط یک گاز الکترونی یکنواخت با یک چگالی برابر با چگالی دستگاه غیریکنواخت توصیف می کنیم. انرژی تبادلی همبستگی یک الکترون در گاز یکنواختی از الکترون های برهمکنشی با چگالی $\rho(r)$ به شکل زیر نشان داده می شود:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r}), \vec{r}] = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] \quad (۳۴-۲)$$

در نتیجه تابعی انرژی کل را می توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (۳۵-۲)$$

انتگرال گیری روی تمام بلور انجام می شود و $\rho(r)$ چگالی الکترون ها در واحد حجم است. پردو^۴ و همکارانش [۴۰] برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی یک تک الکترون غیر قطبیده یکنواخت ε_{xc} را به دو قسمت تبادلی و همبستگی مجزا نمودند. انرژی تبادلی-همبستگی به دلیل موضعی بودن تنها به چگالی در نقطه r وابسته است.

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_x(\vec{r}) + \varepsilon_c(\vec{r}) \quad (۳۶-۲)$$

مقادیر این تابع توسط افراد مختلف حساب شده است. انرژی تبادلی-همبستگی که توسط ویگنر [۴۱] محاسبه شده (برحسب واحد ریبرگ) به صورت زیر است:

$$\varepsilon_x(\vec{r}) = -\frac{9164}{r_s}, \quad \varepsilon_c(\vec{r}) = -\frac{0.88}{7.8 + r_s}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (۳۷-۲)$$

که در آن r_s فاصله متوسط الکترون هاست.

^۱ Local Density Approximation (LDA)

^۲

^۳ Exact exchange on the correlated electrons

^۴ Perdow

کاربرد این تقریب زمانی است که آهنگ تغییرات چگالی کند باشد و یا چگالی الکترونی دستگاه مورد بررسی تفاوت زیادی با چگالی دستگاه همگن نداشته باشد. در صورت مطالعه یک دستگاه مغناطیسی اسپین الکترون ها نیز وارد محاسبات می شود و تقریب به صورت چگالی اسپین موضعی^۱ (LSDA) در می آید.

۲-۸-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (PBE-GGA)^۲

تقریب چگالی موضعی برای سالها تنها تقریب کاربردی در نظریه تابعی چگالی بوده است. اما علی رغم کاربرد گسترده آن در مواردی نیز چندان کارآمد نبوده است. لذا ضرورت توسعه این تقریب و رفع نقایص آن همواره در دستور کار پژوهشگران قرار داشته است. اولین گام در این راستا به کارگیری اطلاعاتی راجع به شیب چگالی نقطه خاص r همراه با خود چگالی موضعی بوده است. به این منظور تقریب دیگری به نام تقریب شیب تعمیم یافته بنا نهاده شد [۳۶، ۳۷]. انرژی تبادلی-همبستگی در بسیاری از حالات علاوه بر چگالی موضعی در ناحیه مربوطه، به چگالی در نواحی مجاور نیز بستگی دارد. به همین دلیل در تقریب شیب تعمیم یافته وابستگی تابعی تبادلی-همبستگی به شیب چگالی نیز منظور می شود. تقریب شیب تعمیم یافته نسبت به تقریب چگالی موضعی از دقت بیشتری برخوردار است. از جمله اینکه در تقریب چگالی موضعی، انرژی همبستگی به صورت یکتا تعریف می شود، اما در تقریب شیب تعمیم یافته به دلیل اینکه شیب چگالی نیز وارد محاسبات می شود از آزادی بیشتری برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی برخوردار می شویم. همچنین در تقریب شیب تعمیم یافته از پارامترهای زیاد و مقادیر بزرگ تجربی برای اتم ها و ملکول ها استفاده می شود که این باعث دقیق تر شدن شکل تابعی تبادلی-همبستگی می گردد. این تقریب برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ توسط لانگرت و پردو^۳ معرفی شد [۴۲].

¹ Local Spin Density Approximation

² Perdew-Burke-Ernzerhof

³ D. C. Langreth, and J. P. Perdew

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d\vec{r} f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) \quad (38-2)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) \quad (39-2)$$

در اینجا نیز E_{xc} را به دو قسمت تبدالی و همبستگی تقسیم می کنند:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (40-2)$$

در بسیاری از این محاسبات انرژی تبدالی بسیار بزرگتر و موثرتر از انرژی همبستگی است. به همین دلیل برای داشتن تقریب مناسب تر به بهبود جمله تبدالی توجه بیشتری می شود. انرژی تبدالی دقیق برای دستگاه غیرقطبیده اسپینی با چگالی $\rho(r)$ به صورت زیر است:

$$E_x^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \frac{1}{2} E_x[2\rho \uparrow] + \frac{1}{2} E_x[2\rho \downarrow] \quad (41-2)$$

بنابراین انرژی تبدالی در تقریب GGA به صورت زیر نوشت می شود:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] F_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] F_x(s) \quad (42-2)$$

در رابطه بالا $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ چگالی انرژی تبدالی گاز الکترونی همگن غیرقطبیده است. این انرژی تبدالی به اندازه بردار موج فرمی موضعی k_f وابسته است:

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3e^2 k_f}{4\pi} \quad (43-2)$$

در رابطه ۴۲-۲ ضریب افزایش تبدالی است و به صورت تابعی از S ، شیب کاهش یافته بدون بعد، نمایش داده می شود:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu_s^2}{k}} \quad (44-2)$$

μ_s در این رابطه ضریب شیب موثر و k ضریب تجربی است. S مرتبه m نیز به صورت زیر محاسبه می شود:

$$S_m = \frac{|\nabla_n^m|}{(2k_f)^m n} \quad (45-2)$$

تفاوتی که در تقریب های مختلف GGA وجود دارد در شکل رابطه مربوط به ضریب $F_x(s)$ است. با توجه به بهینه سازی هایی که در این زمینه انجام شد پردو، بروک و ارن زرهوف^۱ در سال ۱۹۹۶ تابعی GGA96 را ارایه کردند که این تابعی با نام PBE-GGA شناخته شده است.

۲-۸-۳ تقریب شیب تعمیم یافته وو-کوهن (۲WC-GGA)

این تقریب به منظور بهبود تابعی GGA96 در سال ۲۰۰۶ توسط وو^۲ و کوهن^۳ ابداع شد [۴۳]. بررسی های انجام شده نشان می دهند که با این تقریب خواص ساختاری و انرژی سطح را به دقت بسیار بهتری در مقایسه با تقریب های دیگر می توان محاسبه نمود. در این تقریب تغییراتی در جهت بهبود تابعی تبدالی بر روی F_x انجام گرفته است. ضریب x در F_x در این تقریب به صورت زیر تغییر یافته است:

$$x = \frac{10}{81}s^2 + (\mu - \frac{10}{81})s^2 \exp(-s^2) + \ln(1+cs^4) \quad (۴۶-۲)$$

در صورتی که بخواهیم یک دستگاه همبسته قوی را مورد مطالعه قرار دهیم این تقریب ها، تقریب های مناسبی نیستند و بهتر است که از تقریب های U مانند استفاده کرد.

۲-۹ معایب تقریب های GGA,LDA

تقریب های GGA و LDA موجب کاربرد وسیع دسته معادلات کوهن-شم بر پایه نظریه تابعی چگالی در علم فیزیک و شیمی شدند. اما به مرور زمان نقاط ضعف این تقریب ها آشکار شد. مهم ترین ضعف این تقریب ها در علم فیزیک توصیف نادرست ساختار الکترونی ترکیب های همبسته قوی است. این ضعف باعث می شود که:

الف- شگافتگی هابارد^۴ از بین رود.

^۱ J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke

^۲ WU- Cohen

^۳ Z. Wu

^۴ R. E. Cohen

^۵ Hubbard Splitting

ب -قاعده دوم هوند^۱ با مشکل مواجه شود. یعنی در مسایلی که پوسته نیمه پر داریم و میدان بلوری بسیار کوچک است، در حالی که باید قطبش اوربیتال طبق قاعده دوم هوند ایجاد شود، به کارگیری تقریب های فوق این قطبش را حذف می کند. باتوجه به ضعف قواعد هوند در توصیف ترکیبات همبسته قوی مدل ها و نظریه های مختلف دیگری برای این دستگاه ها ارایه شدند. از آن جمله می توان به مدل های کاندو، اندرسون و هابارد اشاره کرد. در هر یک از این مدل ها سعی می شود با بازنویسی هامیلتونی برای یک دستگاه بس الکترونی همبسته قوی و حل معادله شرودینگر مربوط به سیستم بس ذره ای به توصیف خواص الکترونی پرداخته شود. اساس این دو تقریب، تقریب گاز همگن و رفتار غیرجایگزیده الکترون ها می باشد. به عبارت دیگر در تقریب LDA چگالی الکترون ها به طور موضعی ثابت فرض می شود. این فرض، یعنی اینکه در توزیع الکترون ها هیچ جایگزیدگی برای الکترون ها در نظر گرفته نشده است. در نتیجه این تقریب ها برای بررسی دستگاه های همبسته قوی موفق عمل نمی کنند.

۲-۱۰ روش های حل دستگاه های همبسته قوی

دستگاه های همبسته قوی ترکیباتی هستند که همبستگی بین الکترون ها در آنها نسبت به ترکیبات دیگر از اهمیت بیشتری برخوردار است. این ترکیبات به طور عمده شامل عناصری می باشند که تراز d یا f آن در حال پر شدن است. البته گاهی ممکن است که یک ترکیب از ابتدا همبسته قوی نباشد اما بعد از اعمال تغییراتی از قبیل کم کردن تقارن، محدود کردن آن در یک یا چند بعد و یا حتی ورود یک ناخالصی، به یک دستگاه همبسته قوی تبدیل شود. همبستگی بین الکترون ها که منشا کاملاً کوانتومی دارد، میتواند در خواص ترکیبات تاثیر به سزایی داشته باشد. همبستگی بین الکترون ها می تواند عامل پدیده های زیادی از قبیل گذار از فاز نارسانا به رسانی در عایق های مات، ترکیبات فرمیونی سنگین، ابر رساناهای دمای بالا و بسیاری از پدیده های دیگر باشد [۴۶، ۳۶-۴۸]. مطالعه و بررسی خواص این دستگاه ها امروزه قسمت وسیعی از مطالعات و پژوهش های فیزیک را به خود اختصاص

^۱ Hund

داده است. از یک طرف اهمیت دستگاه های همبسته قوی و از طرفی دیگر ضعف تقریب های GGA,LDA در توصیف این گونه دستگاه ها پژوهشگران را بر آن داشت که این مشکل را حل کنند. تلاش این پژوهشگران منجر به تقریب ها و روش های زیادی برای حل اینگونه دستگاه ها شده است که بعضی از آن ها در علم فیزیک برای محاسبه خواص الکترونی و بعضی از آن ها در شیمی برای مطالعه خواص اتمی و مولکولی مورد استفاده قرار می گیرند.

۲-۱۰-۱ روش مغزه باز

نتیجه استفاده از تقریب های GGA,LDA آن است که چگالی حالت ها برای الکترون های اوربیتال های d و f به طور اشتباه در سطح فرمی پیش بینی می شوند. اما در واقع همیشه این طور نیست و الکترون های این اوربیتال ها در اکثر مواقع در نزدیکی سطح فرمی قرار ندارند و در ناحیه مغزی به صورت جایگزیده قرار دارند. یکی از روش هایی که می تواند تا حدودی رفتار این الکترون ها را به درستی پیش بینی کند روش مغزه باز می باشد [۴۴]. در این روش این الکترون ها (الکترون های اوربیتال های d و f) را به صورت دستی از ناحیه ظرفیت حذف و به ناحیه مغزی انتقال می دهند و با این الکترون ها همانند الکترون های مغزی رفتار می شود. در نتیجه این الکترون ها نمی توانند با الکترون های دیگر پیوند برقرار کنند. اما همیشه این طور نیست که همه این الکترون ها کاملاً جایگزیده باشند و در پیوند شرکت نکنند و با الکترون های دیگر هیبرید نشوند. از طرفی جایگزیدگی این الکترون ها از الکترون های مغزی کمتر است. حتی در بعضی از ترکیبات ممکن است که الکترون های این اوربیتال ها در پیوند شرکت کنند و جزء الکترون های رسانش باشند. اما در هر صورت روش مغزی باز نیز یک تقریب است و هر تقریبی نیز با خطاهایی همراه است. با این وجود این روش یکی از روش هایی است که برای حل دستگاه های همبسته قوی به کار می رود.

۲-۱۰-۲ روش LDA+U

به منظور رفع مشکلات تقریب های GGA,LDA در توصیف دستگاه های همبسته قوی شکل اولیه فرمول بندی تقریب LDA+U در سال ۱۹۹۱ توسط آنیسیمو^۱ معرفی شد [۴۵]. با توجه به موفقیت های این روش در محاسبه ساختار الکترونی دستگاه هایی با درجه همبستگی متفاوت امروزه این روش به عنوان یکی از روش های اساسی در محاسبات دستگاه های همبسته قوی به شمار می رود. فرمول بندی این تقریب بر پایه یک مدل خاص می باشد که در آن نوعی پیوند بین نظریه تابعی چگالی و مدل هایی مانند هابارد [۴۶] و مدل اندرسون برقرار شده است. در مدل هابارد الکترون ها به دو دسته جایگزیده و غیرجایگزیده تقسیم می شوند. مبانی روش LDA+U نیز بر اساس همین تقسیم بندی الکترون ها استوار می باشد. در این روش، تابعی انرژی به صورت زیر در نظر گرفته می شود.

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - E_{dc} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (۴۷-۲)$$

با دقت در تابعی انرژی فوق می توان به این نکته پی برد که در واقع نوعی تصحیح در انرژی برای توصیف یک دستگاه همبسته قوی و تابعی انرژی تقریب LDA انجام شده است. در این روش ابتدا سهم برهمکنش الکترون-الکترون برای الکترون های جایگزیده از انرژی LDA که بر اساس مدل گاز همگن می باشد کم شده است، سپس این سهم مطابق مدل هابارد به صورت $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ به انرژی اضافه شده است، که در آن n_i عدد اشغال اوربیتال i -ام و U برهمکنش درون جایگاهی می باشد که به پارامتر هابارد معروف است. با مشتق گرفتن از رابطه (۴۷-۲) نسبت به عدد اشغال اوربیتال k -ام انرژی اوربیتال به صورت زیر خواهد شد:

¹ Anisimov

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{LDA+U}}{\partial n_k} &= \frac{\partial E_{LDA}}{\partial n_k} + \frac{1}{2}U \sum_{j \neq k} n_j + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq k} n_i - \frac{U(N-1)}{2} - \frac{UN}{2} \\ &= \varepsilon_{LDA} + \frac{1}{2}U(N - n_n) + \frac{1}{2}U(N - n_k) - UN + \frac{U}{2} \\ &= \varepsilon_{LDA} - Un_k + \frac{U}{2} = \varepsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_k\right) \end{aligned} \quad (48-2)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E_{LDA+U}}{\partial n_i} = \varepsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (49-2)$$

مطابق رابطه (۴۹-۲) انرژی اوربیتالی تقریب LDA بسته به عدد اشغال، به بالا و پایین سطح فرمی

$$\varepsilon_i = \begin{cases} \varepsilon_{LDA} - \frac{U}{2} & n_i = 1 \\ \varepsilon_{LDA} + \frac{U}{2} & n_i = 0 \end{cases} \quad \text{منتقل می شود.} \quad (50-2)$$

برای اوربیتال های اشغال شده $n_i=1$ می باشد در نتیجه این اوربیتال ها به اندازه $\frac{U}{2}$ زیر سطح فرمی قرار می گیرند. همچنین مقدار n_i برای اوربیتال های اشغال نشده صفر می شود و در نتیجه این اوربیتال ها به اندازه $\frac{U}{2}$ بالای سطح فرمی قرار می گیرند. بنابراین نوارهای در تقریب LDA بعد از اعمال تقریب LDA+U به دو نوار اشغال شده و اشغال نشده شکافته می شوند که اختلاف آن ها به اندازه U می باشد. هرچه U بزرگتر باشد فاصله بین نوارهای اشغال شده و اشغال نشده افزایش می یابد، یعنی نوارها بیشتر از سطح فرمی فاصله می گیرند. عنایت به این که این تقریب اوربیتال ها را از سطح فرمی دور کرده و بین نوارها فاصله و شکافتگی ایجاد می کند نتیجه می گیریم که اعتبار روش LDA+U به جایگزیدگی اوربیتال بستگی دارد، و اگر اوربیتال مورد بررسی جایگزیده نباشد این تقریب نمی تواند خیلی تاثیری در روند شکافتگی و دور کردن الکترون ها از سطح فرمی داشته باشد. تاکنون نسخه های متعدد و متفاوتی از روش LDA+U ارائه شده است. روشی که توسط آنسیمو و همکاران در سال ۱۹۹۱ ارائه شده است به نام روش HFM شهرت دارد [۴۵]. در این روش از پتانسیل

تبادلی همبستگی LDA بدون در نظر گرفتن قطبیدگی اسپینی استفاده می شود. روش دیگر برای این تقریب روش موسوم به AFM است [۴۷]، که بیشتر برای دستگاه فلزی و دستگاه هایی با همبستگی کم مناسب است. روش بعدی روش SIC^۱ است که توسط آنسیمو و همکاران در سال ۱۹۹۳ ارائه گردید [۴۸]. برای دستگاه های به طور قوی همبسته این روش تقریباً مناسب ترین روش است. در تمامی نسخه های LDA قبل از شروع محاسبات به دو پارامتر ورودی U و J (پارامتر هابارد و پارامتر استتار شده) نیاز داریم.

۲-۱۰-۲ روش های مشخص کردن مقادیر U و J

پارامتر ورودی U و J را به عنوان کمیت های فیزیکی دستگاه مورد بررسی در وحله اول می توان به صورت تجربی اندازه گیری کرد. ولی در راه اندازه گیری تجربی پارامترهای U و J با دو مشکل روبرو هستیم. اول اینکه تهیه بسیاری از ترکیب هایی که می خواهیم بررسی کنیم در آزمایشگاه مشکل می باشد، دوم اینکه اندازه گیری این پارامترها، در صورت امکان تهیه ترکیب مورد بررسی، هزینه زیادی را در بردارد. به غیر از روش های تجربی برای مشخص کردن U و J روش های دیگری نیز وجود دارند. یکی از این روش ها به این صورت می باشد که محاسبات را به ازای U و J های مختلف انجام دهیم سپس نتایجی را که به دست می آوریم با کمیت های تجربی مقایسه کنیم و از این طریق U و J مناسب را انتخاب کنیم. مشکل این روش نیز این می باشد که همه کمیت ها به صورت تجربی محاسبه نشده اند و مقدار تجربی همه کمیت های ترکیب مورد نظر ممکن است در دسترس نباشد. از طرفی دیگر هیچ دلیلی وجود ندارد که تطبیق نتایج محاسبات با مقادیر چند کمیت محدود آزمایشگاهی گواهی بر صحت پارامترهای U و J و اعتماد به پارامترهای دیگر محاسبه شده باشد. روش دیگر محاسبه ابتدا به ساکن این پارامترها می باشد. یکی از این روش ها توسط آنسیمو و گونارسون^۲ معرفی شده است. در این فرمول بندی انرژی لازم برای جایگزینی دو الکترون در یک جایگاه اوربیتال

^۱ Self-interaction correction

^۲O. Gunnarsson

اتم همبسته قوی به عنوان پارامتر هابارد معرفی شده است. رابطه ای که آنسیمو و گونارسون با لحاظ کردن پدیده های ناشی از استتار ارائه کرده اند به صورت زیر است [۴۹]:

$$U_{eff} = \varepsilon_{d\uparrow} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{d\downarrow} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (۵۱-۲)$$

در این رابطه n عدد اشغال اوربیتال جایگزیده و $\varepsilon_{d\uparrow}$ ویژه مقدار تراز جایگزیده $3d$ و یا هر تراز جایگزیده ی دیگری با اسپین بالاست. برای به کارگیری این رابطه ابتدا یک ابر سلول شامل تعدادی سلول واحد از ترکیب مورد نظر می سازند و سپس با انتخاب یکی از اتم های همبسته قوی ترکیب مورد نظر به عنوان ناخالصی و مقید کردن عدد اشغال تراز این اتم براساس رابطه (۵۱-۲) و انجام یک محاسبه با تقریب LSDA یا GGA پارامتر هابارد محاسبه می شود.

۲-۲-۱۰-۲ معایب روش LDA+U

تعداد محاسبات انجام شده به روش LDA+U از دهه ۱۹۹۰ تاکنون نشان می دهد که این روش دارای جایگاه ویژه ای در محاسبات الکترونی بلورها شده است، با این حال این روش هم دارای معایبی است. مشکل اول روش LDA+U این است که برای انجام محاسبات در این روش نیازمند پارامترهای ورودی U و J هستیم که باعث شده است عده ای این روش را ابتدا به ساکن تلقی نکنند. این مسئله با دسته معادلات کوهن شم که به صورت ابتدا به ساکن حل می شوند در تعارض است. مشکل دوم محاسبه پارامترهای U و J است. همانطور که گفته شد اندازه گیری این پارامترها به صورت تجربی و محاسباتی پرهزینه و وقت گیر می باشد. از طرفی $U_{eff} = U - J$ محاسبه شده برای یک ترکیب خاص را نمی توان با اطمینان کامل برای همان عنصر در ترکیب دیگر به کار برد، زیرا عوامل ساختاری یک ترکیب می تواند در مقدار این پارامتر تاثیرگذار باشد. در واقع می توان گفت که برای استفاده از این روش با مشکلی به نام پارامتر هابارد روبرو هستیم.

برای رفع این مشکلات که در تقریب LDA+U وجود دارد روش دیگری به وجود آمده است. این روش استفاده از تابع هیبرید می باشد.

۲-۱۱ تابعی های هیبرید^۱

همزمان با روش LDA+U روش دیگری در شیمی [۵۲-۵۴] کوانتومی بنا نهاده شد که در آن تابعی های انرژی تبادلی همبستگی LDA و GGA باکسری از انرژی تبادلی هارتری فوک آمیخته می شوند. تابعی های حاصل از این روش تابعی های هیبرید نامیده می شوند. اولین تابع هیبرید در سال ۱۹۹۳ توسط اکسل دی-بک معرفی شد [۵۰]. این تابعی ها در ابتدا مورد توجه فیزیکدانان قرار نگرفت، زیرا در بیشتر موارد ضرایب از توجیه نظری قابل قبولی برخوردار نبودند. از طرفی به کارگیری این تابعی ها برای محاسبات الکترونی بلورها به دلیل وجود انرژی هارتری فوک در آن ها حجم محاسبات را به شدت افزایش می داد، زیرا در روش هارتری فوک متغیر اصلی تابع موج می باشد. باگذشت زمان و پیشرفت در علم کامپیوتر و به وجود آمدن کامپیوترهای با سرعت و دقت بالا و همچنین با توجه به موفقیت های به دست آمده از این روش ها فیزیکدانان را به فکر استفاده از آن ها برای محاسبه ساختار الکترونی در طی سال های اخیر انداخته است. در سال های اخیر محاسبات فراوانی با این روش ها انجام شده و نتایج بسیار خوبی نیز به دست آمده است. یکی از این روش ها، روش تبادلی دقیق برای الکترون های همبسته (EECE)^۲ می باشد [۳۸].

