

مقایسه نتایج روشهای SMC و OMC برای حالت‌های شبه پایدار بلور UO<sub>2</sub> در رهیافت

DFT+U

INC29-1057

محمود پیامی شبستر

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران  
چکیده:

پیش بینی درست رفتار بلور UO<sub>2</sub>، که یک سیستم پادفرومغناطیس دارای الکترونهای همبسته قوی می باشد، با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده DFT+U امکان پذیر می باشد. در چارچوب رهیافت DFT+U، انرژی بلور یک تابع دارای مینیممهای موضعی متعدد می باشد که به آنها حالت‌های شبه پایدار گفته می شود و کمینه ترین مقدار از بین آنها مربوط به انرژی حالت پایه است. دو تا از روشهای تعیین حالت پایه، OMC و SMC می باشند. در این پژوهش، پس از معرفی مختصر هر یک از دو روش، به مقایسه نتایج حاصل از آنها پرداخته و نشان می دهیم که اگر چه حالت‌های پایه در دو روش دارای انرژیهای مشابهی هستند ولی ساختار الکترونی آنها تفاوت چشمگیری دارد. در روش OMC، توزیع الکترونها بر روی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین متقارن است و گاف انرژی تفاوت نسبتا چشمگیری با تجربه دارد در حالیکه در روش SMC این تقارن شکسته شده است و گاف انرژی به دست آمده توافق بسیار خوبی با تجربه دارد.

کلیدواژه ها: پادفرومغناطیس، نظریه تابعی چگالی، حالت شبه پایدار، دی اکسید اورانیوم، الکترونهای همبسته قوی

### Comparison of the SMC and OMC methods of determining metastable states of UO<sub>2</sub> crystal in the DFT+U approach

Mahmoud Payami Shabestar

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, Tehran

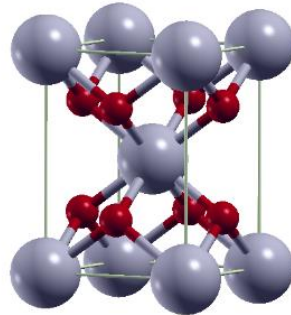
**Abstract:**

Correct prediction of the behavior of UO<sub>2</sub> crystal, which is an antiferromagnet system with strongly-correlated electrons, is possible by using the modified density functional theory DFT+U method. In the context of DFT+U, the energy of the crystal is a function with several local minima, the so-called metastable states, and the lowest energy state amongst them is identified as the ground state. OMC and SMC are two of the methods that are used to determine the ground state. In this research, after a brief introduction of the two methods, we compare the results of the two methods and show that although the ground states of the two methods have similar energies, the electronic structures have significant differences. In OMC method, the distribution of electrons over the spin-up and spin-down states is symmetric and the energy gap has relatively significant differences with experiment, while in SMC method this symmetry is broken and the calculated energy gap is in very good agreement with experiment.

**Keywords:** Antiferromagnet, Density functional theory, metastable state, Uranium dioxide, Strongly-correlated electrons

## ۱. مقدمه

بلور دی اکسید اورانیوم ( $UO_2$ ) که بعنوان سوخت در اکثر راکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود، دارای ساختار پاد-فرومغناطیس با نظم  $3k$  در دماهای کمتر از  $30$  کلوین بوده و در دماهای بالاتر شکل پارامغناطیس به خود می‌گیرد [۱ و ۲]. بر اساس تحلیل نتایج مشاهدات تجربی اولیه [۳]، اتمهای اورانیوم و اکسیژن به ترتیب مکانهای با تقارن هشت وجهی ( $4a$ ) و چهار وجهی ( $8c$ ) از گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$  (شماره ۲۲۵) با ثابت شبکه  $5/47$  آنگستروم را اشغال می‌نمایند. این گروه فضایی را می‌توان توسط سلول اولیه BCO<sup>۱</sup>، که در شکل ۱ نشان داده شده، توصیف نمود.