۲-۱۲ روش های حل معادلات کوهن-شم

در قسمت های قبل از حل معادله شروینگر دستگاه بس الکترونی به یک سری معادلات تک الکترونی رسیدیم که به دسته معادلات تک ذره کوهن-شم معروف بودند. برای حل دسته معادلات کوهن-شم روش های مختلفی وجود دارد. این دسته معادلات را به صورت خودسازگار حل می کنند. مهم ترین مرحله برای حل این معادلات تک ذره انتخاب پایه مناسب جهت بسط توابع موج تک ذره ϕ_i است.

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_n a_n \chi_n(\vec{r}) \quad (۵۹-۲)$$

^۱ Hybrid_functional

^۲ Exact Exchange for Correlated Electron

که در آن $\chi_n(\vec{r})$ ها همان توابع پایه و a_n -ها ضرایب بسط هستند. هرچه پایه انتخابی با رفتار واقعی الکترون ها در بلور سازگاری بیشتری داشته باشد سرعت و دقت محاسبات افزایش خواهد یافت. معادله کوهن-شم را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H\phi(r) = \varepsilon_i\phi(r) \quad (60-2)$$

با استفاده از روابط (2-59) و (2-60) به رابطه زیر می رسیم:

$$\sum_n (H_{mn} - \varepsilon_i O_{mn}) a_n = 0 \quad (61-2)$$

که در آن O_{mn} ماتریس هم پوشانی و H_{mn} ماتریس هامیلتونی کوهن-شم است، که به صورت زیر تعریف می شود:

$$O_{mn} = \int \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (62-2)$$

$$H_{mn} = \int \chi_m^*(\vec{r}) H \chi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (63-2)$$

معادله (2-61) یک معادله خطی و همگن برای a_n -هاست. بنابراین این معادله به شرطی جواب خواهد داشت که دترمینان ضرایب آن صفر شود:

$$\det |H_{mn} - \varepsilon_i O_{mn}| = 0 \quad (64-2)$$

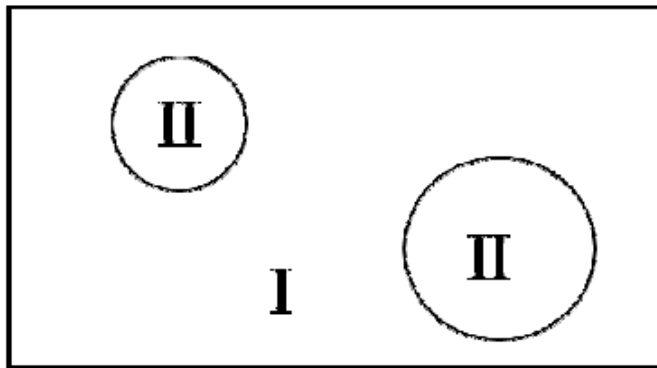
معادله (2-64) به ازای تمامی k - های درون منطقه اول بریلوین حل می شود. گفتیم که هرچه پایه ای که انتخاب می شود با رفتار بلور سازگاری بیشتری داشته باشد نتایج محاسبات به واقعیت نزدیک تر می شود. یکی از روش های مناسب برای انتخاب توابع موج پایه مناسب، تقسیم بندی بلور می باشد. در این تقسیم بندی بلور را به دوناحیه تقسیم می کنیم. ناحیه ی اول ناحیه کره های مافین-تین می باشد که شامل کره های بدون همپوشانی است که یون ها و الکترون های غیرظرفیتی را در بر می گیرد. ناحیه دوم فضای بین این کرات است که به این فضا ناحیه بین جایگاهی می گویند (شکل 2-1). پتانسل درون کرات مافین-تین به دلیل حضور هسته ها دارای نوسان های زیادی است، ولی در ناحیه بین جایگاهی تغییرات تقریباً یکنواخت است:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & r < R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (۶۵-۲)$$

در محاسبات به وسیله کد WIEN2k از پتانسیل کامل استفاده می شود. با توجه به شکل تابع پتانسیل در ناحیه مغزه و بین جایگاهی، پتانسیل کامل را به صورت زیر نشان می دهند:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{MT} \\ \sum_k V_k(\vec{r}) e^{ik \cdot \vec{r}} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (۶۶-۲)$$

با مشخص شدن شکل تابع پتانسیل به بررسی شکل تابع موج می پردازیم. روش های بسیاری برای انتخاب توابع موج وجود دارد که در ادامه به مطالعه اجمالی برخی از آن ها پرداخته شده است.



شکل ۱-۲: تقسیم بندی فضای درون یاخته ی بسیط به ناحیه های درون کره های موفین - تین (II) و ناحیه بین جایگاهی (I).

۱-۱۲-۲ روش امواج تخت بهبود یافته^۱ (APW)

در این روش، در مناطق دور از هسته یعنی در ناحیه بین جایگاهی، الکترون ها را می توان کم و بیش به صورت آزاد تلقی کرد و آنها را برحسب امواج تخت بسط داد، در حالی که الکترون های درون کرات را برحسب هماهنگ های کروی بسط می دهند. در نتیجه شکل تابع موج در روش APW به صورت زیر می باشد [۵۶،۵۷].

^۱ Augmented Plane Waves

$$\Phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}, \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in II \end{cases} \quad (67-2)$$

که در آن \vec{k} و \vec{K} به ترتیب بردار موج الکترون، بردار شبکه وارون هستند، \vec{r} مکان الکترون و V حجم یاخته بسیط است. در نهایت توابع موج کوهن-شم برحسب این توابع پایه به صورت زیر بسط داده می شوند.

$$\Psi_k = \sum_{K=|K|}^{K_{MAX}} C(K) \Phi(K, r) \quad (68-2)$$

ویژه توابع باید در عبور از مرز کره ها پیوسته باشند زیرا در غیر این صورت انرژی جنبشی در عبور از کره ها به خوبی توصیف نخواهد شد. اگر شرایط پیوستگی تابع موج در دو ناحیه فضا را برای اتم α در نظر بگیریم، می توانیم ضرایب $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}, \vec{K}}$ را به صورت زیر بنویسیم:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}, \vec{K}} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_\alpha^l(\vec{R}_\alpha, E)}} J_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_l^m(\hat{k} + \hat{K}) \quad (69-2)$$

در روش APW بایک مساله غیرخطی روبرو هستیم و جواب این معادله تنها با یک مرحله خطی سازی به دست نمی آید. استفاده از روش APW دارای معایبی می باشد: اول آنکه محاسبات باید به ازای هر K مجاز و در هریک از نوارها تکرار شود که این خود می تواند باعث افزایش حجم زیاد محاسبات می شود. دوم آن که در این روش به دلیل اینکه فقط یک ثابت در پایه ها وجود دارد و آن هم با مساوی قرار دادن تابع موج در مرز به دست می آید. بنابراین مشتق تابع موج در این روش در مرز کره ها ناپیوسته باقی می ماند که باعث می شود که شار پیوسته نباشد. مشکل دیگر این روش این است که به ازای بعضی مقادیر E ، توابع $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$ صفر می شوند در نتیجه بامشکل مجانبی مواجه می شویم.

۲-۱۲-۲ روش امواج تخت بهبود یافته خطی^۱ (LAPW)

اندرسون در سال ۱۹۷۵ برای اولین بار توانست مشکل توابع APW را تا اندازه ای حل کند [۵۸]. در این روش $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$ حول انرژی معین E_0 بسط داده می شود:

$$u_l^\alpha(\vec{r}', E) = u_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + (E - E_0) \left(\frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}', E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} + O(E - E_0)^2 \quad (70-2)$$

و به علت کوچک بودن $(E - E_0)$ از جملات مرتبه دوم بسط صرف نظر می شود. بنابراین موج تخت بهبود یافته خطی سازی شده به صورت زیر در می آید:

$$\Phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in II \end{cases} \quad (71-2)$$

که در آن ضرایب بسط A و B از مساوی قرار دادن تابع موج و شیب آنها در روی مرز کره ی مافین - تین به دست می آیند. در این روش برخلاف روش قبلی با یک مساله ویژه مقدار خطی روبه رو هستیم. نکته دیگر که باید به آن توجه شود انتخاب مناسب E_0 برای هر یک از حالت های s, p, d و f می باشد. اگر E_0 درست انتخاب نشود ضرایب با مقدار واقعی اختلاف پیدا می کنند. در نتیجه با تعریف I-های مجاز برای هر یک از حالت های s, p, d و f و با نوشتن E_l به جای E_0 ویژه توابع مربوط به روش LAPW به صورت زیر در می آیند:

$$\Phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l)) Y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in II \end{cases} \quad (72-2)$$

این روش نسبت به روش APW دارای برتری هایی می باشد و معایب موجود در روش APW را حل کرده است. در روش LAPW با یک مساله ویژه مقدار خطی روبرو هستیم در نتیجه با یک بار قطری کردن جواب مساله به دست می آید. همچنین به علت وجود دو ضریب A و B می توان پیوستگی شار را نیز لحاظ کرد. همچنین در این روش دیگر با مشکل مجانبی روبرو نخواهیم بود.

¹ Linearized Augmented Plane Waves

۲-۱۲-۳ روش امواج تخت بهبود یافته خطی با اوربیتال های موضعی^۱ (LAPW+LO)

در روش های APW و LAPW فضا را به دو ناحیه درون کرات مافین - تین و همچنین ناحیه بین جایگاهی تقسیم کردیم. این تقسیم بندی باعث می شود که الکترون ها هم به دو دسته ظرفیت و مغزه تبدیل شوند و برای هر کدام از این دو نوع الکترون یک تابع موج در نظر گرفته می شود. در صورتی بعضی الکترون ها وجود دارند که نه کاملا جایگزیده هستند که به صورت الکترون های مغزی با آن ها برخورد شود و نه کاملا در دسته الکترون های ظرفیت جای می گیرند، به این الکترون ها الکترون های نیم مغزی گفته می شود. در نتیجه در روش های APW و LAPW این الکترون ها را به درستی نمی توانیم توصیف کنیم. همچنین در انتخاب E_1 برای این الکترون ها به مشکل برمی خوریم. برای رفع این مشکل نوع دیگری از توابع پایه به نام اوربیتال های موضعی به وجود آمده است. در این روش یک تابع پایه محدود به کره مافین - تین به صورت زیر در نظر گرفته می شود:

$$\Phi_{lm}^{\alpha, lo}(\vec{r}, E) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{2,l}^\alpha)) Y_l^m(\vec{r}') & \vec{r} \in II \end{cases} \quad (2-73)$$

این تابع موج پایه برای یک m و l معین و یک اتم خاص α تعریف شده و در ناحیه بین جایگاهی و درون کره مافین - تین های دیگر صفر است، به همین دلیل به آن ها اوربیتال های موضعی گفته می شود.

¹ Linearized Augmented Plane Waves Plus Local Orbitals

فصل سوم

بینه سازی پارامترها

۳-۱ جزئیات محاسبات

ما در این پایان نامه از کد WIEN2k و از روش امواج تخت بهبود یافته بعلاوه اوربیتال های موضعی استفاده کرده ایم. این برنامه بر نظریه تابعی چگالی استوار است و به حل معادلات کان شم می پردازد. متغییر اصلی در این روش و این برنامه چگالی ابر الکترونی است. یاخته واحد بلور در این روش به کره های مافین- تین اطراف هر اتم و ناحیه بین جایگاهی تقسیم می شود. پتانسیل و توابع موج الکترون های ظرفیت در درون کره ها بر حسب هماهنگی های کروی و در خارج از آن ها بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند.

۳-۲ بلور NdMnO_3

ترکیب NdMnO_3 دارای ساختار اورترومبیک با گروه فضایی Imma است [۵۹]. دمای نیل این ترکیب 110K می باشد. برای محاسبه حالت پایه این سیستم، ساختار مغناطیسی ترکیب NdMnO_3 را به دو صورت در نظر می گیریم:

۱: شامل صفحات فرومغناطیسی می باشد (در صفحه ac) به طوری که در راستای محور b به صورت پاد فرومغناطیس می باشد، در نتیجه برای این آرایش نیاز به ساختن ابر سلول نیست. زیرا یاخته مغناطیسی آن را می توان با توجه به نظم ساده پادفرومغناطیسی و حضور چهار اتم منگنز در یاخته واحد این بلور به راحتی با استفاده از یاخته شیمیایی تشکیل داد.

۲: ماده را به صورت فرومغناطیس در نظر می گیریم.

۳-۳ تعیین شعاع کره مافین - تین

این نرم افزار نزدیک ترین فاصله همسایگی یون ها را محاسبه می کند و با توجه به فاصله همسایگی محاسبه شده، شعاع کره مافین- تین هر اتم تخمین زده می شود، به نحوی که بین کره ها هیچ گونه همپوشانی رخ ندهد. و به خاطر عدم همپوشانی در هنگام تغییرات حجم در بهینه سازی پارامترها، باید شعاع ها را به میزان بیشتری کوچک انتخاب کنیم. اما کوچک کردن شعاع ها امکان نشت بار مغزی به

خارج کره مافین- تین و نیز افزایش زمان محاسبات را در پی خواهد داشت. ضمن اینکه تناسب نسبی بین شعاعها و اندازه اتمها و نیز عدم اختلاف بیش از حد آنها که ممکن است در پارامتر همگرایی $R_{MT} \times k_{max}$ بروز مشکل کند، باید رعایت شود. در نهایت با آزمودن مقادیر گوناگون به مقادیر مناسبی برای آنها دست یافتیم که در جدول (۱-۳) آمده است.

جدول ۱-۳: شعاع های کره های مافین- تین انتخابی

اتم	Nd	Mn	O
$R_{MT}(au)$	۲/۳	۱/۹۸	۱/۵

۴-۳ پارامترهای ضروری دیگر

پارامتر $R_{MT} \times k_{max}$ همگرایی سری پایه را در محاسبات کنترل می کند، که در آن R_{MT} شعاع کوچکترین کره مافین- تینی است که انتخاب شده است. و K_{max} بیشینه اندازه بردار موج در بسط توابع موج خارج از کرات بر حسب امواج تخت است. در بسط توابع موج K_{max}^2 انرژی قطع بر حسب Ry را تعیین می کند. مقدار این پارامتر برابر ۶/۸ در نظر گرفته شده است.

بیشینه عدد کوانتومی مداری برای توابع موج داخل کره های اتمی I_{max} را برابر ۱۰ قرار داده ایم.

چگالی بار و پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی تا $G_{max} = ۱۴$ بسط داده شده اند.

برای محاسبه انرژی تبدلی - همبستگی موجود در معادلات کوهن - شم ما از روش های LSDA و LSDA+U با اعمال U های متفاوت استفاده کرده ایم.

برای تعیین میزان همگرایی در چرخه خود سازگار (SCF) از مقادیر انرژی استفاده شده و چرخه تا جایی تکرار شده است که اختلاف انرژی در دو سیکل متوالی کمتر از $۰/۰۰۰۵Ry$ باشد. تعداد چرخه- های لازم برای رسیدن به همگرایی مورد نظر بسته به انتخاب نوع تقریب (LSDA یا LSDA+U) و نیز حالت مغناطیسی مورد نظر متفاوت است و با زیاد کردن نقاط K، تنها مدت زمان انجام چرخهها افزایش می یابد و در تعداد آنها تغییری ایجاد نمی شود.

۳-۵ بهینه سازی پارامترهای شبکه

ثابت های شبکه باید به عنوان ورودی اولیه به برنامه داده شود که معمولاً مقادیری است که به صورت تجربی اندازه گیری شده است. ولی این برنامه امکان بهینه کردن ثابت شبکه را برای ما فراهم آورده است که استفاده از این ثابت نظری نتایجی بهتر را برای محاسبات در پی خواهد داشت. بهینه سازی حجم به این ترتیب انجام می شود که برنامه حجم سلول را حول حجم اولیه که از ثابت های شبکه تجربی به دست آمده با درصد های مختلفی که تعیین می کنیم تغییر می دهد و به ازای هر حجم جدید انرژی حالت پایه بلور را محاسبه می نماید. سپس با استفاده از داده های به دست آمده نمودار تغییرات انرژی حالت پایه را بر حسب حجم رسم می کند. از روی این نمودار می توان حجمی که به ازای آن انرژی حالت پایه کمینه مقدار را دارد تعیین نمود که بر اساس آن می توان ثابت های شبکه نظری را به دست آورد. در این محاسبات، تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادله حالت مورناگان^۱ داده می شود که به صورت زیر است:

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] + C \quad (1-4)$$

در رابطه فوق $E(V)$ انرژی در حجم V ، B مدول حجمی در دمای صفر کلوین، B' مشتق مدول حجمی، V_0 حجم تعادلی سلول و E_0 انرژی حالت پایه بلور است. به واقع با داشتن وابستگی انرژی به حجم می توان پارامترهای قابل اندازه گیری دیگری را نیز محاسبه کرد. مثلاً فشار از مشتق انرژی نسبت به حجم به دست می آید:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0} \quad (2-4)$$

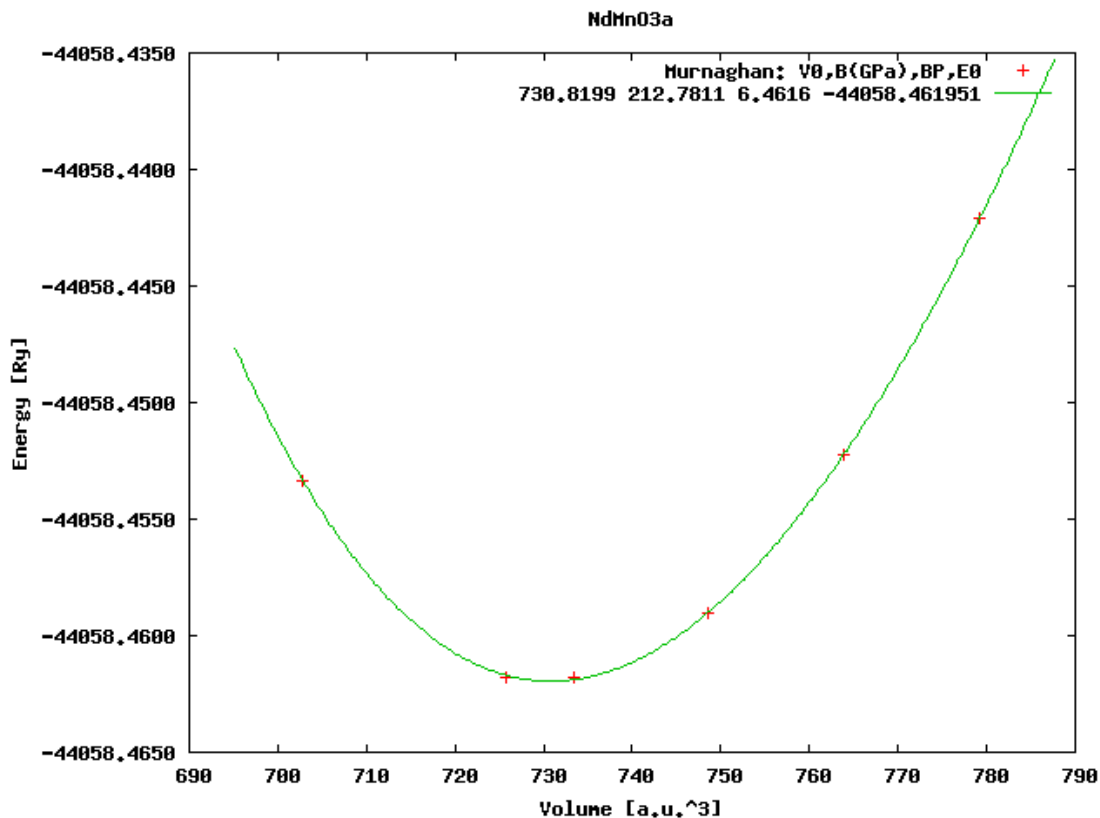
¹ Murnaghan

از کمیت های قابل اندازه گیری دیگر مدول حجمی و تراکم پذیری است که از معادلات زیر به دست می آیند:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3-4)$$

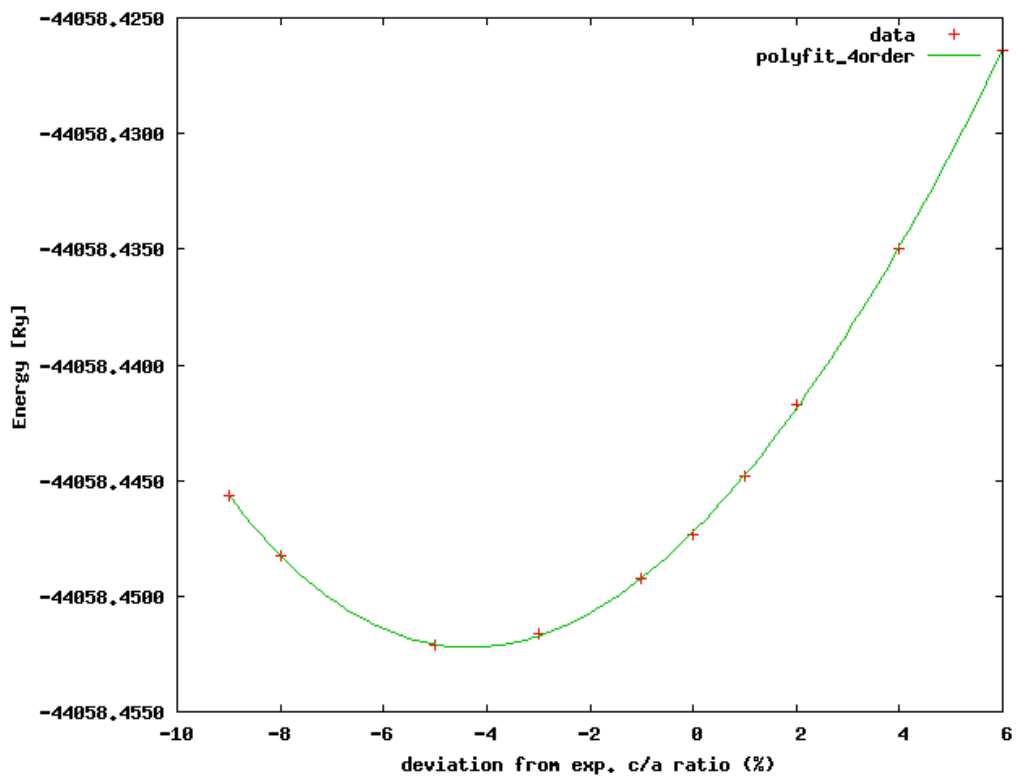
$$K = \frac{1}{B} \quad (4-4)$$

نتیجه محاسبات برای بهینه سازی حجم سلول واحد NdMnO₃ در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.

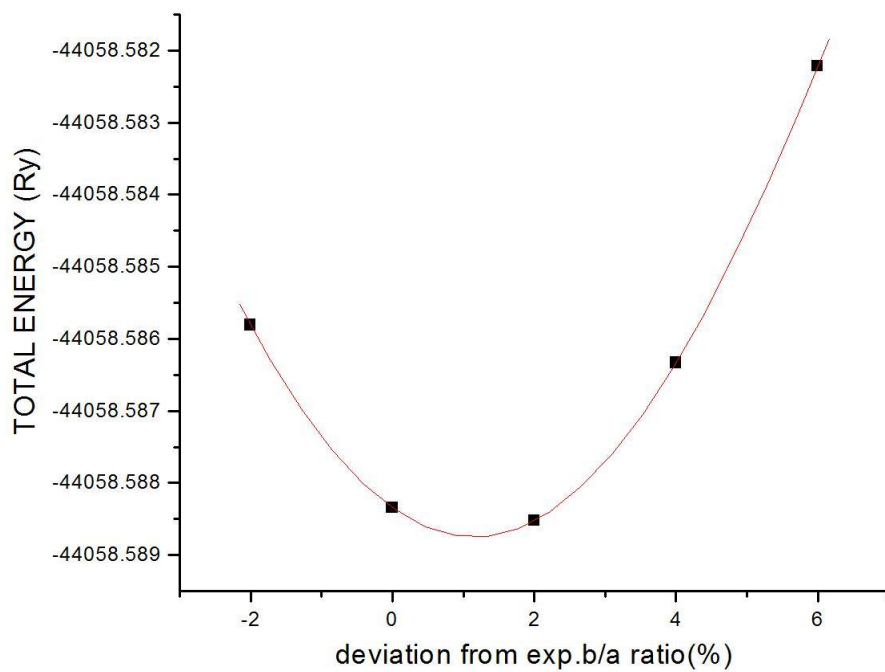


شکل ۳-۱: نمودار انرژی حالت پایه (Ry) بر حسب حجم سلول (au³)

ثابت های شبکه را نیز می توانیم به شیوه ای مشابه بهینه کنیم. در شکل های (۳-۲) و (۳-۳) نمودارهای انرژی حالت پایه سیستم بر حسب درصد انحراف از مقادیر تجربی c/a و b/a رسم شده است.



شکل ۳-۲: نمودار انرژی حالت پایه (Ry) برحسب درصد انحراف از نسبت c/a تجربی



شکل ۳-۳: نمودار انرژی حالت پایه (Ry) برحسب درصد انحراف نسبت b/a تجربی

همانطور که مشاهده می‌شود در این نمودارها، ثابت‌هایی که به ازای آن انرژی حالت پایه کمینه مقدار خود را دارد مشخص است و با استفاده از آن ثابت شبکه نظری را به دست آوردیم. نتایج این محاسبات در جدول (۲-۳) ارائه شده و با نتایج حاصل از کار دیگران مقایسه گردیده است.

جدول ۲-۳: ثابت شبکه تعادلی

روش		محاسبات	تجربی [۵۹]
a	Å	۵/۳۵۹۷	۵/۴۳۱
	bohr	۱۰/۱۲۸۴	
b	Å	۷/۶۱۵۳	۷/۶۲۵
	bohr	۱۴/۳۹۰۸	
c	Å	۵/۳۲۱۴	۵/۴۷۷
	bohr	۱۰/۰۵۵۹	

۳-۶ آرام سازی بلور

در این جا ما نیروها را تا زیر $1\text{mRy}/\text{bohr}$ کمینه می‌کنیم، و نیز همگرایی بار را 0.0001 در نظر گرفتیم.

که این عمل با جابجایی موقعیت اتم‌ها در برنامه امکان پذیر است. پس از اتمام محاسبات، موقعیت اتم‌ها در سلول واحد به قرار زیر هستند:

جدول ۳-۳: موقعیت اتم Mn در سلول واحد پس از بهینه سازی.

	x	y	Z
محاسبات	۰/۵۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
تجربی [۵۹]	۰/۵۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰

جدول ۳-۴: موقعیت اتم Nd در سلول واحد پس از بهینه سازی

	x	y	Z
محاسبات	۰/۰۰۰۰	۰/۲۵	۰/۰۱۵۵۱۸
تجربی [۵۹]	۰/۰۰۰۰	۰/۲۵	۰/۰۰۱۶

جدول ۳-۵: موقعیت اتم O1 در سلول واحد پس از بهینه سازی

	x	y	Z
محاسبات	۰/۰۰۰۰	۰/۲۵	۰/۵۹۷۳۹
تجربی [۵۹]	۰/۰۰۰۰	۰/۲۵	۰/۵۵۳۴

جدول ۳-۶: موقعیت اتم O2 در سلول واحد پس از بهینه سازی

	x	y	Z
محاسبات	۰/۰۰۰۰	۰/۰۵۴۹۱۵	۰/۲۵
تجربی [۵۹]	۰/۰۰۰۰	۰/۰۲۶۸	۰/۲۵

۳-۷ جدا سازی الکترون ها

حالت‌های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت برای اتم های نئودیمیم، منگنز و اکسیژن به صورت جدول (۳-۷) در نظر گرفته شده است.

جدول ۳-۷: حالت‌های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت عناصر تشکیل دهنده NdMnO_3

ظرفیت	شبه مغزی	مغزی	عدد اتمی	اتم
$4f^1 6s^2$	$5s^2 5p^6$	$3s^2 3p^6 1s^2 2s^2 2p^6$ $4s^2 4p^6 4d^{10} 3d^{10}$	۶۰	Nd
$3d^5 4s^2$	$3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$	۲۵	Mn
$2s^2 2p^4$	---	$1s^2$	۸	O

الکترون های لایه‌ی خارجی (ظرفیت + شبه مغزه) باید از الکترون های مغزه تفکیک شوند که این تفکیک با انرژی جداسازی به عنوان یک پارامتر ورودی انجام می شود. بر اساس انرژی جداسازی مقادیر ویژه اتمی، ورودی برنامه های مرحله حل خود سازگار تولید می شوند. بنابراین انتخاب انرژی جداسازی از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا مبنای محاسبات مرحله حل خودسازگار 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 -

E-dn(Ry)	E-up(Ry)	دهیم:
-471.288831	-471.290039	
-54.365003	-54.528043	
-46.633744	-46.757918	
-45.867463	-45.994725	
-6.018904	-6.381741	
-3.816441	-4.171525	
-3.723652	-4.077051	
-0.309525	-0.616329	
-0.301627	-0.607415	
-0.341635	-0.418313	

ستون سمت راست ویژه مقادیر انرژی الکترون های با اسپین بالا و ستون چپ ویژه مقادیر انرژی الکترون های با اسپین پایین را بر حسب Ry برای اتم Mn نمایش می دهند، ویژه مقادیر انرژی فوق به ترتیب مربوط به حالت های اتمی زیر مربوط به اتم منگنز 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 الکترون های مغزه اختیار شده اند علت مغزه بودن دو الکترون 3s آن است که انرژی الکترون اسپین بالای این حالت ، -6.381741-، و انرژی الکترون با اسپین پایین آن، -6.018904-، 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 الکترون های ظرفیت به حساب خواهند آمد.

د) در این مرحله باید تحقیق شود که آیا دو الکترون حالت 3s رفتاری همانند الکترون های مغزه دارند یا رفتار آنها بیشتر شبیه الکترون های لایه خارجی (ظرفیت یا شبه مغزه) است. برای این منظور باید بار کل و بار کل درون کره به ازای هر دو انرژی جداسازی با هم مقایسه شوند. این مقایسه میزان نشت بار از درون کره را نشان خواهد داد. اگر الکترون های حالت 3s الکترون های مغزه باشند نباید از درون کره به بیرون نشت کنند. اگر الکترون های حالت 3s الکترون های ظرفیت 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.outputst به صورت زیر نوشته شده است:

TOTAL CORE-CHARGE: 12.000000

TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE: 11.990201

TOTAL CORE-CHARGE OUTSIDE SPHERE: 0.009799

که معادل با نشتی 0.009799 الکترون به خارج از کره است.

بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی $-7.0Ry$ در خروجی case.outputst به صورت زیر نوشته شده است:

TOTAL CORE-CHARGE: 10.000000
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE: 10.000000
TOTAL CORE-CHARGE OUTSIDE SPHERE: 0.000000

که معادل با نشتی 0.000000 الکترون به خارج از کره است. مقایسه این دو نشتی نشان می دهد که عدد $-7.0Ry$ عدد مناسب تری برای انرژی جداسازی است. این بدان معنی است که الکترون های $3s$ اتم منگنز رفتاری شبیه به الکترون های ظرفیت دارند، که اگر بر آنها انرژی $-6.0Ry$ تحمیل شود که وارد مغزه گردند، آنگاه به دلیل ماهیت ظرفیت بودنشان از درون کره به بیرون نشت خواهند کرد که مطلوب نیست. به عکس اگر با انتخاب انرژی مناسب تر $-7.0Ry$ به الکترون های $3s$ اجازه داده شود که به عنوان الکترون ظرفیت ایفای نقش کنند، آنگاه الکترون های باقیمانده قبل از حالت $3s$ که واقعا الکترون های مغزه هستند هیچ تمایلی به نشت به خارج از کره از خود نشان نمی دهند که مطلوب است. هر چند اکنون واضح است ولی خارج از لطف نیست که تعداد الکترون های مغزه با انتخاب انرژی جداسازی $-6.0Ry$ برابر دوازده الکترون است که به اندازه دو الکترون بیشتر از ده الکترون مغزه با انتخاب انرژی جداسازی $-7.0Ry$ است.

۸-۳ تجزیه بار اتم های تشکیل دهنده $NdMnO_3$

تجزیه بار براساس شعاع کره های مافین- تین و انرژی جداسازی حالت های جایگزیده و غیرجایگزیده انجام می گیرد، لذا انتظار نداریم که با تغییر نوع تقریب در نتایج آنها تغییری حاصل شود. برای تأیید این موضوع تجزیه بار اتم Mn را در تقریب های مختلف انجام داده ایم که در جدول (۸-۳) ارائه شده است. با مقایسه بین آنها می بینیم که به ازای هر دو تقریب LSDA و LSDA+U نتایج به دست آمده کاملاً یکسان است.

جدول ۳-۸: تجزیه بار اتم Mn در تقریب‌های مختلف برای NdMnO_3

	LSDA	LSDA+U
بار کل	۲۵/۰۰۰۰۰	۲۵/۰۰۰۰۰
بار داخل کره مافین-تین	۲۳/۶۳۰۲۷	۲۳/۶۳۰۲۷
بار خارج کره مافین-تین	۲/۳۶۹۸۱	۲/۳۶۹۸۱
مجموع بار داخل و خارج کره	۲۵/۰۰۰۰۰	۲۵/۰۰۰۰۰

لذا نتیجه تجزیه بار برای اتم‌های Nd و O را فقط با یک تقریب می‌آوریم که در جدول (۳-۹) مشاهده می‌کنید.

جدول ۳-۹: تجزیه بار اتم‌های Nd و O با تقریب LSDA برای NdMnO_3

اتم	بار کل	بار داخل کره مافین-تین	بار خارج کره مافین-تین	مجموع بار داخل و خارج
Nd	۶۰/۰۰۰۰۰	۵۶/۴۶۸۱۴	۳/۵۳۲۱۸	۶۰/۰۰۰۰۳۱
O	۸/۰۰۰۰۰	۶/۳۹۳۵۱	۱/۵۶۰۶۵۱	۸/۰۰۰۰۲

۳-۹ طول پیوند و زاویه پیوندی

طول پیوندها را می‌توان بر اساس ثابت‌های شبکه و موقعیتی که اتم‌ها در شبکه دارند تعیین کرد. همانطور که می‌دانیم نوع تقریبی که می‌توانیم به کار ببریم (GGA یا LSDA) برای تعیین پتانسیل همبستگی-تبادلی است که در حل معادلات کوهن-شم به کار می‌رود. ولی طول پیوندها تنها با توجه به ثابت‌های شبکه و موقعیت اتم‌ها در شبکه تعیین می‌شود که به عنوان ورودی اولیه در هر دو تقریب یکسان است. پس برای هر دو تقریب نتیجه‌ای که برای طول پیوندها به دست می‌آوریم یکی خواهد بود. تعیین طول پیوندها به جهت انتخاب حدودی شعاع‌های کره‌های مافین-تین بسیار حائز اهمیت است.

لازم به ذکر است که برنامه WIEN2k این محاسبات را برای ما انجام می‌دهد. از آنجا که برای شبکه‌های مختلف با موقعیت‌های اتمی گوناگون این محاسبات مشکل است، نتایج به دست آمده از برنامه برای ما بسیار راه گشا خواهد بود. نتایج مربوط به طول پیوندها در جدول (۳-۱۰) آمده است.

جدول ۳-۱۰: طول پیوند Mn - O

تجربی [۶۰]	محاسبات	
۱/۹۵۱	۱/۹۷۳۱	Mn - O1 (Å)
۱/۹۰۵	۱/۹۳۳۹	Mn - O2 (Å)

در اثر انحراف اتم‌ها از وضعیت آنها در ساختار پروسکایتی و تبدیل آن ساختار به ساختار اورترومبیک، زوایه‌های پیوندی Mn - O - Mn دیگر ۱۸۰ درجه نیست و تغییر می‌کند، که این زاویه‌ها پس از بهینه‌سازی بلور به مقادیری که در جدول (۳-۱۱) آمده است تغییر کرده است.

جدول ۳-۱۱: زاویه پیوندی Mn - O - Mn

تجربی [۶۱]	محاسبات	
۱۴۹	۱۴۹/۵۴۴	< Mn - O1 - Mn (deg)
۱۵۳	۱۵۵/۰۲۳	< Mn - O2 - Mn (deg)

فصل چہارم

تخلیل نتائج

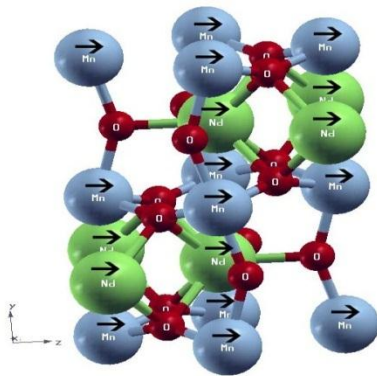
در این فصل به ارائه و توضیح نتایج محاسبات الکترونی و مغناطیسی بلور NdMnO_3 در دو فاز فرو مغناطیسی و پادفرومغناطیسی می پردازیم. محاسبات الکترونی شامل چگالی ابر الکترونی، چگالی حالت های جزئی و کلی و ساختار نوارهای انرژی می باشد. محاسبات مغناطیسی نیز شامل گشتاورهای مغناطیسی و انرژی پایه سیستم (با توجه به در نظر گرفتن دو فاز مغناطیسی متفاوت) است. این محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) هوهنبرگ، کوهن و شم با تقریب چگالی موضعی و اعمال انرژی هابارد با استفاده از روش (L)APW+lo با پتانسیل کامل با کد WIEN2k انجام گرفته است. در محاسبات به روش LSDA+U پارامتر U را برای اتم های منگنز و نئودیمیم به ترتیب مقادیر 7.0eV و 10.0eV و مقادیر J برای منگنز و نئودیمیم به ترتیب 0.7eV و 0.88eV قرارداد شده است [۶۲]. لازم به ذکر است که در اجرای برنامه از پارامتر انرژی موثر که برابر $U_{\text{eff}} = U - J$ است استفاده شده است. با تغییر انرژی حول مقادیر فوق (مقادیر U_{eff} ذکر شده در جدول (۴-۱)) محاسبات انجام گرفته است.

جدول ۴-۱: مقادیر انرژی موثر استفاده شده

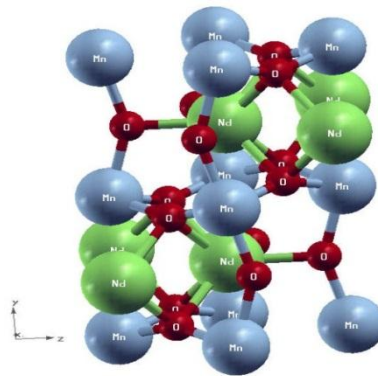
		اجرای اول	اجرای دوم	اجرای سوم	اجرای چهارم	اجرای پنجم	اجرای ششم
Mn	eV	۰/۰۰۰۰	۵/۳۰۶۲	۵/۳۰۶۲	۶/۲۹۹۴	۷/۲۹۲۷	۷/۲۹۲۷
	Ry	۰/۰۰۰	۰/۳۹۰	۰/۳۹۰	۰/۴۶۳	۰/۵۳۶	۰/۵۳۶
Nd	eV	۰/۰۰۰۰	۸/۱۲۲۶	۹/۱۱۵۸	۹/۱۱۵۸	۹/۱۱۵۸	۱۰/۱۰۹۰
	Ry	۰/۰۰۰	۰/۵۹۷	۰/۶۷۰	۰/۶۷۰	۰/۶۷۰	۰/۷۴۳

این انرژی در اتم منگنز به اوربیتال d و در اتم نئودیمیم به اوربیتال f اعمال می شود، و واحد آن بر حسب ریذبرگ به برنامه داده می شود.

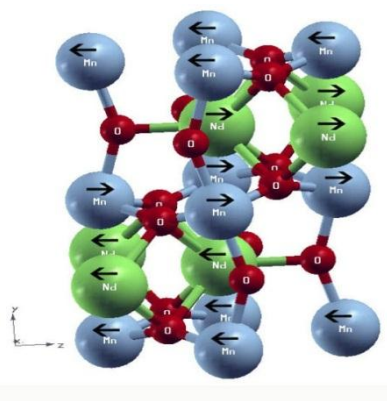
۱-۴ حالت پایه بلور



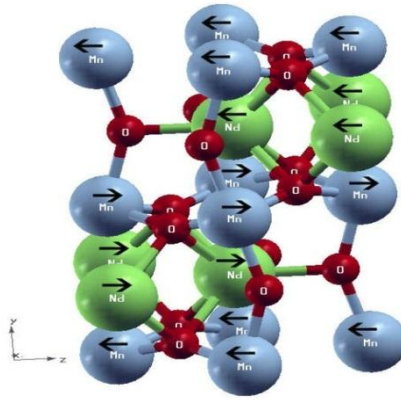
(ب)



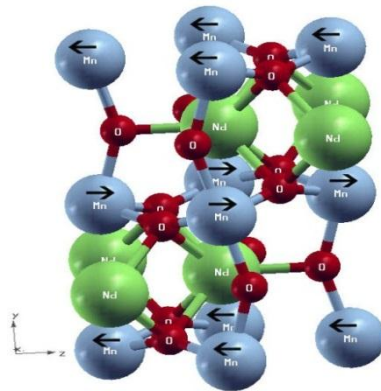
(الف)



(د)



(ج)



(ه)

شکل ۱-۴: حالت های مغناطیسی ماده (الف) پارامغناطیس (ب) فرومغناطیس (ج) پاد فرومغناطیس ۱ (A type) (د) پاد فرومغناطیس ۲ (A type) با جهت اسپین متفاوت برای Nd) و (ه) پاد فرومغناطیس ۳ (A type) بدون جهت اسپین برای Nd)

برای یافتن فاز مغناطیسی سیستم در حالت پایه، آرایش های مختلفی از جهت اسپین اتم ها در نظر گرفته شد که در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. و برای هر حالت انرژی سیستم در حالت پایه محاسبه گردید.

در مرحله اول حالت پارامغناطیس ماده (شکل (۱-۴ الف)) و در مرحله دوم ماده را فرومغناطیس (شکل (۱-۴ ب)) در نظر گرفتیم و برنامه را اجرا کردیم. در مرحله سوم ماده را پاد فرو مغناطیس (شکل های شکل (۱-۴ ج-ه)) در نظر گرفتیم و انرژی حالت پایه سیستم را به دست آوردیم. در جدول های (۲-۴) و (۳-۴) انرژی کل سلول برای حالت های متفاوت و تقریب های متفاوت (LSDA, LSDA+U) آورده شده است.

جدول ۲-۴: انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی متفاوت (بر حسب Ry) در تقریب LSDA

پارامغناطیس	فرومغناطیس	پادفرومغناطیس ۱	پادفرومغناطیس ۲	پادفرومغناطیس ۳
-۸۸.۰۳۲/۹۵۱۳۱	-۸۸.۰۳۵/۲۷۱۶۳	-۸۸.۰۳۵/۲۶۱۴۳	-۸۸.۰۳۵/۲۶۱۶۳	-۸۸.۰۳۴/۹۴۳۲۷

جدول ۳-۴: انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی متفاوت و انرژی های موثر مختلف (بر حسب Ry)

در تقریب LSDA+U

U_{Mn}^{eff}	U_{Nd}^{eff}	پارامغناطیس	فرومغناطیس	پادفرومغناطیس ۱	پادفرومغناطیس ۲	پادفرومغناطیس ۳
۰/۳۹۰	۰/۵۹۷	-۸۸.۰۳۲/۰۸۹۳۴	-۸۸.۰۳۴/۰۲۰۹۳	-۸۸.۰۳۳/۹۷۳۳۱	-۸۸.۰۳۳/۹۶۷۷۰	-۸۸.۰۳۳/۴۸۱۸۳
۰/۳۹۰	۰/۶۷۰	-۸۸.۰۳۲/۹۵۱۳۱	-۸۸.۰۳۳/۹۹۶۲۴	-۸۸.۰۳۳/۹۸۲۴۶	-۸۸.۰۳۳/۹۴۹۲۵	-۸۸.۰۳۳/۲۸۶۰۵
۰/۴۶۳	۰/۶۷۰	-۸۸.۰۳۱/۷۴۰۷۱	-۸۸.۰۳۳/۸۴۸۲۸	-۸۸.۰۳۳/۷۷۹۷۱	-۸۸.۰۳۳/۸۵۶۶۲	-۸۸.۰۳۳/۴۷۴۸۲
۰/۵۳۶	۰/۶۷۰	-۸۸.۰۳۱/۲۵۰۱۴	-۸۸.۰۳۳/۷۰۳۸۷	-۸۸.۰۳۳/۶۵۶۷۹	-۸۸.۰۳۳/۶۴۵۳۰	-۸۸.۰۳۲/۶۴۱۸۲
۰/۵۳۶	۰/۷۴۳	-۸۸.۰۳۲/۰۵۹۷۵	-۸۸.۰۳۳/۶۸۱۵۶	-۸۸.۰۳۳/۶۳۶۰۵	-۸۸.۰۳۳/۶۳۶۵۳	-۸۸.۰۳۳/۱۰۶۴۰

محاسبات فوق نشان می دهد که با توجه به پایین تر بودن انرژی سیستم در حالت فاز فرومغناطیس، حالت مغناطیسی سیستم در حالت پایه فرو مغناطیس می باشد که با نتایج دیگران مطابقت دارد [۲۱]. اختلاف انرژی زیاد بین حالت فاز فرومغناطیس و فاز پاد فرو مغناطیس با حالت پارا مغناطیس به این نکته دلالت دارد که حالت پایه سیستم نمی تواند پارامغناطیس باشد و در این ترکیب دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرو مغناطیس هستند که برای تعیین حالت پایه سیستم در رقابت می باشند. چون انرژی حالت پادفرومغناطیس ۲ با پاد فرومغناطیس ۱ (شکل ۴-۱) تقریباً یکسان است و از حالت پادفرومغناطیس ۳ بیشتر می باشد از این به بعد منظور از فاز پاد فرو مغناطیس آرایش مغناطیسی شکل (۴-۱، ج) می باشد. مطالعه پراش نوترونی روی نمونه NdMnO_3 نشان داد که در دمای پایین ساختار مغناطیسی سیستم پادفرومغناطیس نوع A شکل (۴-۱، ج) می باشد [۶۵].