شکل ۱: سلول اولیه BCO برای دی اکسید اورانیوم با گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$ . گویهای نقره‌ای رنگ و قرمز رنگ به ترتیب اتمهای اورانیوم و اکسیژن هستند.

اما آزمایشات جدیدتر XRD نشان داده است [۴] که دی اکسید اورانیوم تحت گروه فضایی مکعبی با تقارن کمتر  $Pa\bar{3}$  (شماره ۲۰۵) بلوری می‌شود و در آن اتمهای اکسیژن در داخل مکعب قدری جابجا شده‌اند. استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) متعارف [۵] برای توصیف خواص این بلور به پیش بینی نادرست رفتار فلزی منجر می‌شود در حالیکه به تجربه مشاهده شده که عایق بوده و دارای گاف انرژی  $2/10$  الکترون ولت می‌باشد [۶]. علت این مشکل وجود اوربیتالهای جایگزیده  $d$  و  $f$  در اتم اورانیوم می‌باشد که بطور کامل پر نشده‌اند. یکی از راههای غلبه بر این مشکل استفاده از رهیافت DFT+U است که در آن سهم الکترونیهای جایگزیده را از انرژی کل مربوط به DFT تفریق کرده و با استفاده از مدل هابارد سهم مربوط به این الکترونها را به انرژی کل DFT می‌افزایند:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} - E_{dc} + E_{Hub}$$

در رابطه فوق  $E_{DFT}$  سهم LDA یا GGA در انرژی می‌باشد،  $E_{Hub}$  برهمکنش الکترون-الکترون در مدل هابارد می‌باشد. از آنجا که قسمتی از این انرژی قبلا در  $E_{DFT}$  به حساب آمده است، لذا لازم است تصحیح مربوطه را توسط  $E_{dc}$  اعمال نماییم. دو جمله آخر سمت راست معادله فوق به ماتریس اشغال اوربیتالهای همبسته اتمهای اورانیوم وابسته هستند. انرژی  $E_{DFT+U}$  یک تابع دارای تعدادی مینیمم‌های موضعی می‌باشد که به آنها حالت‌های شبه پایدار گفته می‌شود و کمینه‌ترین مقدار مشخص کننده حالت پایه سیستم است. روشهای OMC و SMC دو تا از روشهایی هستند که برای تعیین این حالتها استفاده می‌شوند. در این پژوهش نشان می‌دهیم که اگر چه دو روش مذکور دارای حالت‌های

<sup>1</sup> Base-Centered Orthorhombic

پایدار با انرژی مشابه هستند ولی ساختار الکترونی این دو حالت پایه دارای تفاوت‌های چشمگیری هستند که تنها آزمایشات جدید می‌تواند صحت و سقم این حالت‌های پایه را نشان دهد.

## ۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات انجام شده بر اساس DFT+U بوده که با استفاده از کد محاسباتی کوانتم-اسپرسو (Quantum-ESPRESSO) انجام شده است [۷]. تابعی تبدیلی-همبستگی پر دو-زونگر (PZ)، که یک تقریب چگالی موضعی می‌باشد، هنگامی که با تصویر سازی بر اوربیتال‌های اتمی غیر اورتونرمال همراه شود، مناسبترین جواب را برای هندسه سیستم می‌دهد که توافق بسیار خوبی با تجربه دارد و لذا در محاسبات از آن استفاده می‌نماییم. برای اتمهای U و O از شبه پتانسیلهای فوق نرم (USPP) که توسط کد اتمیک (atomic) موجود در کوانتم-اسپرسو تولید نموده ایم، استفاده شده است. در تولید شبه پتانسیلهای از آرایشهای  $U(6s2, 6p6, 7s2, 7p0, 6d1, 5f3)$  و  $O(2s2, 2p4)$  به ترتیب برای اورانیوم و اکسیژن استفاده شده است. تولید شبه پتانسیلهای فوق با استفاده از هامیلتونیهای نسبیتی اسکالر (SR) انجام شده است که در آن از جمله برهمکنش اسپین-مدار چشم پوشی شده است و نشان داده شده است [۸] که این چشم پوشی اثر ناچیزی در خواص هندسی دارد. محاسبات بر اساس سلول واحد BCO انجام شده است. با انجام آزمونهای همگرایی، انرژیهای قطع برای بسط بر حسب امواج تحت به ترتیب برابر ۹۰ و ۷۲۰ ریدبرگ در نظر گرفته شده و برای اجتناب از مشکلات مربوط به خودسازگاری از روش هموارسازی (smearing) متفلسل-پاکستون (MP) با پهنای ۰/۰۱ ریدبرگ جهت اشغال اوربیتالهای نزدیک به سطح فرمی استفاده کرده ایم. برای انتگرال گیریها در فضای معکوس جهت بهینه سازی ساختار هندسی از مش  $8 \times 8 \times 6$  استفاده شده در حالی که برای محاسبه چگالی حالتها (DOS) از مش  $10 \times 10 \times 7$  و روش درونیابی تراهردون برای اشغال اوربیتالها به کار گرفته شده است. در این محاسبات DFT+U مقدار پارامتر هابارد U برابر  $4/53$  الکترون ولت در نظر گرفته شده است که به بهترین توافق با نتایج تجربی برای هندسه می‌شود. بهینه سازیهای هندسی به گونه ای انجام شده که فشارهای وارد بر سلول واحد حداکثر برابر ۰/۵ کیلو بار و نیروهای باقیمانده بر روی اتمها برابر ۰/۰۰۱ میلی ریدبرگ بر واحد اتمی شود.

## ۱.۲ روش $OMC^2$

در این روش [۹]، مغناطش اولیه برای اتمهای اکسیژن برابر صفر در نظر گرفته می‌شود و برای اتمهای U مقادیر  $\pm 0.5$  در نظر گرفته می‌شود تا آرایش پاد فرومغناطیس در راستای z برای اتمهای اورانیوم داشته باشیم. همچنین در ابتدا عناصر قطری ماتریس اشغال (Occupation Matrix) در مدل هابارد بصورت مقادیر صفر و یک مشخص می‌شوند ( $n_\sigma = 0, 1; \sigma = \uparrow, \downarrow$ ). با توجه به اینکه در محاسبات فقط برای اوربیتال جایگزیده  $5f$  از تصحیح هابارد استفاده می‌نماییم که برای آن  $l = 3$  است، لذا بعد ماتریس اشغال برابر  $2l + 1 = 7$  می‌باشد. از آنجا که در شبه پتانسیل مربوط به U اوربیتال  $5f$  توسط سه الکترون اشغال شده است، لذا به تعداد  $C_3^7 = 35$  آرایش مختلف برای اشغال عناصر قطر توسط سه الکترون خواهیم داشت. از بین این آرایشها، آرایشی را متناظر با حالت پایه در نظر می‌گیریم که به کمینه ترین مقدار انرژی منجر شود.

## ۲.۲ روش $SMC^2$

<sup>2</sup> Occupation Matrix Control

<sup>3</sup> Starting Magnetization Control

در این روش [۱۰]، مغناطش اولیه برای اتمهای اورانیوم همانند روش OMC در نظر گرفته می شود ولی مغناطش اولیه برای اتمهای اکسیژن را بعنوان درجات آزادی در نظر گرفته و مقادیر مختلف  $-1.0 \leq \zeta \leq +1.0$  را با گامهای  $\Delta \zeta = 0.1$  در نظر گرفته و معادلات کوهن-شم را بطور سازگار حل میکنیم. با توجه به اینکه دو نوع اتم اورانیوم با مغناطش  $\pm 0.5$  داریم، لذا دو نوع آزادی مستقل برای اتمهای اکسیژن خواهیم داشت که با  $\zeta_1$  و  $\zeta_2$  نشان می دهیم. برای مقادیر اولیه ماتریس اشغال اجازه می دهیم همان مقادیری باشند که توسط تصویر سازی بر روی اوربیتالهای اتمی ایجاد می شوند (توزیع یکنواخت تعداد الکترونهاى هابارد بر روی قطر ماتریس). با تغییر مستقلانه این دو متغیر و حل معادلات خودسازگار در هر مرحله، ملاحظه می شود که تعدادی حالت شبه پایدار خواهیم داشت و تعداد آن بیشتر از تعدادی است که از روش OMC حاصل می شود. در این روش ملاحظه می شود که حالت پایه به ازای مقادیری از  $\zeta_1$  و  $\zeta_2$  حاصل می شود که بطور همزمان صفر نیستند. این به معنای آنست که در حالت پایه، بطور همزمان قطبش مغناطیسی الکترونهاى اتمهای اکسیژن غیرمعدال صفر نیستند.