۲-۴ گشتاورهای اسپینی و اوربیتالی

گشتاور مغناطیسی یک اتم به طور عمده شامل دو سهم اوربیتالی (μ_L) و اسپینی (μ_S) است. گشتاور مغناطیسی اسپینی یک اتم ناشی از اسپین الکترون های جفت نشده است و گشتاور مغناطیسی مداری هم ناشی از تکانه ی زاویه ای مداری الکترون ها است و از رابطه $m_{orb} = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{L(L+1)}$ بدست می آید. برآیند این دو سهم گشتاور مغناطیسی کل را تشکیل می دهند. منشا این دو کمیت در اتم ها در اکثر موارد الکترون های جفت نشده ترازهای جایگزیده d و f است. با توجه به آرایش الکترونی اتم Mn در بلور NdMnO_3 تعداد الکترون های جفت نشده آن در تراز d برابر با چهار الکترون می باشد. بنابراین در این اتم چهار الکترون جفت نشده وجود دارد. این چهار الکترون برای اتم منگنز گشتاور مغناطیسی اسپینی در حدود $4 \mu_B$ (برای هر الکترون) را تولید می کنند. اما در بلور به دلیل آثاری نظیر روی هم افتادن نوارهای انرژی این مقادیر می توانند تغییر کنند. مقادیر متفاوتی برای گشتاور مغناطیسی کل هر اتم منگنز در بلور NdMnO_3 گزارش شده است.

ابتدا به محاسبه گشتاور مغناطیسی هر اتم در ترکیب NdMnO_3 با تقریب LSDA می پردازیم، نتایج محاسبات در جدول (۴-۴) آورده شده است. با استفاده از تقریب LSDA+U نیز این محاسبات انجام و نتایج آن در جدول (۴-۵) ذکر شده است.

جدول ۴-۴: گشتاورهای مغناطیسی به ازای هر اتم در ترکیب NdMnO_3 (بر حسب μ_B)، در تقریب LSDA

	Mn	Nd	O1	O2
فرو مغناطیس	۳/۱۴۱۷۲	۳/۰۵۸۰۹	۰/۰۴۲۱۳	۰/۰۳۸۷۹
پاد فرومغناطیس	۲/۸۷۹۹۰	۳/۰۱۰۶۸	۰/۰۲۷۲۷	۰/۰۳۰۴۷

جدول ۴-۵: گشتاورهای مغناطیسی به ازای هر اتم در ترکیب NdMnO_3 (بر حسب μ_B)، در تقریب LSDA+U

	فاز	Mn	Nd	O1	O2
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = ۰/۳۹۰ \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳/۷۳۶۷۳	۲/۹۸۰۸۹	۰/۲۰۴۵	۰/۰۱۴۸۹
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = ۰/۵۹۷ \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳/۶۷۸۹۳	۲/۹۷۰۶۲	۰/۰۱۱۴۹	۰/۰۲۰۶۹
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = ۰/۳۹۰ \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳/۷۳۸۶۴	۲/۹۸۲۶۸	۰/۰۲۱۵۳	۰/۰۱۵۷۷
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = ۰/۶۷۰ \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳/۶۸۲۰۳	۲/۹۶۹۱۰	۰/۰۱۱۴۹	۰/۰۲۰۰۹
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = ۰/۴۶۳ \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳/۷۸۷۷۲	۲/۹۸۴۸۹	۰/۰۳۳۵۴	۰/۰۲۷۸۲
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = ۰/۶۷۰ \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳/۷۱۸۲۳	۲/۹۶۷۱۴	۰/۰۱۰۸۶	۰/۰۱۶۲۱
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = ۰/۵۳۶ \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳/۸۴۱۸۱	۲/۹۸۳۹۸	۰/۰۴۸۶۶	۰/۰۴۲۴۲
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = ۰/۶۷۰ \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳/۷۵۰۹۲	۲/۹۷۲۴۵	۰/۰۱۰۵۶	۰/۰۲۵۰۷
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = ۰/۵۳۶ \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳/۸۴۱۹۵	۲/۹۸۶۰۶	۰/۰۴۵۳۴	۰/۰۳۹۲۶
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = ۰/۷۴۳ \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳/۷۶۶۶۵	۲/۹۶۸۲۳	۰/۰۱۰۴۸	۰/۰۲۸۷۲

همانطور که از این دو جدول مشاهده می شود مقدار گشتاورهای کل به ازای تقریب های LSDA+U بزرگتر از مقادیر بدست آمده برای این کمیت ها به ازای تقریب LSDA می باشند. همچنین با افزایش پارامتر U این مقادیر افزایش می یابند. یعنی برای Mn با انرژی موثر 0.536 Ry گشتاور مغناطیسی از بقیه تقریب ها بیشتر است.

از مقایسه نتایج مشاهده می شود که با تقریب LSDA+U، با U های متفاوت نتایج بهتری از تقریب LSDA بدست می آید. با توجه به مقادیر محاسبه شده از تقریب های متفاوت، مشاهده می شود که گشتاور مغناطیسی منگنز که با تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ برای فاز پادفرومغناطیس محاسبه شده، تطابق بسیار خوبی با مقدار، $3/74 \mu_B$ ، ارائه شده دارد، آقای بالاگروف^۱ و همکارانش با مطالعه نمونه های $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)$ و اندازه گیری پراش نوترونی مشاهده کردند که با کاهش درصد x گشتاور مغناطیسی منگنز افزایش می یابد، آنها با برون یابی و انطباق داده ها گزارش کردند که μ_{Mn} در $x=0$ برابر $3/74 \mu_B$ می باشد [۶۱]. در کار دیگری برای نمونه NdMnO_3 با پراش نوترون مقدار $\mu_{\text{Mn}} = 3/22 \mu_B$ و $\mu_{\text{Nd}} = 1/22 \mu_B$ گزارش شده است [۶۶].

۳-۴ چگالی حالات^۲ (DOS)

منحنی چگالی حالت های یک اتم چگونگی توزیع ویژه حالت های الکترونی آن اتم برحسب انرژی را نشان می دهد. سطح زیر نمودار چگالی حالت ها در هر بازه انرژی برابر تعداد حالات مجاز الکترون در آن گستره انرژی است. مطابق با مفاهیم مکانیک کوانتومی برای یک دستگاه الکترونی در حالت پایه، ویژه حالت ها زیر تراز فرمی جای می گیرند و احتمال حضور آنها در بالای تراز فرمی صفر است. بنابراین سطح زیر نمودار چگالی حالت های الکترونی یک اتم تا انرژی فرمی برابر با عدد اشغال آن

¹ A. M. Balagurov

² Density of states

اوربیتال می باشد. اگر برای یک انرژی معین تعداد حالت های الکترونی زیاد باشد تبهگنی چگالی حالت های الکترونی در این انرژی زیاد است.

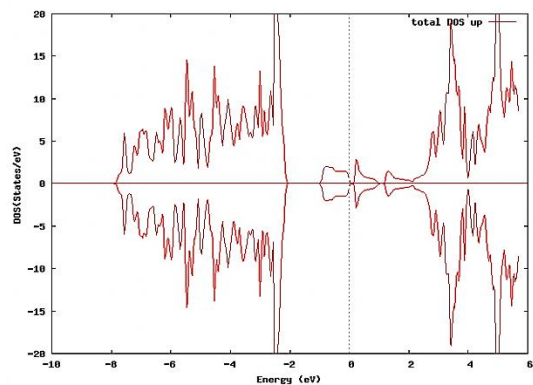
ما در ادامه به بررسی نمودار چگالی حالات الکترونی و تاثیر تقریب های در نظر گرفته شده در هر یک از فاز های فرو مغناطیس و پادفرومغناطیس بطور جداگانه می پردازیم.

۳-۴-۱ حالت پاد فرو مغناطیس

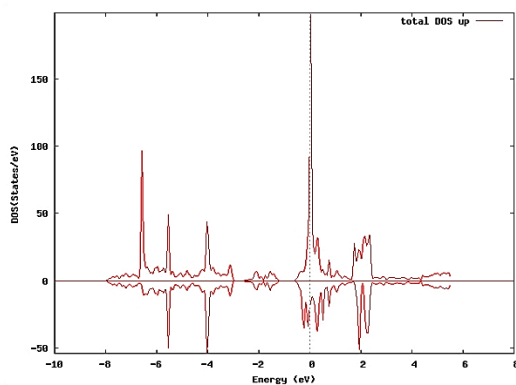
شکل (۲-۴) نمودار های چگالی حالت های الکترونی کل بلور NdMnO_3 را در تقریب LSDA و LSDA+U با انرژی های متفاوت نشان می دهد. قسمت y های مثبت چگالی حالت ها را برای اسپین بالا و y های منفی برای اسپین پایین رسم شده است. در این شکل ها انرژی فرمی را صفر اختیار کرده ایم. این مقادیر انرژی در جدول ۴-۶ آورده شده است. همانطور که از این شکل ها مشاهده می شود نمودار حالت های با اسپین بالا و پایین آن کاملا متقارن هستند و می توانند اثر همدیگر را خنثی کنند، که نشان دهنده خاصیت پادفرومغناطیس این ترکیب است. در شکل (۲-۴، الف) چگالی حالت های کل در انرژی فرمی غیر صفر می باشد که نشان دهنده خاصیت فلزی این بلور می باشد. ولی در شکل های (۲-۴، ب-و) این نمودار سطح فرمی را در صفر قطع می کند که نشان دهنده خاصیت غیر فلزی این بلور می باشد. و طبق گزارشات تجربی این بلور دارای خاصیت غیر فلزی است [۲۱]. پس تقریب LSDA+U نتایج واقعی تری را ارائه می کند.

جدول ۴-۶: انرژی فرمی در حالت پادفرومغناطیس در تقریب های LSDA و LSDA+U

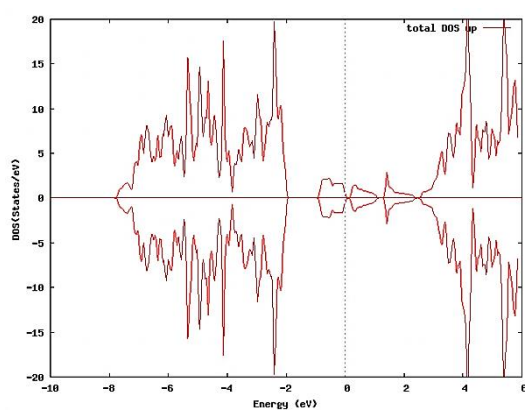
$U_{\text{eff Mn}} \text{ (Ry)}$	$U_{\text{eff Nd}} \text{ (Ry)}$	انرژی فرمی (Ry)
LSDA	LSDA	۰/۷۹۷۷۵
۰/۳۹۰	۰/۵۹۷	۰/۷۸۲۷۹
۰/۳۹۰	۰/۶۷۰	۰/۷۸۵۵۴
۰/۴۶۳	۰/۶۷۰	۰/۷۶۹۰۱
۰/۵۳۶	۰/۶۷۰	۰/۷۵۳۶۹
۰/۵۳۶	۰/۷۴۳	۰/۷۵۶۱۹



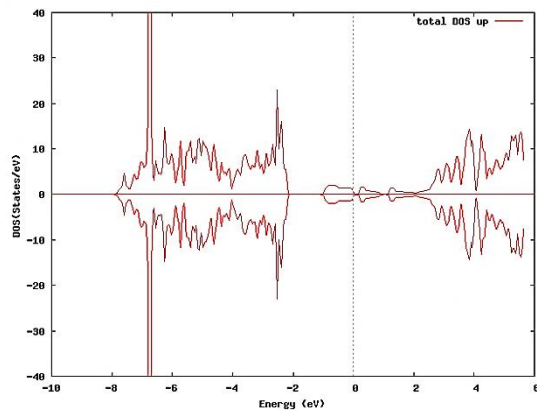
(ب)



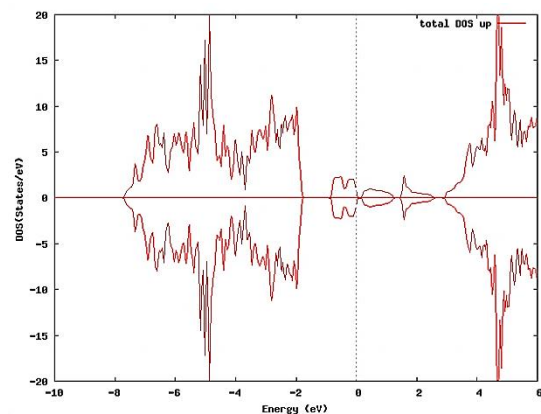
(الف)



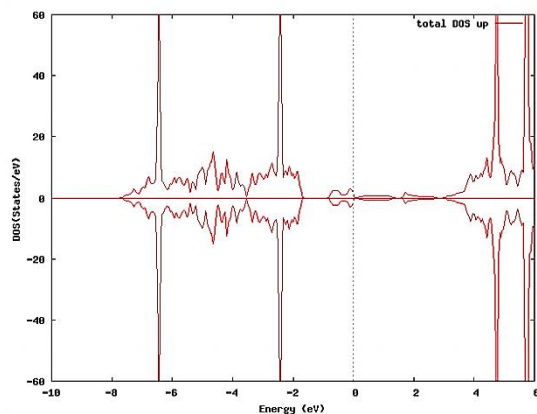
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۲: چگالی حالت کل (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با

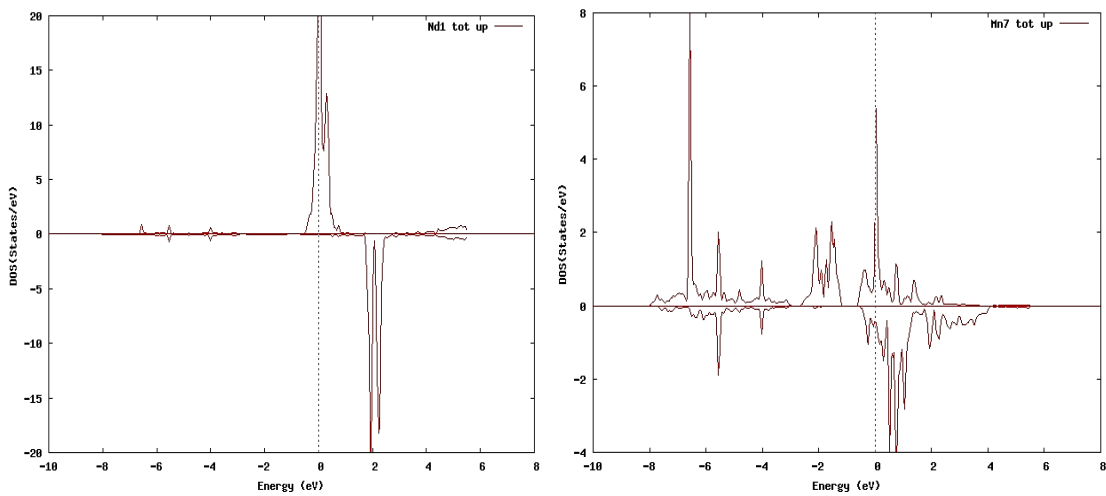
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry} \text{ (ج) } U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry} \text{ (ب)}$$

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry} \text{ (ه) } U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry} \text{ (د)}$$

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry} \text{ (و)}$$

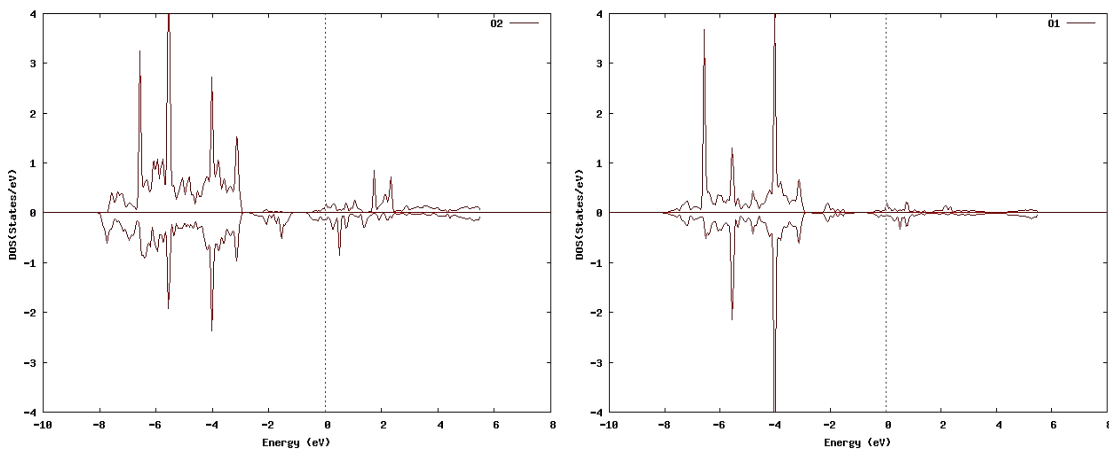
چگالی حالت محاسبه شده از تقریب LSDA با گزارشات کارهای تئوری بدون اعمال انرژی هابارد سازگار است [۶۳].

شکل های ۳-۴ الی ۸-۴ چگالی اتم های مختلف را نشان می دهند که با تقریب های LSDA و LSDA+U با انرژی های متفاوت محاسبه شده اند. در این شکل ها، چگالی حالت کل برای اتم Mn در شکل های الف، اتم Nd در شکل های ب، اتم O1 در شکل های ج و اتم O2 در شکل های د نشان داده شده اند.



ب

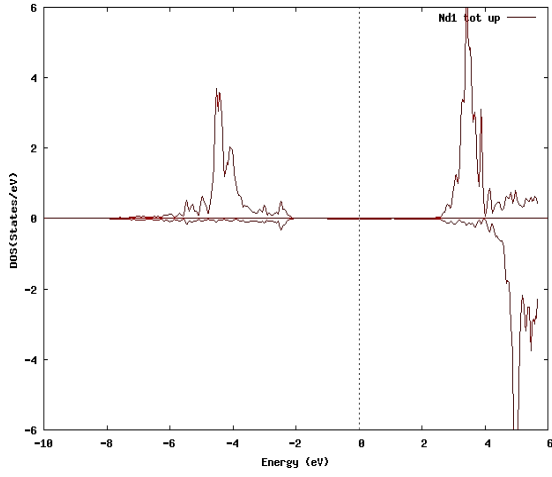
الف



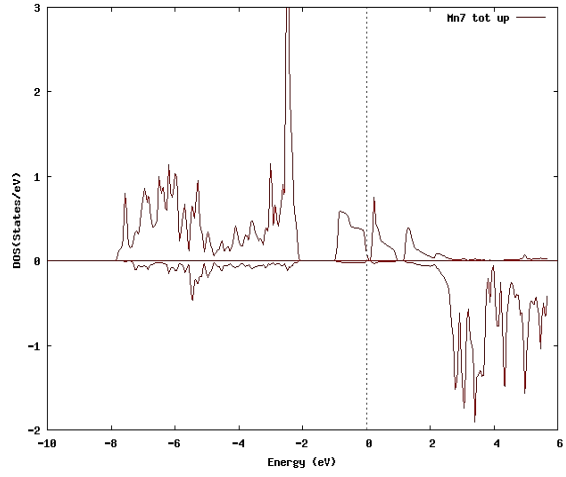
د

ج

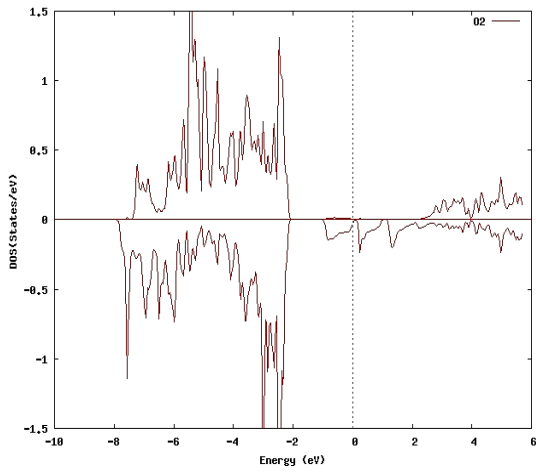
شکل ۳-۴: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA



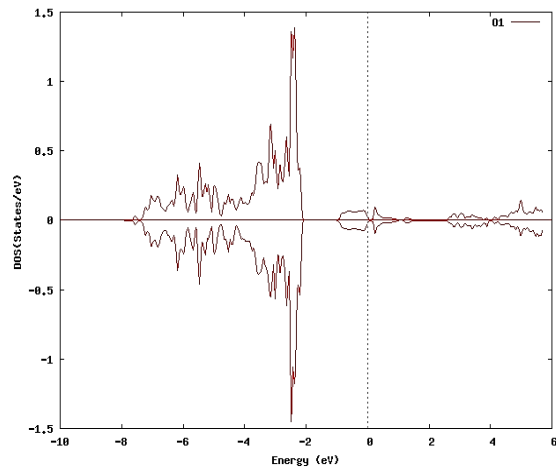
ب



الف



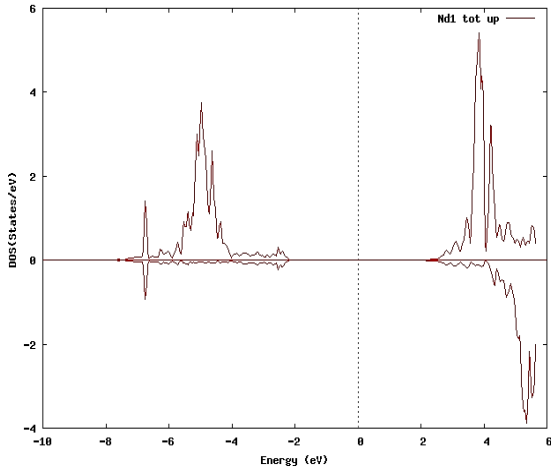
د



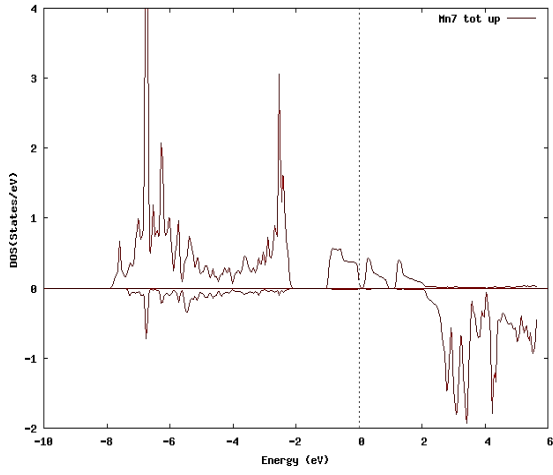
ج

شکل ۴-۴: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

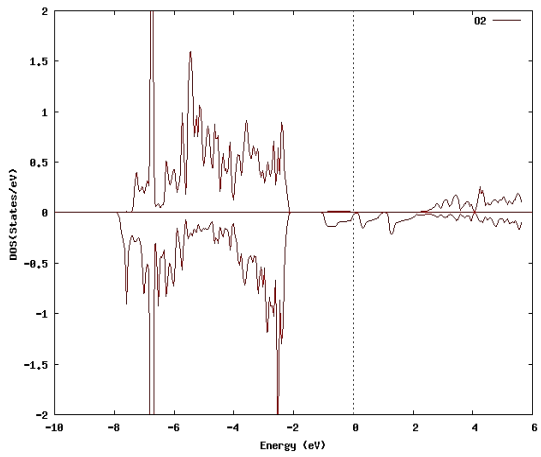
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$$



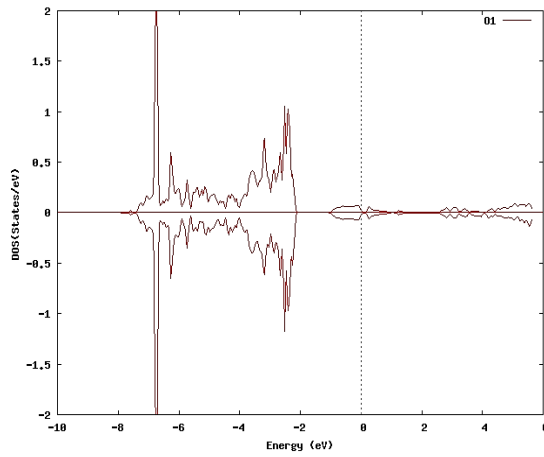
ب



الف



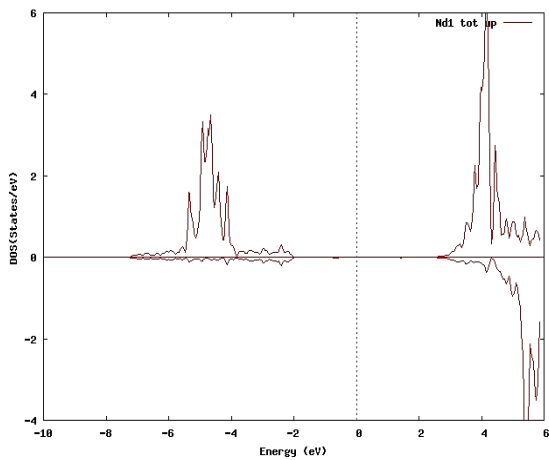
د



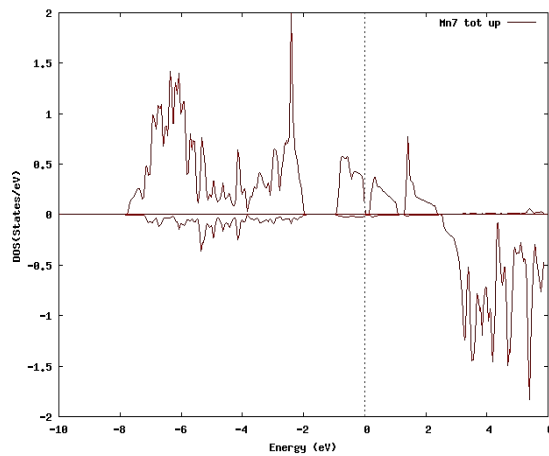
ج

شکل ۴-۵: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2. در تقریب LSDA+U با

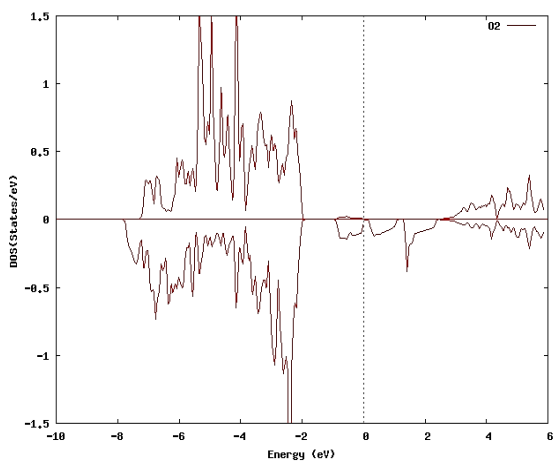
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.67 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.39 \text{ Ry}$$



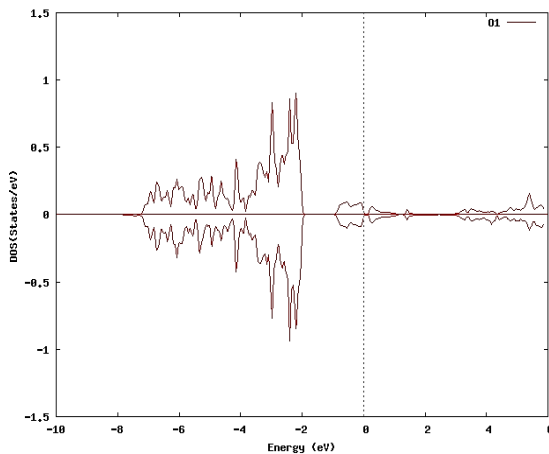
ب



الف



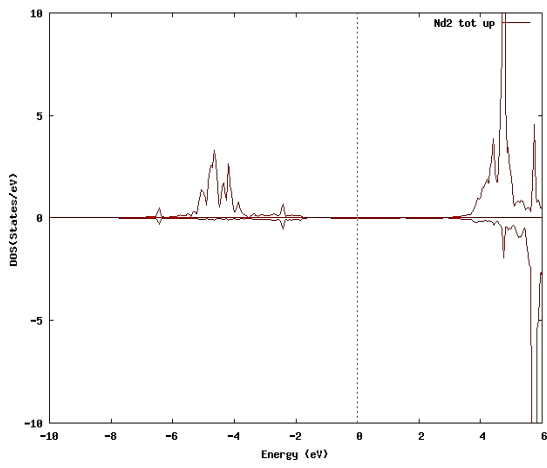
د



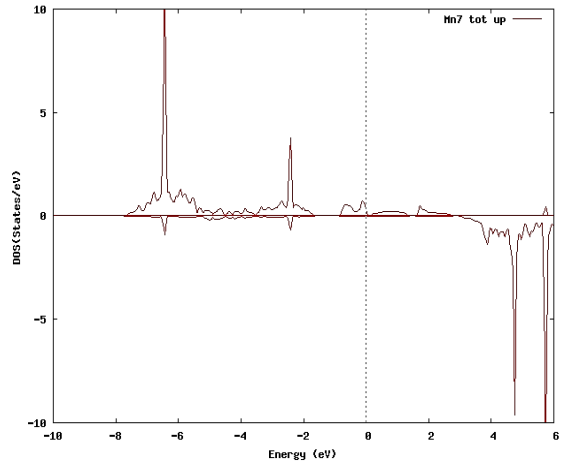
ج

شکل ۴-۶: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn, ب: Nd, ج: O1 و د: O2, در تقریب LSDA+U با

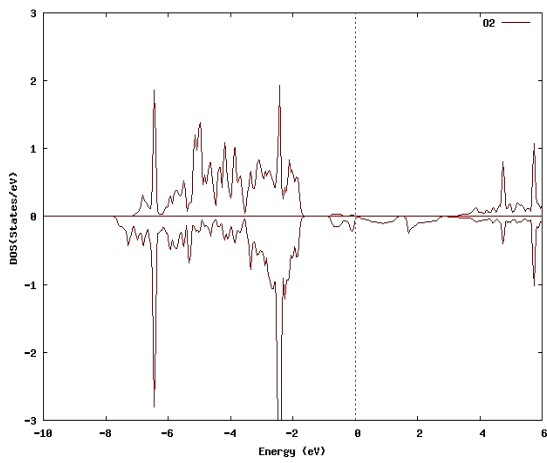
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.67 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$$



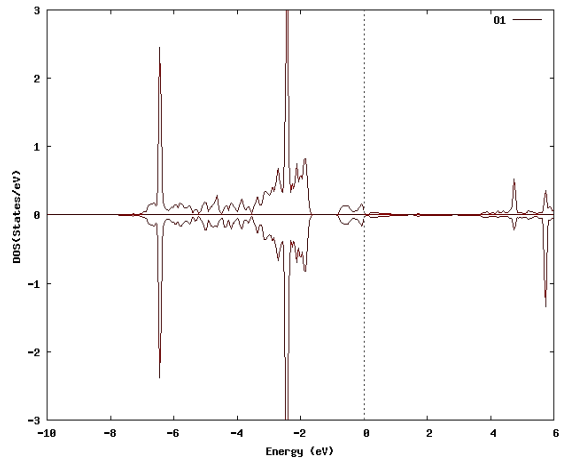
ب



الف



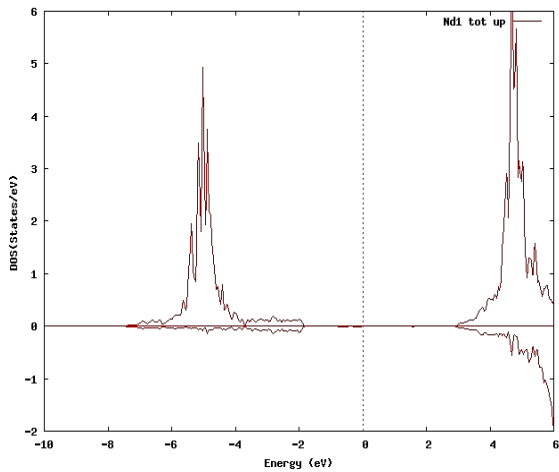
د



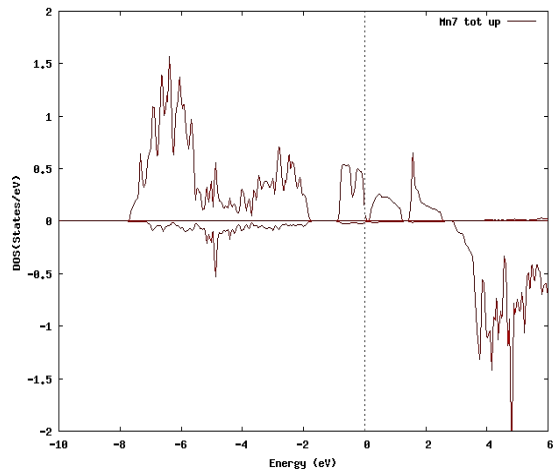
ج

شکل ۴-۷: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

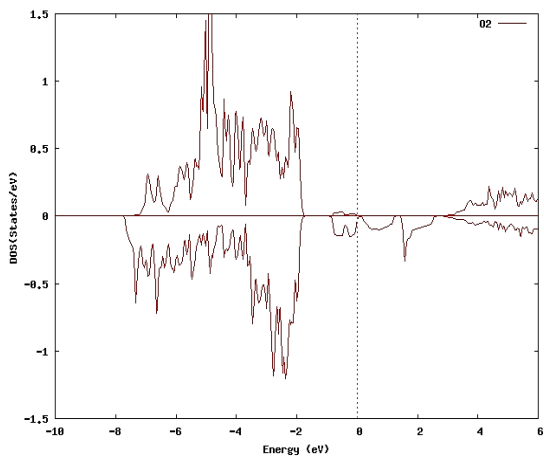
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$$



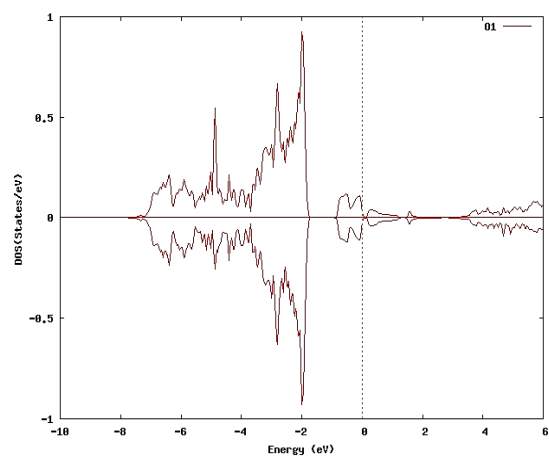
ب



الف



د



ج

شکل ۴-۸: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

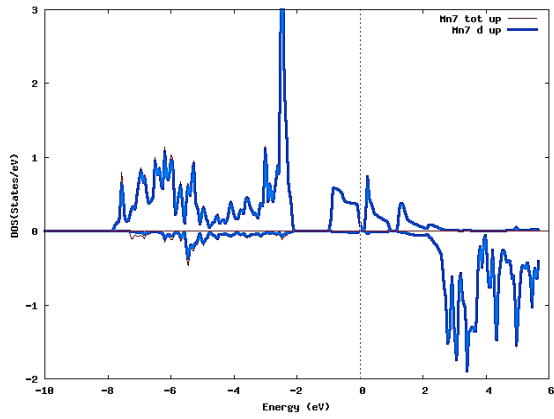
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$$

همانطور که از شکل های الف به وضوح می توان دید، منحنی های مربوط به اسپین های بالا و پایین در اتم های منگنز متقارن نمی باشند، بنابراین این اتم ها در بلور خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند. از طرفی منحنی چگالی حالت های الکترونی اتم منگنز در تمام تقریب های LSDA+U در سطح فرمی بیشترین چگالی حالت را نسبت به دیگر اتم ها در بلور دارد، بنابراین الکترون های این اتم

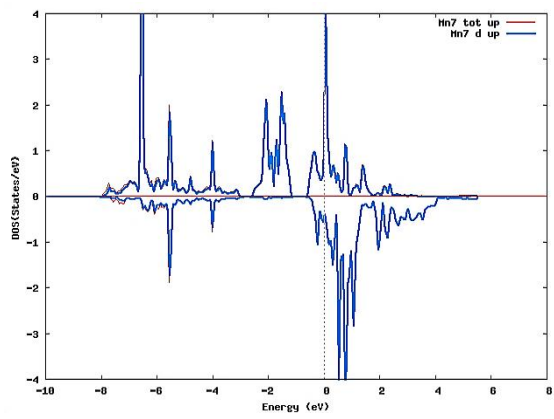
در بعضی از خواص بلور مثل حامل های رسانش و خاصیت مغناطیسی این ترکیب نقش اساسی دارند. حالات با اسپین بالای اتم منگنز در یک دامنه وسیعی از انرژی، از مقدار 8eV تا 2eV گسترده شده است، و گستره اسپین پایین اتم منگنز از حدود 2eV بالای سطح فرمی شروع می شود. همانطور که در شکل های ب دیده می شود چگالی حالت اسپینی بالا و پایین در اتم های نئودیم متقارن نمی باشند بنابراین این اتم ها در بلور نیز خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند. منحنی چگالی حالات برای اتم های نئودیم در تقریب LSDA انرژی فرمی را در مقدار غیر صفر قطع می کند، ولی با اعمال انرژی در تقریب LSDA+U چگالی حالات مربوط به این اتم از سطح انرژی فرمی فاصله می گیرند که می توان نتیجه گرفت که الکترون های نئودیم کاملاً جایگزیده اند. گستره انرژی این اتم در تقریب LSDA از 0.5eV تا 0.5eV برای اسپین بالا و از 1.5eV تا 2.5eV می باشد و در تقریب LSDA+U با انرژی های متفاوت، متفاوت می باشد. چگالی حالات مربوط به اسپین بالای اتم نئودیم برای انرژی $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597\text{ Ry}$ از 5eV تا 3.5eV و 3eV تا 4eV و برای اسپین پایین از 4eV شروع می شود.

همان طور که از شکل های ج و د مشاهده می شود منحنی مربوط به چگالی حالت های الکترونی اتم های اکسیژن در حالت های با اسپین بالا و پایین متقارن می باشند، که نشان می دهد که این اتم ها برخلاف اتم منگنز یک اتم غیرمغناطیسی هستند. بیشترین چگالی حالات برای این اتم ها در گستره انرژی 8eV تا 2eV می باشد و نیز یک چگالی حالت اندکی در نزدیکی سطح فرمی دارد.

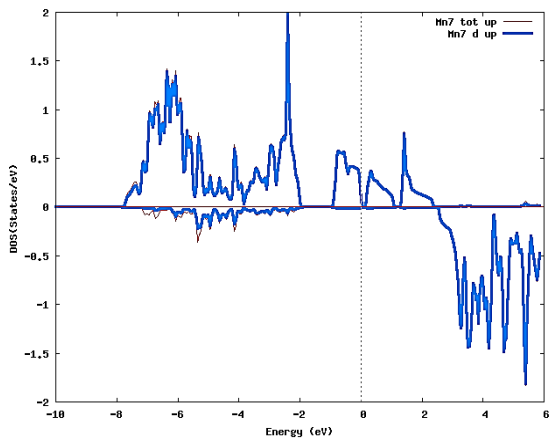
شکل (۹-۴) نمودار چگالی حالت های الکترونی کل اتم منگنز و اوربیتال d آن را نشان می دهد.



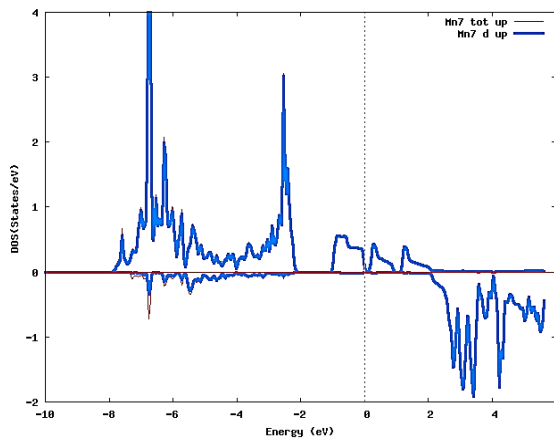
(ب)



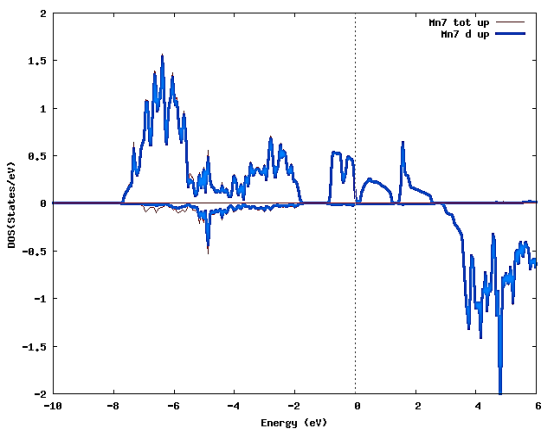
(الف)



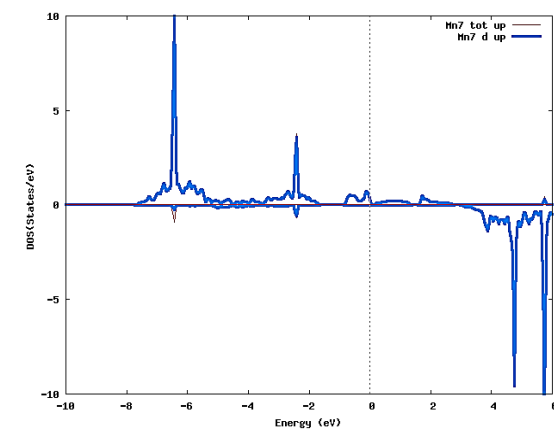
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۹: چگالی حالت کل اتم منگنز و اوربیتال d آن در

(الف) تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$

(ج) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ (د) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$

(ه) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ (و) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$

همانطور که این شکل ها نشان می دهند سهم اوربیتال d اتم منگنز در مقایسه با سایر اوربیتال ها در نمودار چگالی حالت ها خیلی بیشتر است و این اوربیتال در تقریب LSDA+U با انرژی های متفاوت، شکل های (۴-۹، ب-و) نزدیک ترین اوربیتال به سطح فرمی است. همانطور که مشاهده می شود نمودارهای اسپین بالا و پایین با هم متقارن نیستند که نشان دهنده خاصیت مغناطیسی این اوربیتال می باشد. در نتیجه خاصیت مغناطیسی اتم منگنز در ترکیب NdMnO_3 از الکترون های 3d ناشی می شود، و نیز این اوربیتال نقش اساسی در رسانش ایفا می کند.

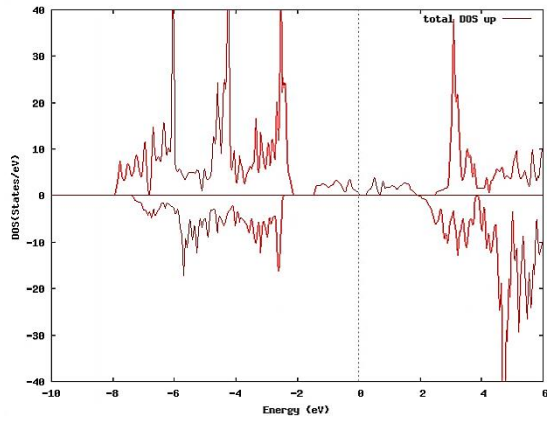
گسترده گی فضایی بالای اوربیتال های ۳d منگنز نشانگر یک هیبریداسیون قوی بین اوربیتال های $\text{Mn } 3d$ و $2p$ اکسیژن است. این بدان معنی است که حالات گسترده Mn پیوندهای قوی به وجود می آورند. چگالی حالت محاسبه شده اوربیتال ۳d اتم منگنز از تقریب LSDA+U با گزارشات کارهای تئوری از تقریب GGA+U سازگار است [۶۴].

۴-۳-۲ فاز فرومغناطیس

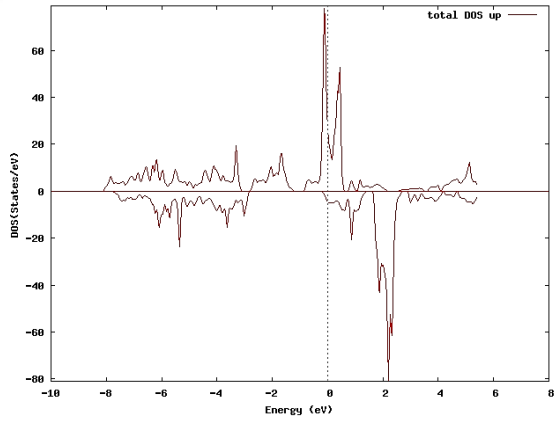
نمودار های چگالی حالت های الکترونی کل بلور NdMnO_3 در تقریب LSDA و LSDA+U با انرژی های موثر متفاوت در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. در این شکل ها نیز انرژی فرمی را صفر اختیار کرده ایم که مقادیر انرژی فرمی در جدول ۴-۷ آورده شده است.