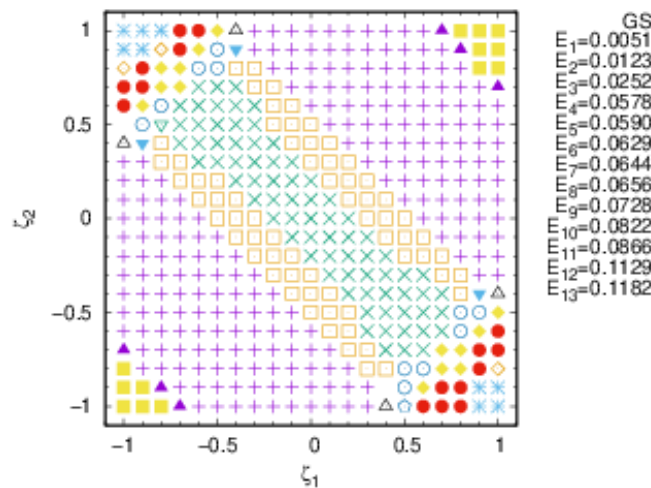
### ۳. نتایج محاسبات

محاسبات خود سازگار مبتنی بر روش OMC نشان داد که حالت پایه سیستم به ازای چینش اولیه الکترونها روی اوربیتالهای هابارد  $5f$  به شکل زیر حاصل می شود:

$$[1110000], [0110100], [0110010], [0110001]$$

و سایر آرایشها به حالتهای شبه پایدار همگرا می شوند. ملاحظه می شود که در این روش علاوه بر حالت پایه، به تعداد ۱۱ حالت شبه پایدار خواهیم داشت. به ازای یکی از این آرایشهای مربوط به حالت پایه، هندسه سیستم را بهینه کرده و در نهایت ثابت شبکه، گاف انرژی، و چگالی حالتهای الکترونی (DOS) را برای آن محاسبه می نماییم.

در مرحله بعدی، روش SMC را به کار برده و به ازای هر آرایش از مغناطش اولیه اتمهای اکسیژن ( $\zeta_1, \zeta_2$ ) معادلات خودسازگار کوهن-شم را حل می نماییم. بدین منظور  $21 \times 21 = 441$  حالت مختلف را در نظر گرفته و معادلات خودسازگار DFT+U را برای آنها حل می کنیم. انرژیهای حاصل به همراه مقادیر اولیه مغناطشهای اتمهای اکسیژن در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲، حالت مربوط به پایین ترین انرژی بعنوان حالت پایه در نظر گرفته شده و انرژی حالتهای شبه پایدار نسبت به حالت پایه سنجیده شده اند. چنانکه ملاحظه می شود، حالتهای نزدیک به نقطه  $\zeta_1 = \zeta_2 = 0$  اولین حالت شبه پایدار را تشکیل می دهند و این بدان معناست که در روش SMC حالت پایه بصورت یک حالت با تقارن اسپینی شکسته پیش بینی می شود. در ادامه در نمودار مربوط به چگالی حالتهای الکترونی نیز خواهیم دید که بین حالتهای مربوط به اسپین بالا و پایین تقارن وجود ندارد.