جدول ۴-۱۶: انرژی فرمی در حالت فرومغناطیس در تقریب های LSDA و LSDA+U

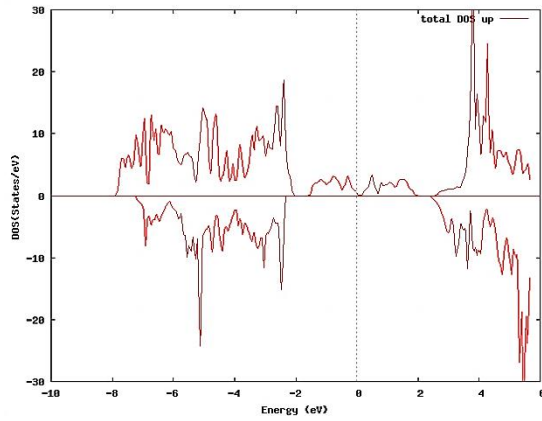
$U_{\text{eff Mn}} (\text{Ry})$	$U_{\text{eff Nd}} (\text{Ry})$	انرژی فرمی
LSDA	LSDA	۰/۸۰۳۷۵
۰/۳۹۰	۰/۵۹۷	۰/۷۹۲۴۲
۰/۳۹۰	۰/۶۷۰	۰/۷۹۳۶۷
۰/۴۶۳	۰/۶۷۰	۰/۷۸۳۰۲
۰/۵۳۶	۰/۶۷۰	۰/۷۷۵۱۵
۰/۵۳۶	۰/۷۴۳	۰/۷۷۵۹۷



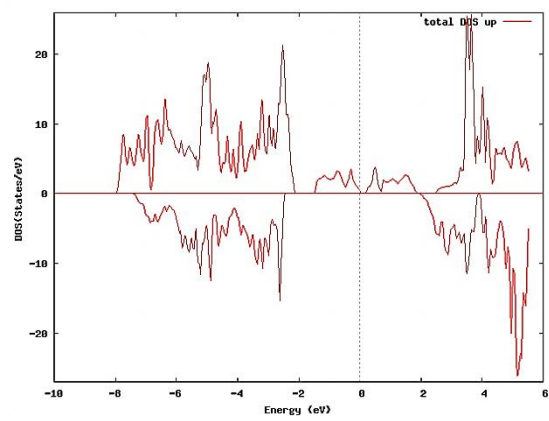
(ب)



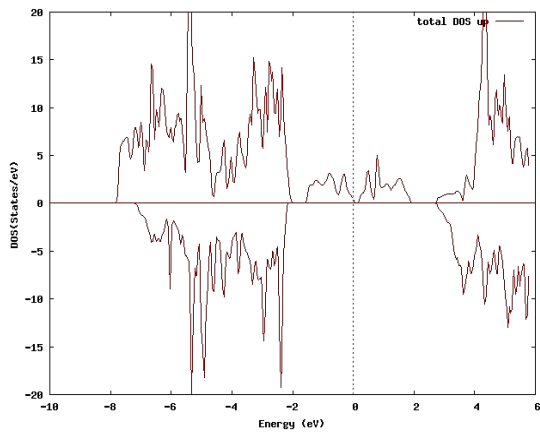
(الف)



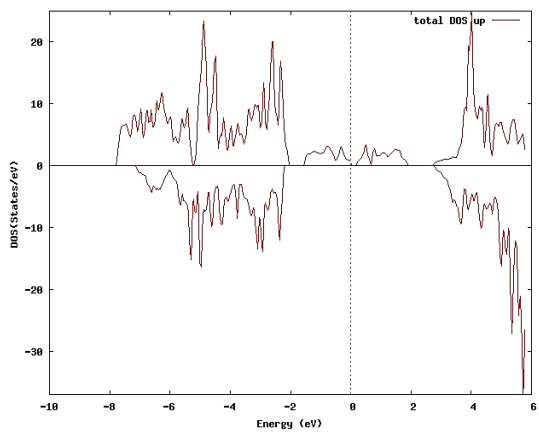
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۱۰: چگالی حالت کل (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با

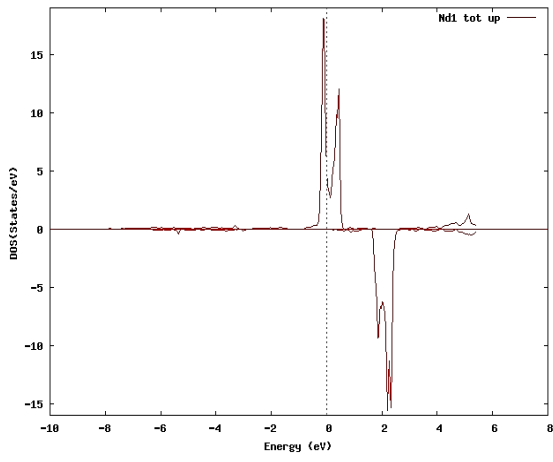
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry} \text{ (ب) } U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry} \text{ (ج)}$$

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry} \text{ (د) } U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry} \text{ (ه)}$$

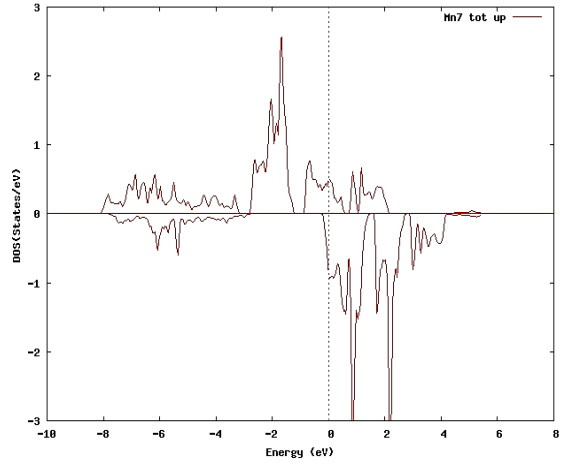
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry} \text{ (و)}$$

همانطور که از این شکل ها مشاهده می شود نمودار حالت های با اسپین بالا و پایین آن متقارن نیستند، که نشان دهنده خاصیت فرومغناطیس این ترکیب است. در شکل (۴-۱۰، الف) این نمودار سطح فرمی را در مقدار غیر صفر قطع می کند که نشان دهنده خاصیت فلزی این بلور می باشد. در شکل (۴-۱۰، ب-و) در هر دو حالت اسپین پایین و بالا سطح فرمی را در صفر قطع می کند که خاصیت غیر فلزی است. پس در این حالت به جواب های تجربی نزدیک می شویم و باز هم می بینیم که تقریب LSDA+U بهتر جواب می دهد. چگالی حالت کل با تقریب LSDA با محاسبات تئوری دیگران بدون اعمال انرژی قابل مقایسه است [۶۳].

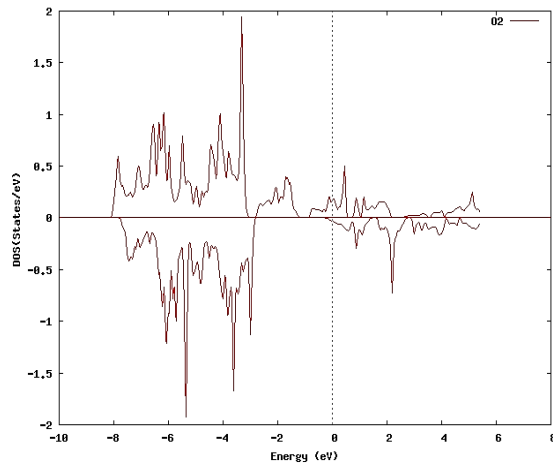
در شکل های ۴-۱۱ الی ۴-۱۶ چگالی حالات اتم های مختلف با تقریب LSDA و LSDA+U با انرژی های موثر متفاوت آورده شده اند. در این شکل ها، چگالی حالت کل برای اتم Mn در شکل های الف، اتم Nd در شکل های ب، اتم O1 در شکل های ج و اتم O2 در شکل های د نشان داده شده اند.



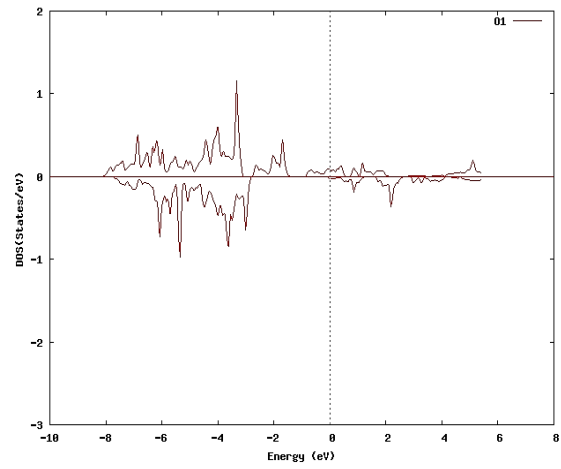
ب



الف

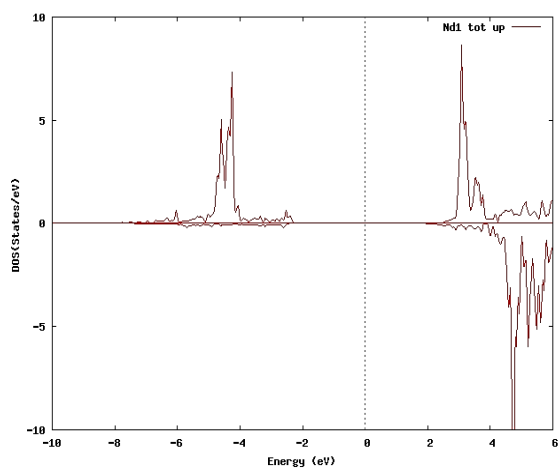


د

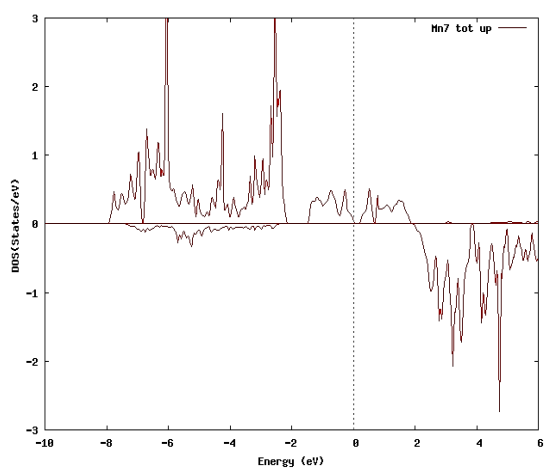


ج

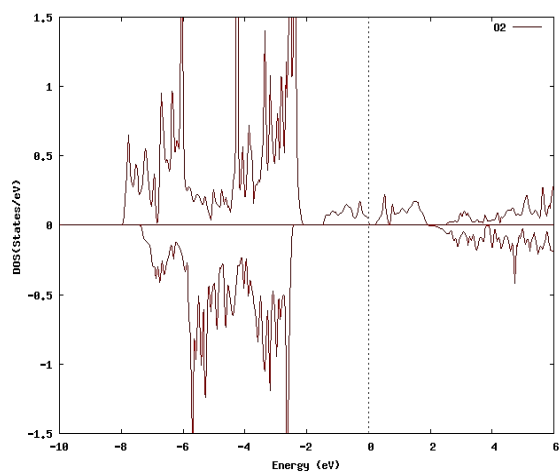
شکل ۴-۱۱: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA



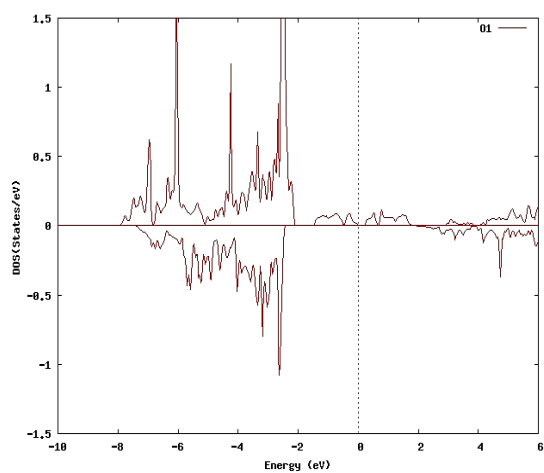
ب.



الف



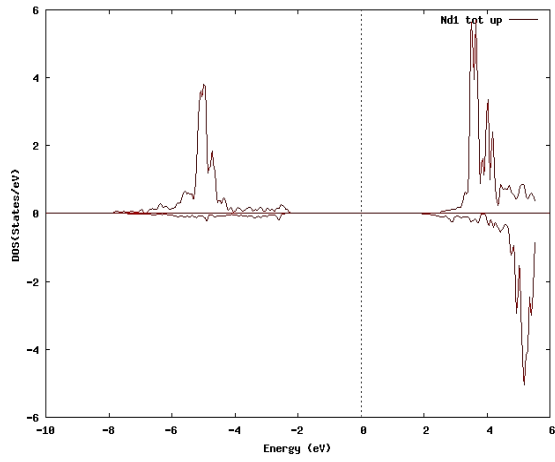
د



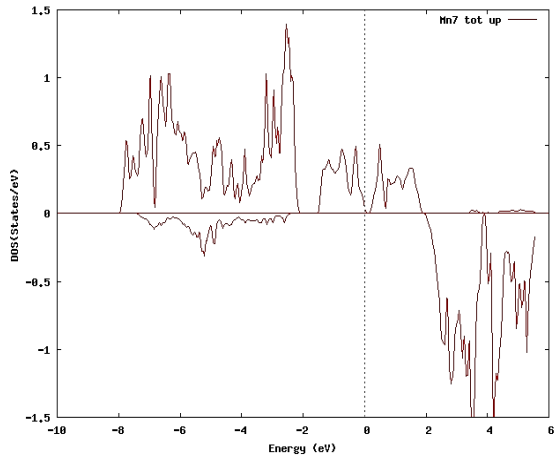
ج

شکل ۴-۱۲: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

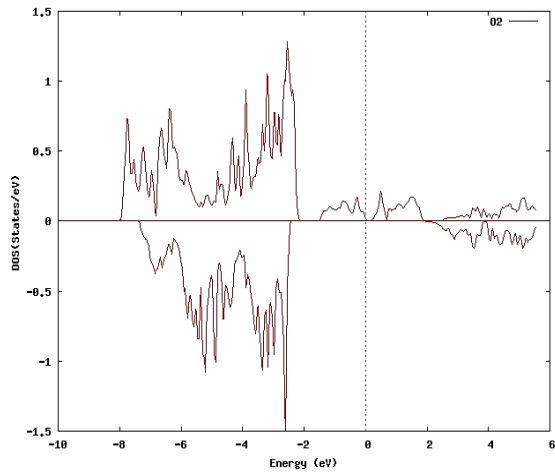
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$$



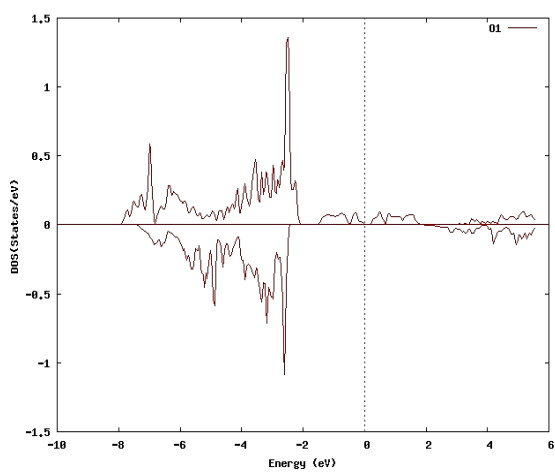
ب



الف



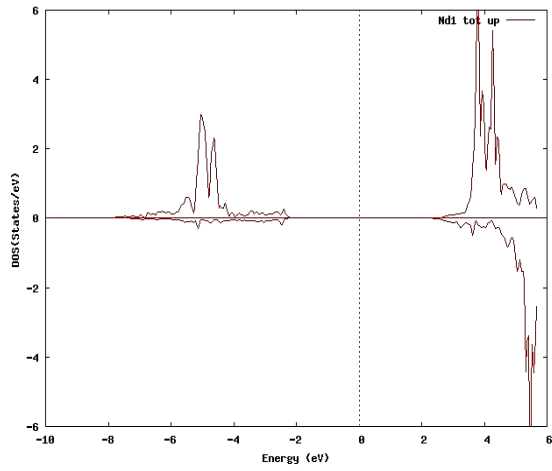
د



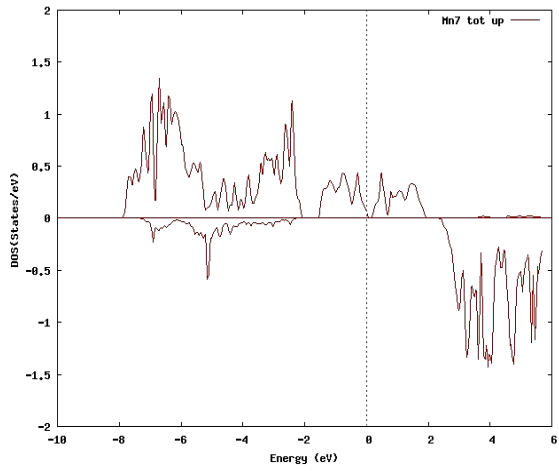
ج

شکل ۴-۱۳: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

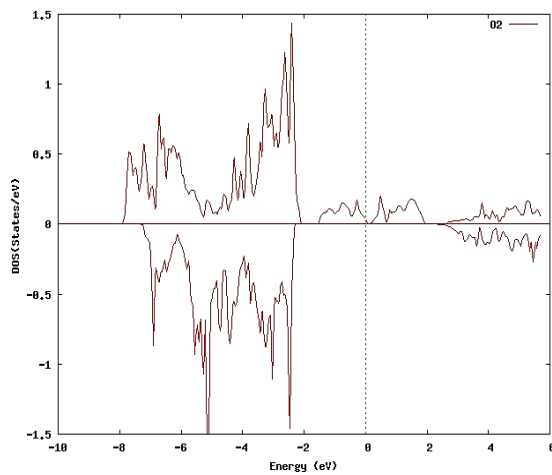
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.67 \cdot \text{Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.39 \cdot \text{Ry}$$



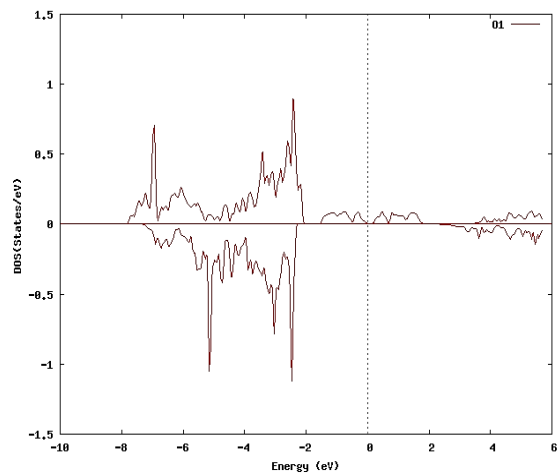
ب



الف



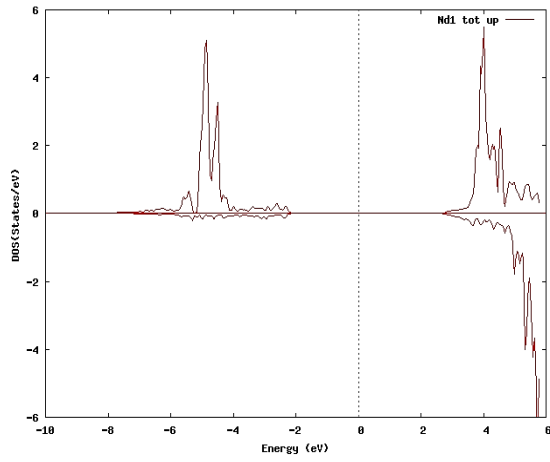
د



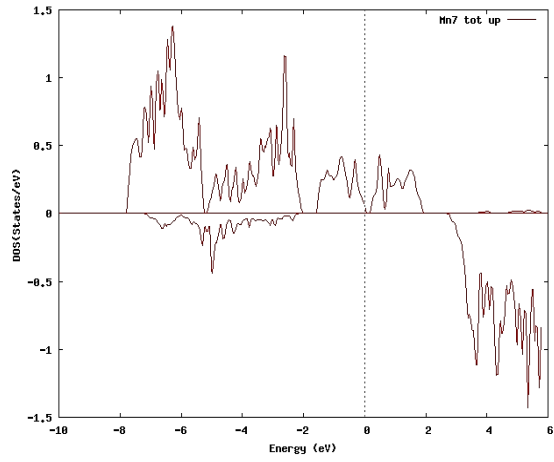
ج

شکل ۴-۱۴: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

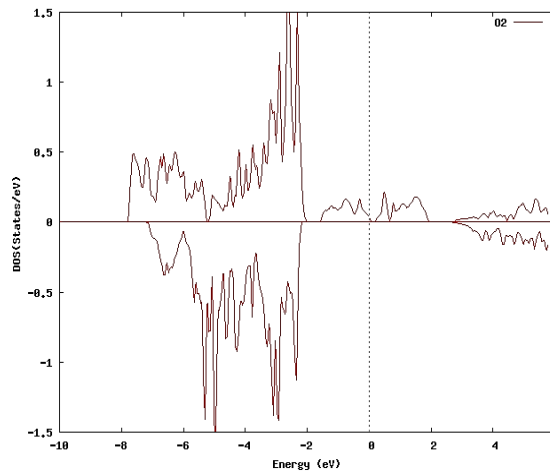
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.67 \cdot \text{Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$$



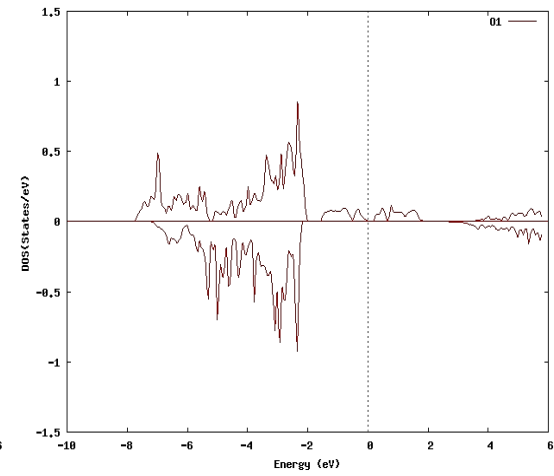
ب



الف



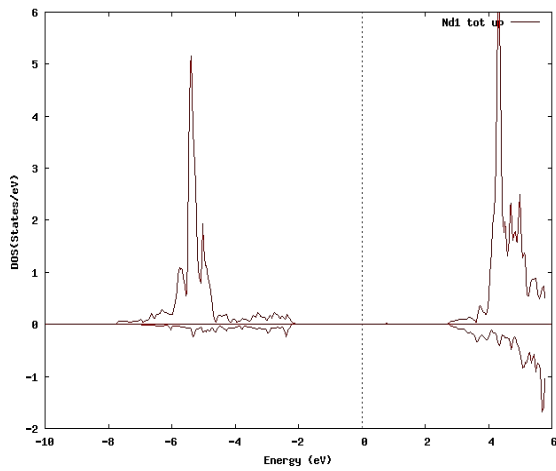
د



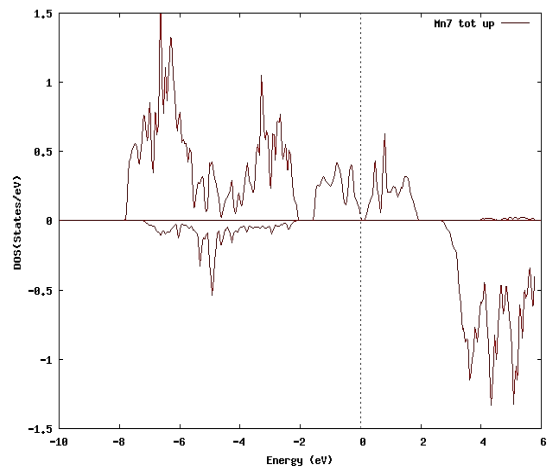
ج

شکل ۴-۱۵: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn, ب: Nd, ج: O1 و د: O2, در تقریب LSDA+U با

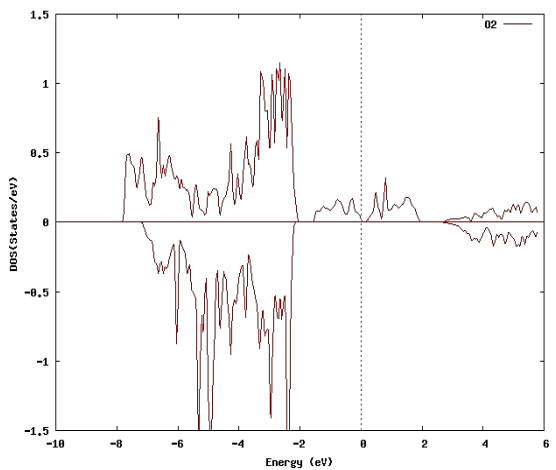
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$$



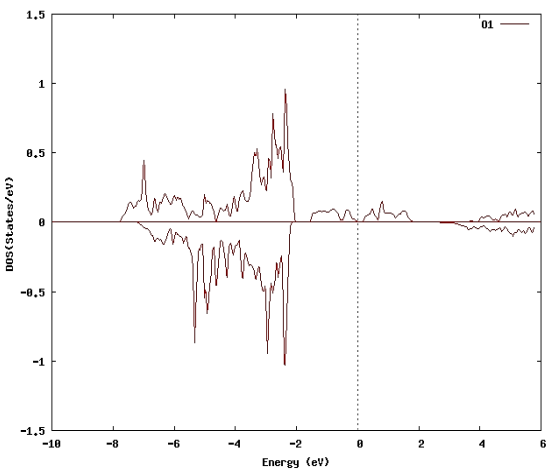
ب



الف



د



ج

شکل ۴-۱۶: چگالی حالت کل اتم ها الف: Mn، ب: Nd، ج: O1 و د: O2، در تقریب LSDA+U با

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$$

همانطور که از شکل (۴-۱۱) مشاهده می شود در تقریب LSDA بلور دارای خاصیت فلزی است و چگالی حالت الکترون های لایه خارجی اتم منگنز با اسپین های پایین (محور منفی y) و نئودیمیم با اسپین های بالا (محور مثبت y) نزدیک سطح فرمی قرار دارند.

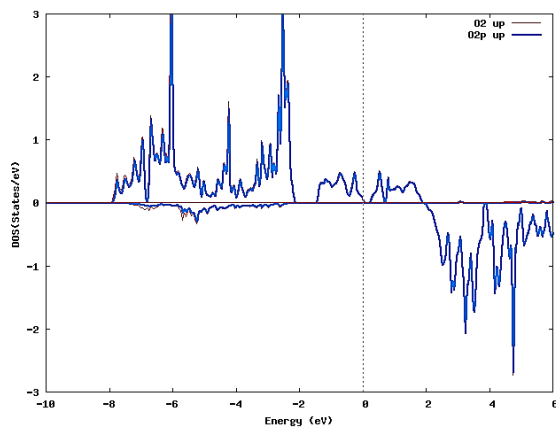
از شکل های الف در تقریب های LSDA و LSDA+U به وضوح می توان دید، منحنی های مربوط به اسپین های بالا و پایین در اتم های منگنز در فاز فرومغناطیس هم متقارن نمی باشند. بنابراین این اتم ها در خاصیت مغناطیسی سیستم نقش دارند. از طرفی منحنی چگالی حالت های الکترونی اتم منگنز در تمام تقریب های LSDA+U در سطح فرمی بیشترین چگالی حالت را نسبت به دیگر اتم ها در بلور دارد. بنابراین الکترون های این اتم در بعضی از خواص بلور مثل حامل های رسانش و خاصیت مغناطیسی این ترکیب نقش اساسی دارند. و نیز حالات با اسپین بالای اتم منگنز در یک دامنه وسیعی از انرژی، از مقدار -1eV تا 2eV گسترده شده است، و گستره اسپین پایین اتم منگنز از حدود 2eV بالای سطح فرمی در انرژی $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و در $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ از حدود $2/5\text{eV}$ و در انرژی $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ از حدود 3eV شروع می شود. و مشاهده می شود که با اعمال انرژی های متفاوت تغییرات چگالی حالات اتم منگنز کم است که این نشان می دهد که الکترون های این اتم در نزدیکی سطح فرمی کاملاً جایگزیده نیستند.

همان گونه که در شکل های ب دیده می شود چگالی حالت اسپینی بالا و پایین در اتم های نئودیم نیز متقارن نمی باشند بنابراین این اتم ها نیز ممکن است در خاصیت مغناطیسی سیستم نقش داشته باشند. منحنی چگالی حالات برای اتم های نئودیم در تقریب LSDA انرژی فرمی را در مقدار غیر صفر قطع می کند، ولی با اعمال انرژی در تقریب LSDA+U چگالی حالات مربوط به این اتم از انرژی فرمی فاصله می گیرند که می توان نتیجه گرفت که الکترون های نئودیم کاملاً جایگزیده اند. گستردگی چگالی حالات برای اسپین بالا در این اتم در تقریب LSDA از انرژی $0/5\text{eV}$ زیر انرژی فرمی تا $0/5\text{eV}$ بالای این انرژی و از $1/5\text{eV}$ تا $2/5\text{eV}$ بالای انرژی فرمی می باشد و در تقریب LSDA+U با انرژی های مختلف، متفاوت می باشد. مثلاً چگالی حالات مربوط به اسپین بالای اتم نئودیم برای انرژی $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ از $-5/5\text{eV}$ تا $-4/5\text{eV}$ و $3/5\text{eV}$ تا $4/5\text{eV}$ قرار دارد و برای اسپین پایین از $4/5\text{eV}$ شروع می شود. و همانطور که گفتیم این تغییرات زیاد چگالی حالت برای اتم نئودیم در نزدیکی سطح فرمی به دلیل جایگزیدگی الکترون های این اتم می باشد.

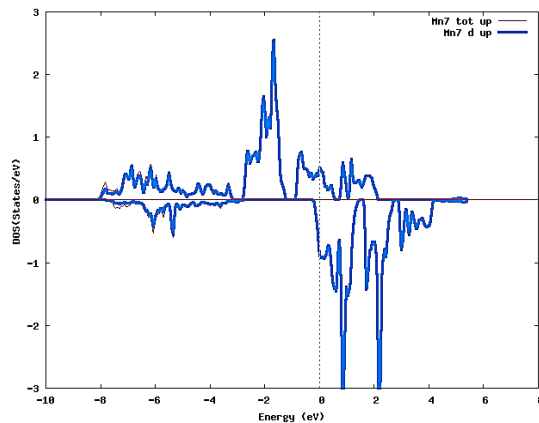
همان طور که از شکل های ج و د مشاهده می شود منحنی مربوط به چگالی حالت های الکترونی اتم-های اکسیژن در حالت های با اسپین بالا و پایین متقارن می باشند، پس در این فاز هم این اتم های اکسیژن برخلاف اتم های منگنز غیرمغناطیسی هستند. بیشترین چگالی حالات برای این اتم ها در گستره انرژی $8eV$ تا $2eV$ می باشد و نیز یک چگالی حالت اندکی در نزدیکی سطح فرمی دارد.

شکل (۴-۱۷) نمودار چگالی حالت های الکترونی کل اتم منگنز و اوربیتال d آن را در تقریب های متفاوت نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود بیشترین سهم در چگالی حالات اتم منگنز در نزدیکی سطح فرمی مربوط به سهم اوربیتال d آن اتم است. این اوربیتال در تقریب $LSDA+U$ با انرژی های متفاوت، شکل های (۴-۱۷، ب-و) نزدیک ترین اوربیتال به سطح فرمی است و چون در قبل گفتیم که نقش اساسی در رسانش مربوط به اتم منگنز است پس این مربوط به اوربیتال $3d$ این اتم است. همان گونه که مشاهده می شود نمودارهای اسپین بالا و پایین با هم متقارن نیستند که نشان دهنده خاصیت مغناطیسی این اوربیتال می باشد. در نتیجه خاصیت مغناطیسی اتم منگنز در ترکیب $NdMnO_3$ از الکترون های $3d$ ناشی می شود.

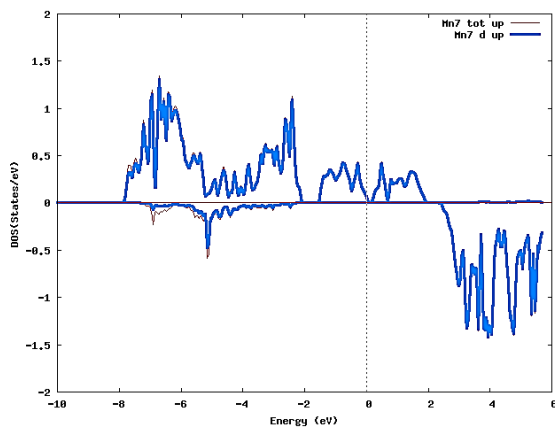
به دلیل گستردگی فضایی زیاد اوربیتال های $3d$ منگنز در ناحیه گستردگی اوربیتال های اتم اکسیژن یک هیبریداسیون قوی بین اوربیتال های $3d$ Mn و $2p$ O وجود دارد. این بدان معنی است که حالات گسترده Mn پیوندهای قوی به وجود می آورند. چگالی حالت محاسبه شده اوربیتال $3d$ اتم منگنز از تقریب $LSDA+U$ با گزارشات کارهای تئوری از تقریب $GGA+U$ سازگار است [۶۴].



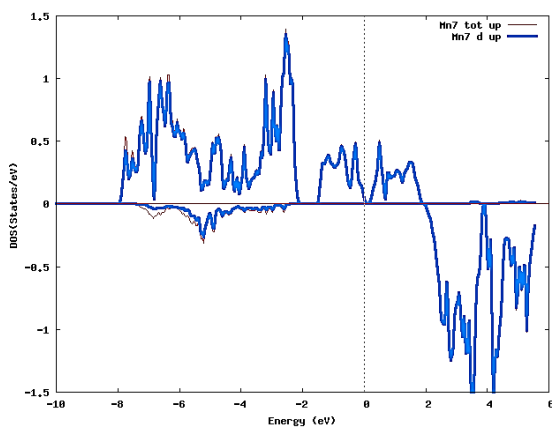
(ب)



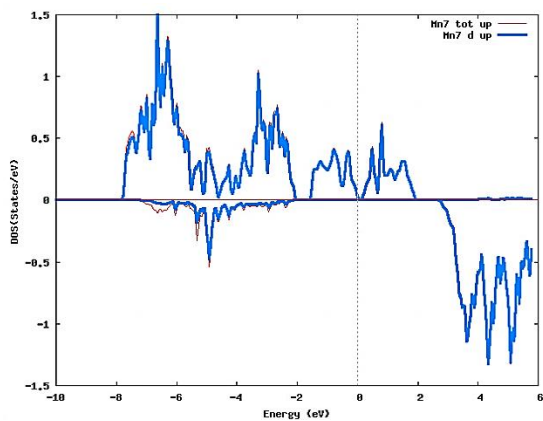
(الف)



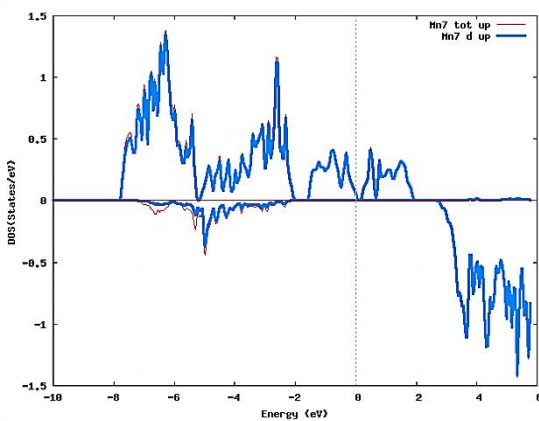
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۱۷: چگالی حالت کل اتم منگنز و اوربیتال d آن در

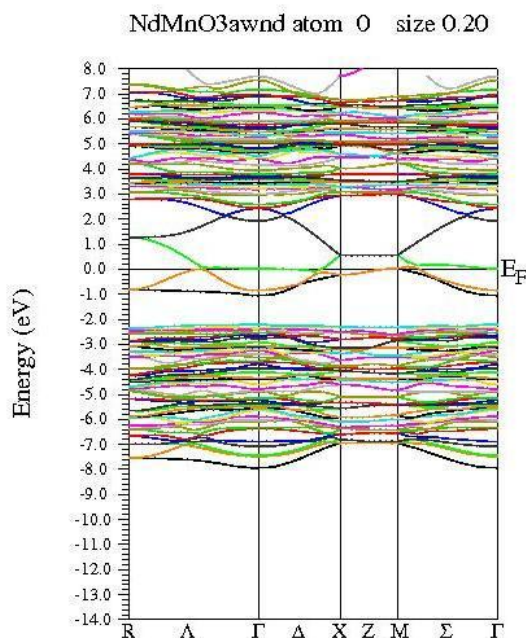
(الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$
 (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$
 (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.743 \text{ Ry}$

۴-۴ ساختار نواری

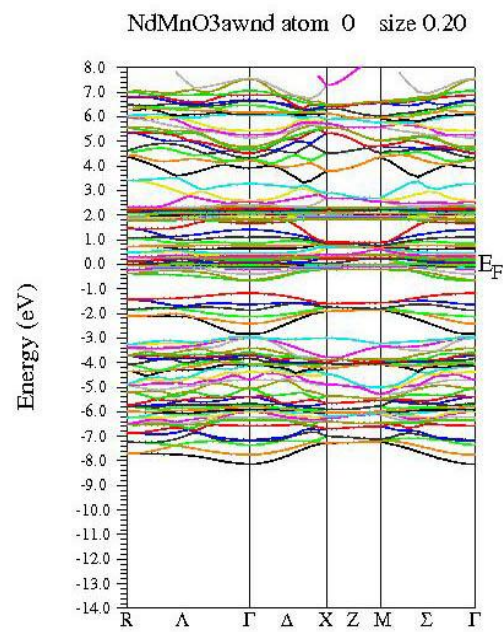
برای محاسبه ساختار نواری ماده مورد نظر لازم است در ابتدا محاسبات خودسازگار انجام گیرد تا انرژی فرمی برای رسم ساختار نواری مشخص شود. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب راستاهای پرتقارن در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن برای انجام محاسبه نوارهای انرژی می‌باشد.

۴-۴-۱ فاز پادفرومغناطیس

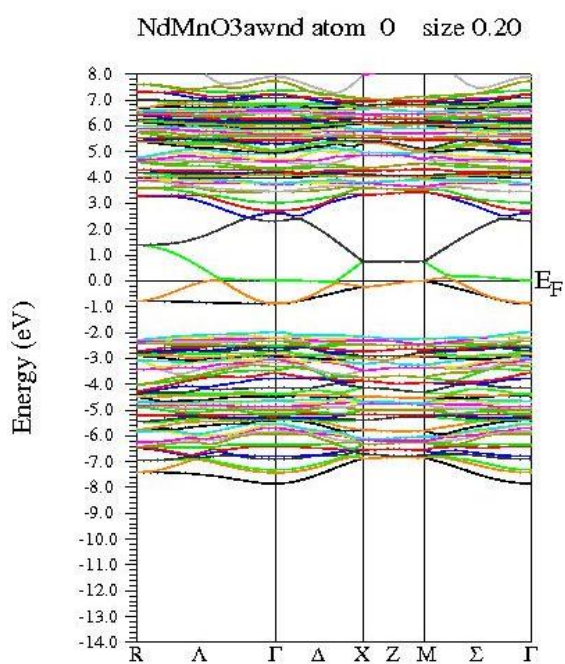
برای فاز پادفرومغناطیس انرژی های فرمی که جدول (۴-۶) آورده شده بود را برابر صفر انرژی (انرژی فرمی) در ساختار نواری در نظر می‌گیریم و با توجه به اینکه در فاز پاد فرو مغناطیس چگالی حالت اسپین پایین و چگالی حالت اسپین بالا یکسان است، فقط یکی از حالت ها (اسپین بالا) در نظر گرفته شده است و محاسبات ساختار نواری برای راستاهای پرتقارن انجام و در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است.



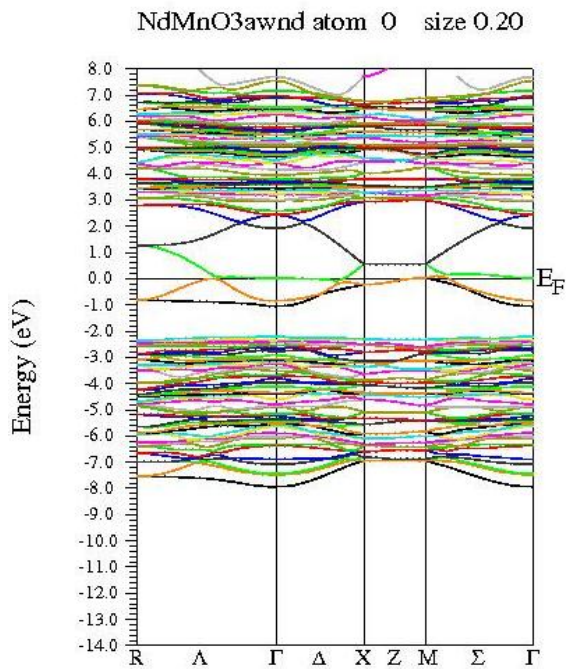
(ب)



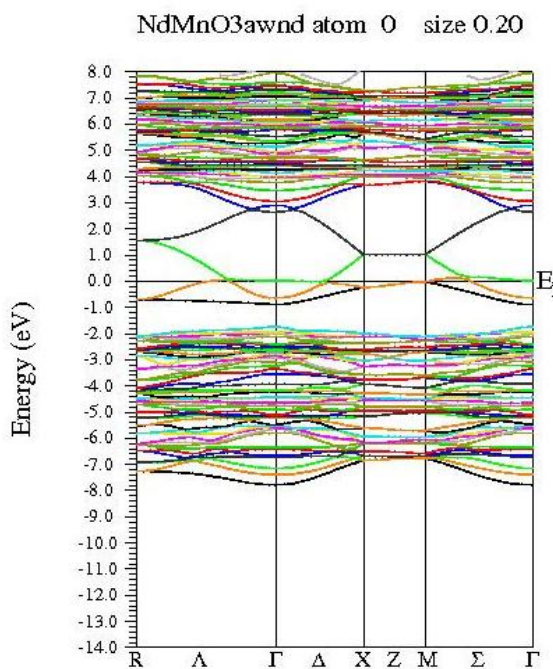
(الف)



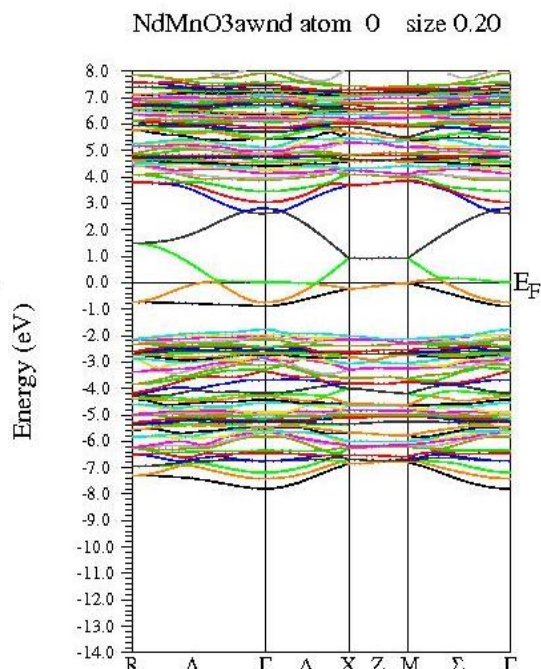
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۱۸: ساختار نواری (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با

(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.390 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.670 \text{ Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$

(د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$

(و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$

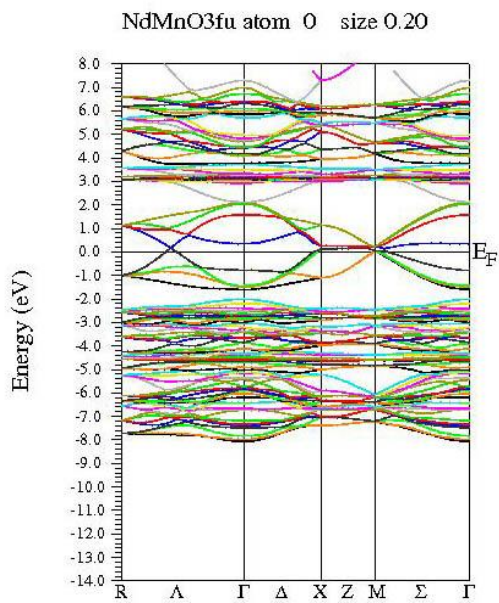
گاف نواری محاسبه شده از ساختار نواری در جدول (۴-۸) آورده شده است. ملاحظه می شود که در تقریب LSDA گاف نواری صفر بدست می آید که با تجربه سازگار نمی باشد. ولی در تقریب LSDA+U به ازای انرژی های مختلف، ماکزیمم تغییرات در گاف حدود ۱۶meV می باشد. که خیلی وابستگی زیادی به مقدار پارامتر U ندارد.

جدول ۴-۸ گاف نواری محاسبه شده در تقریب های LSDA و LSDA+U

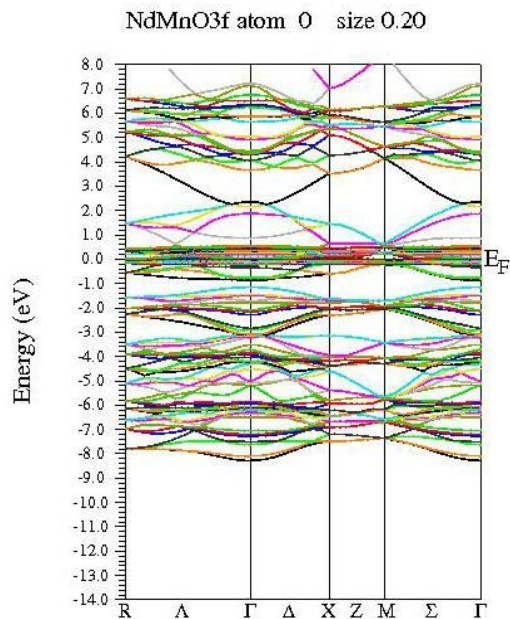
U _{eff} Mn (Ry)	U _{eff} Nd (Ry)	گاف نواری (eV)
LSDA	LSDA	.
۰/۳۹۰	۰/۵۹۷	۰/۲۱۳
۰/۳۹۰	۰/۶۷۰	۰/۲۰۵
۰/۴۶۳	۰/۶۷۰	۰/۲۰۸
۰/۵۳۶	۰/۶۷۰	۰/۱۹۷
۰/۵۳۶	۰/۷۴۳	۰/۲۰۱

۴-۴-۲ فرومغناطیس

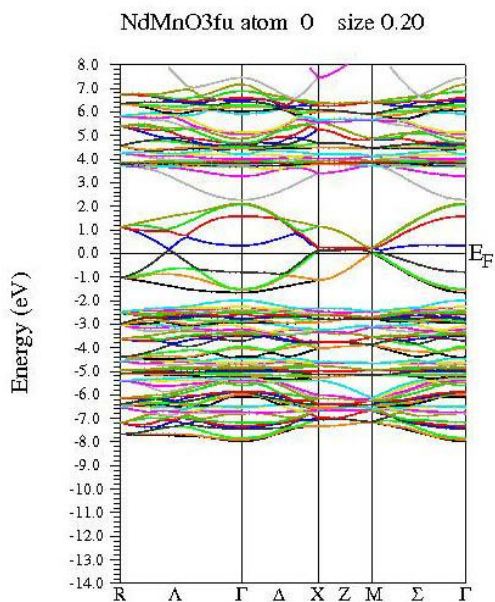
مقادیر انرژی های فرمی این فاز قبلا در جدول (۴-۷) گزارش شده بود که این مقدار را برای رسم ساختار نواری برابر صفر در نظر گرفتیم. با توجه به اینکه در فاز فرومغناطیس چگالی حالات با اسپین بالا و چگالی حالات با اسپین پایین برابر نیستند، ساختار نواری را برای هر دو حالت محاسبه نمودیم. در شکل (۴-۱۹) ساختار نواری با اسپین بالا ساختار نواری با اسپین پایین در تقریب های متفاوت و در راستاهای پرتقارن منطقه اول بریلوئن رسم شده است.



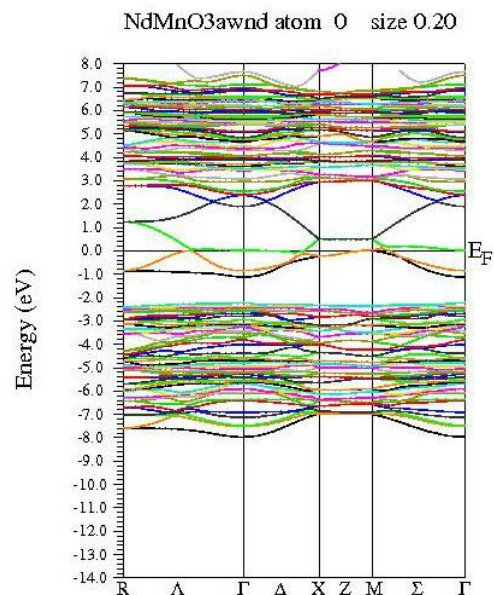
(ب)



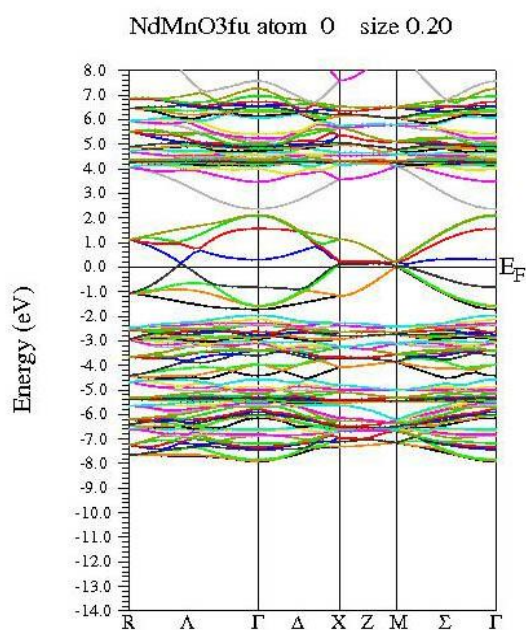
(الف)



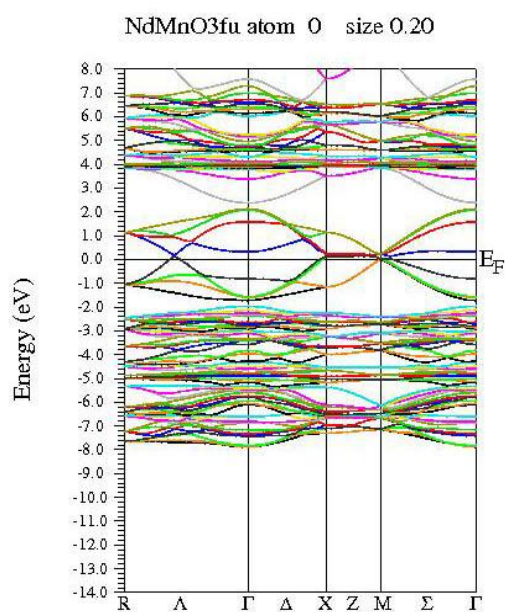
(د)



(ج)



(و)

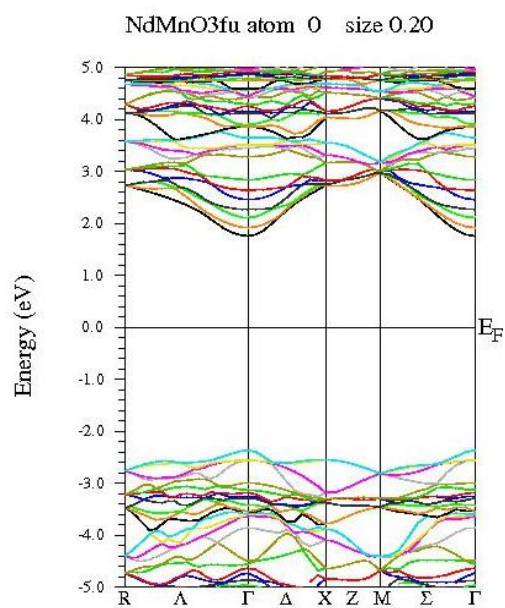


(ه)

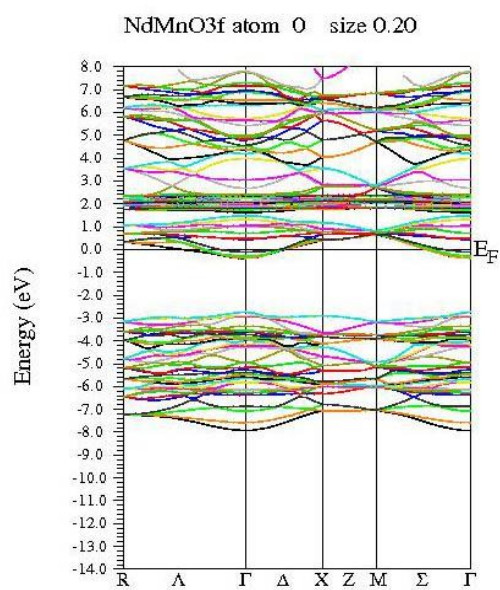
شکل ۴-۱۹: ساختار نواری ترکیب با اسپین بالا

(الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ (ب)
 $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$ (د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ (ج)
 $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ (و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ (ه)

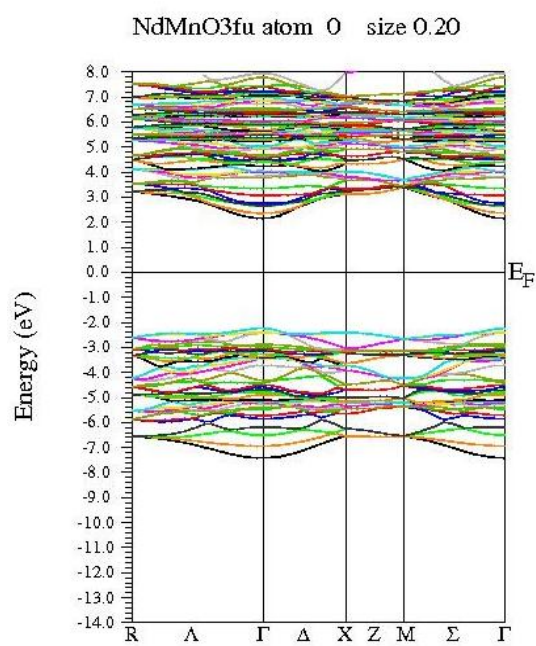
در شکل (۴-۲۰) ساختار نواری با اسپین پایین در تقریب های متفاوت رسم شده است.



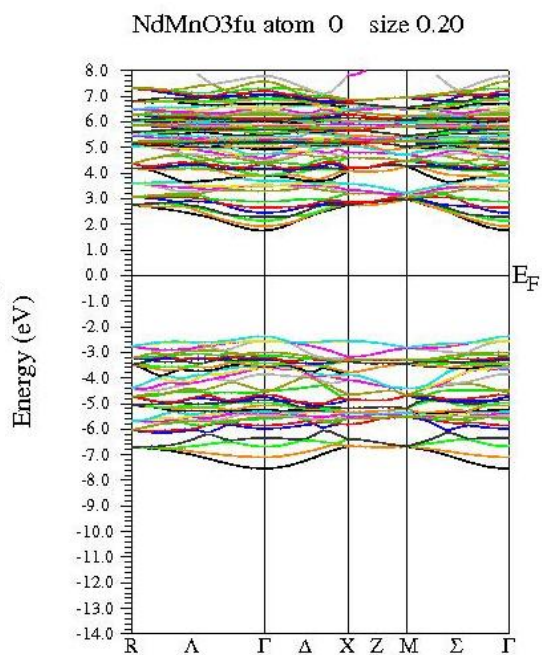
(ب)



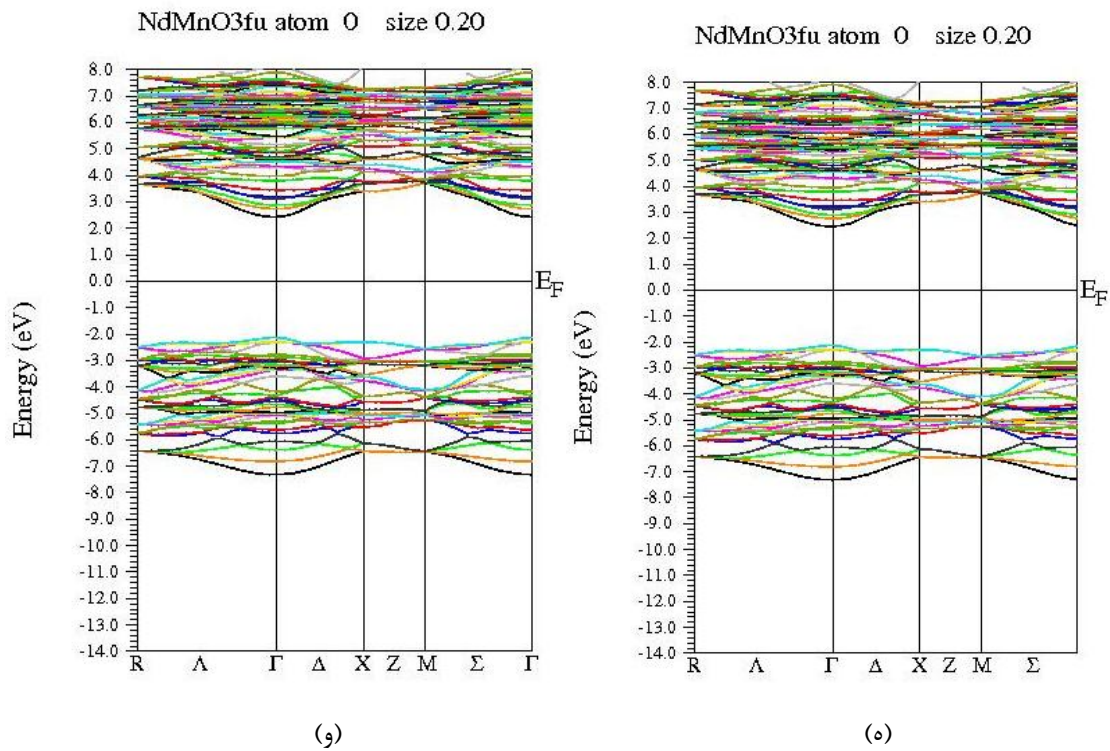
(الف)



(د)



(ج)



شکل ۴-۲۰: ساختار نواری ترکیب با اسپین پایین

- (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ (ب)
 (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$ (د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.463 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.670 \text{ Ry}$
 (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ (و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$

گاف های نواری استخراج شده از محاسبات ساختار نواری فاز فرومغناطیس برای اسپین های بالا و پایین در جدول (۴-۹) ذکر شده است.

جدول ۴-۹ گاف نواری محاسبه شده در تقریب های LSDA و LSDA+U

$U_{\text{eff}} \text{ Mn (Ry)}$	$U_{\text{eff}} \text{ Nd (Ry)}$	گاف نواری (eV) اسپین بالا	گاف نواری (eV) اسپین پایین
LSDA	LSDA	۰	۰
۰.۳۹۰	۰.۵۹۷	۰.۲۴۴	۴/۲
۰.۳۹۰	۰.۶۷۰	۰.۲۳۸	۴/۳
۰.۴۶۳	۰.۶۷۰	۰.۲۲۸	۴/۴
۰.۵۳۶	۰.۶۷۰	۰.۲۲۰	۴/۷
۰.۵۳۶	۰.۷۴۳	۰.۲۰۷	۴/۹

چنانچه مقادیر گاف نواری در جدول فوق نشان می دهد مقادیر گاف نواری برای الکترون های با اسپین بالا خیلی کوچک در حدود $0/2\text{eV}$ می باشد که ماکزیمم تغییرات با U حدود 37meV است. ولی مقادیر گاف نواری برای الکترون های با اسپین پایین بزرگ و حدود $4-5\text{eV}$ می باشد و تغییرات آن نیز با U زیاد می باشد و ماکزیمم تغییرات حدود $0/7\text{eV}$ است که با افزایش انرژی مقدار گاف نیز افزایش یافته است. این نتایج نشان می دهد که الکترون های با اسپین بالا هستند که در رسانش الکتریکی نقش زیادی دارند.

نتیجہ گیری

محاسباتی که در این پایان نامه بر اساس نظریه تابعی چگالی و استفاده از کد محاسباتی WIEN2k برای ترکیب منگنایت NdMnO_3 انجام شده است شامل قسمت های زیر می باشد:

الف- بهینه سازی حجم و پارامترهای شبکه ب) محاسبه فاز مغناطیسی حالت پایه بلور ج) محاسبه گشتاور مغناطیسی هر اتم د) بررسی چگالی حالت های الکترونی کل بلور و همچنین چگالی حالت-های جزئی و ه) مطالعه ساختار نواری با تقریب های LSDA و LSDA+U می باشد که نتایج آنها را به اختصار در این قسمت بیان می کنیم.

الف- بهینه سازی ترکیب

در ابتدا بهینه سازی حجم و پارامترهای شبکه با استفاده از تقریب LSDA انجام و سپس طول پیوند Mn-O و زاویه پیوندی Mn-O-Mn محاسبه شد.

ب- محاسبه حالت پایه بلور

برای فاز مغناطیسی سیستم در حالت پایه، آرایش های مختلفی از جهت اسپین اتم ها در نظر گرفته شد و با تقریب های LSDA و LSDA+U، انرژی های حالت پایه سیستم محاسبه گردید. انرژی کل حالت های مختلف در نظر گرفته شده، به این نتیجه رسیدیم که حالت پایدار سیستم حالت فرومغناطیس و پادفرومغناطیس نوع A می باشد که انرژی حالت فرومغناطیس کمی پایین تر بود.

ج- محاسبه گشتاور مغناطیسی هر اتم

محاسبه گشتاور مغناطیسی ترکیب در دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس با تقریب های LSDA و LSDA+U انجام شد و محاسبات نشان داد که نتایج تقریب LSDA+U به تجربه نزدیکتر می باشد و مقدار گشتاور مغناطیسی اتم منگنز کمی وابسته به مقدار انرژی U (هابارد) می باشد.

د- بررسی چگالی حالت ها

در تقریب LSDA برای هر دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس، نمودار چگالی حالت ها سطح فرمی را در مقدار غیر صفر قطع می کند که نتیجه آن رسانا بودن ترکیب است. ولی در تقریب

LSDA+U نمودار چگالی حالات در هر دو فاز سطح فرمی را در مقدار صفر قطع می کند که نتیجه می دهد ترکیب غیر فلزی است که البته با توجه به نتایج تجربی حالت غیر فلزی صحیح است. از غیر متقارن بودن نمودارهای چگالی حالات های الکترونی اتم منگنز و نئودیمیم در هر دو حالت اسپینی بالا و پایین در هر دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس می توان نتیجه گرفت که این دو اتم در ترکیب خاصیت مغناطیسی دارند.

از متقارن بودن چگالی حالات های الکترونی اتم های اکسیژن به این نتیجه می رسیم که این اتم ها نقشی در خاصیت مغناطیسی ترکیب ندارند.

در تقریب LSDA+U سهم اتم منگنز در نمودار چگالی حالات الکترونی کل در نزدیک سطح فرمی بیشتر از بقیه اتم ها است. ولی در تقریب LSDA سهم اتم نئودیمیم در نزدیکی انرژی فرمی بیشتر می باشد که با تجربه سازگار نمی باشد.

نمودار چگالی حالات های الکترونی اوربیتال های ۳d اتم منگنز در تقریب LSDA+U نشان داد که این اوربیتال ها بیشترین سهم را در نزدیکی سطح فرمی دارند که نشان دهنده شرکت الکترون های این اوربیتال در رسانش می باشد و نیز بیشترین تاثیر در خاصیت مغناطیسی اتم منگنز مربوط به الکترون های اوربیتال ۳d می باشد.

ه - مطالعه ساختار نواری

با هر دو تقریب LSDA و LSDA+U ساختار نواری ترکیب برای هر دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس در راستاهای پرتقارن منطقه بریلوئن محاسبه گردید و از نتایج آن گاف نواری برای حالت با اسپین بالا و پایین بدست آمد. این نتایج نشان داد که گاف نواری در حالت فرومغناطیس برای الکترون های با اسپین پایین خیلی بزرگ ولی برای الکترون های با اسپین بالا خیلی کوچک می باشد.

مراجع

- [1] D. Kumar, et al, (1997) *Phys. Rev. B* 56, 13666-13668.
- [2] Coey J M D, Viret M, von Molnár S (1999) *Adv. in Phys.* 48 167.
- [3] Jonker GH and van Santen J H(1950) *Physica* 16 337.
- [4] H. L. Yakel(1955)., *Acta Crystallogr.* 8, 394.
- [5] R. Groningen , "Structural response to electronic transitions in hexagonal and ortho-manganites", (2001)
- [6] H. L. Yakel, "On the structures of some compounds of the perovskite type", *Acta Crystallogr.* 8, 394 (1955)
- [7] S. Quezel-Ambrunaz, *Bull. Soc. Fr. Min. Cristallogr.* 91, 339 (1968)
- [8] Anderson ,P W and, Hasegawa H (1955) *Phys. Rev.* 100 675.
- [9] Kajimoto R, et al., (2002) *Phys. Rev. B* 66 180402, Tobe K, Kimura T and Tokura Y (2004) *Phys. Rev. B* 69 014407.
- [10] Goldschmidt V (1958) *Geochemistry* (Oxford University Press).
- [11] Millis AJ, Littlewood P B and Shraiman B I (1955) *phys.Rev.Lett.* 74 5144.
- [12] Ramirez A P, et al., (1996) *Phys.Rev.Lett.* 76 3188.
- [13] Schiffer, P., A. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, (1995), *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336.
- [14] Binasch G, Grunberg P, Saurenbach F and Zinn W (1989) *Phys Rev B* 39 4828. Jin S, Tiefel TH, et al., (1994) *Science* 264 413.
- [15] Coey J M D, Viret M, von Molnár S (1999) *Adv. in Phys.* 48 167.
- [16] Vel´azquez M, Revcolevschi A, Renard J-P and Dupas C (2001) *Eur. Phys. J. B* 23307.
- [17] Zener C (1951) *Phys. Rev.* 81 440, Zener C (1951) *Phys. Rev.* 82 403.
- [18] P.W. Anderson, and H. Hasegava, (1955) *Phys. Rev* 100, 675-681.
- [19] Pickett W E and Singh D J (1995) *Phys Rev B* 53 1146.
- [20] Morimoto Y, Asamitsu A, Kuwahara H and Tokura Y (1996) *Nature* 380 141 Morimoto Y (1999) *Aust. J. Phys.* 52 255.
- [21] Kajimoto R, et al. (1999) *Phys. Rev* 60, 9506.
- [22] Pattabiraman M, et al. *Phys. Rev* 66, 224415.
- [23] Robert, C, *Modern Magnetic Materials, principle and application*, ISBN 0-471-15566-7., Wiley-VCH, November 1999.

[۲۴] عمر، ع، نبيونی، غ، فیزیک حالت جامد، انتشارات دانشگاه اراک، ۱۳۸۱.

- [۲۵] روزنبرگ، اچ، ام، عشقی، ح، عزیزی، ح، فیزیک حالت جامد، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۶.
- [26] Jiles, D., "Introduction to magnetism and magnetic materials" , ISBN 0-412- 8640-2., Chapman and Hall, London 1991.
- [۲۷] حسین پور، ا، نظریه‌ی مغناطیسی ترکیبات شیمیایی، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۴۸.
- [28] M. Born, and Oppenheimer, "zur quantentheorie der molekeln," Ann. Physik 84,547 (1927).
- [29] R. O. Jones, and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," Reviews of Modern Physics 61, 989 (1989).
- [30] N. M. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid States Physics* (Correll University, 1975).
- [31] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Physical Review B 136, 864 (1964).
- [32] W. Kohn, and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and correlation Effects," Physical Review A 140, 1133 (1965).
- [33] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, "Density Functional Theory of Electronic Structure," Journal of Physical Chemistry 100, 12974 (1996).
- [34] R. M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University, 2004).
- [35] J. P. Perdew, and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," Physical Review B 45, 13244 (1992).
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Physical Review Letters 77, 3865 (1996).
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," Physical Review B 54, 16533 (1996).
- [38] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, and W. E. Pickett, "Exact exchange for correlated electrons," Physica Status Solidi B 243, 563 (2006).
- [۳۹] م. دهقانی، س. جلالی اسدآبادی، "ساختار الکترونی ترکیبات UX_2 و RAI_2 با استفاده از روش تبدیلی دقیق برای الکترونهای همبسته" (دانشگاه اصفهان، ۱۳۸۸).
- [40] J. P. Perdew, and A. Zunger, "self interaction correction to density functional approximation for many electron " Physical Review B 23, 5048 (1981).

- [41] D. M. Ceperly, and B. J. Alder, "Ground State of Electron Gas by a Stochastic Method " *Physical Review Letters* 45, 566 (1980).
- [42] D. C. Langreth, and J. P. Perdew, "Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works," *Physical Review B* 21, 5469 (1980).
- [43] Z. Wu, and R. E. Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," *Physical Review B* 73, 235116 (2006).
- [44] M. Richter, "Band structure theory of magnetism in 3d-4f compounds," *Journal of Physical C* 31, 1017 (1998).
- [45] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Anderson, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Physical Review B* 44, 943 (1991).
- [46] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, " First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method," *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, 767 (1997).
- [47] M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ," *Physical Review B* 49, 14211 (1994).
- [48] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B* 48, 16929 (1993).
- [49] V. I. Anisimov, and O. Gunnarsson, "Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals," *Physical Review B* 43, 7570 (1991).
- [50] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *Journal of Chemistry Physics* 98, 1372 (1993).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Austria, 2010).
- [52] M. Ernzerhof, and G. E. Scuseria, "Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional," *Journal of Chemistry Physics* 110, 5029 (1999).
- [53] C. Adamo, and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *Journal of Physical Chemistry* 110, 6158(1999).

- [54] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations," *Journal of Chemistry Physics* 105, 9982(1996).
- [55] I. d. P. R. Moreira, F. Illas, and R. L. Martin, "Effect of Fock exchange on the electronic structure and magnetic coupling in NiO," *Physical Review B* 65, 155102 (2002).
- [56] J. C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential," *Physical Review B* 51, 846 (1937).
- [57] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction* (Institute voor Kern-en Stralingsfysica, Leuven, 2002).
- [58] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory", *Physical Review B* 12, 3060(1975).
- [59] V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard and B. Raveau; " The manganite $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: a rare distortion of the perovskite", *solid state communication* 99, 3, 173, (1996).
- [60] T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido, and T. Fukuda: *Materials Letters* 54 (2002) 238.
- [61] A. M. Balagurov and S. N. Bushmeleva; "Magnetic structure of NdMnO_3 consistently doped with Sr and Ru", *PHYSICAL REVIEW B* 70, 014427 (2004).
- [62] Takeo Fujiwara; "Spin and orbital ordering of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ from LSDA+U calculations", *PHYSICAL REVIEW B* 59, 15, (1999).
- [63] Gilles Raphael Santi; "Ab-initio calculations of electronic structure and properties of some perovskite oxides: high-Tc superconductors and magnetic materials", university of Geneve, (1998)
- [64] Emanuela Pusceddu; " Structure and magnetic properties in half-doped manganites $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Ln=La, Pr, Nd, ..., Lu). A systematic study by neutron scattering and abinitio calculations", University of Grenoble, (2011).
- [65] Tapan Chatterji et al; "Neutron diffraction investigation of the magnetic structure and magnetoelastic effects in NdMnO_3 ", *J. Phys.: Condens. Matter* 21 306001, (2009).
- [66] A.Munoz, J.A.Alonso, M.J.Martinez-lope;"Magnetic structure evolution of NdMnO_3 derived from neutron diffraction data", *J. Phys.: Condens. Matter* 12 1361, (2000).