**شکل ۲:** انرژی سیستم بر حسب مغناطشهای اولیه اتمهای اکسیژن. در اینجا انرژی حالت پایه را مینا قرار داده ایم و انرژی حالت‌های شبه پایدار را نسبت به آن مشخص نموده ایم. ملاحظه می شود که ۱۳ تا حالت شبه پایدار داریم.

در اینجا نیز به ازای یکی از این آرایشهای مربوط به حالت پایه، هندسه سیستم را بهینه کرده و ثابت شبکه، گاف انرژی، و چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) را برای آن محاسبه می نماییم.

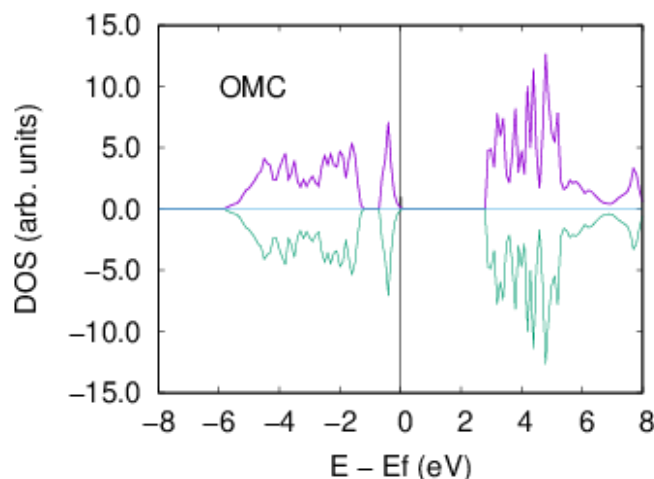
در جدول ۱ ثابتهای شبکه و گاف انرژی کوهن-شم حاصل از این دو روش درج شده و با تجربه و کار دیگران مقایسه شده است.

**جدول ۱:** ثوابت شبکه بر حسب آنگستروم و گاف انرژی بر حسب الکترون ولت.

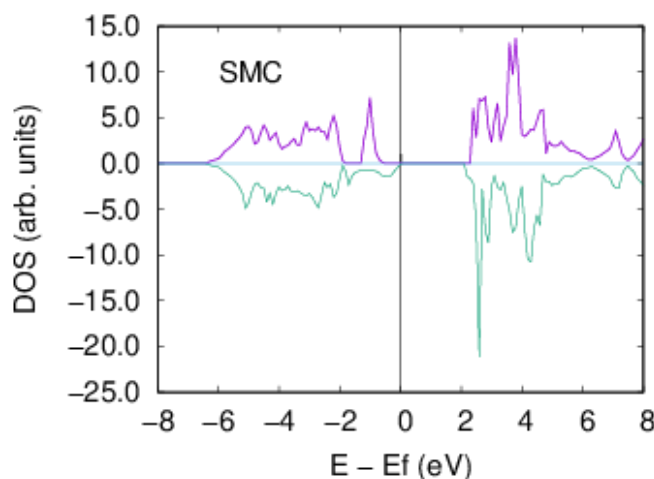
	OMC	SMC	Exp.	Other [۸]
$a(c)$ (Å)	۵/۴۶(۵/۴۸)	۵/۴۸(۵/۴۶)	۵/۴۷	۵/۵۶(۵/۵۰)
$E_g$ (eV)	۲/۸۰	۲/۱۰	۲/۱۰	۲/۸۰

چنانکه از جدول ۱ ملاحظه می شود، محاسبات SMC و OMC در کار حاضر، که با استفاده از تقریب چگالی موضعی برای تابعی تبدالی-همبستگی انجام شده، نتایج بهتری نسبت به روش OMC در مرجع [۸]، که در تقریب GGA-PBE انجام شده، حاصل شده است. همچنین، روش SMC گاف انرژی بسیار خوبی را پیش بینی می کند.

در شکل‌های ۳ و ۴ نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی نشان داده شده است. بوضوح عدم تقارن در نتیجه SMC مشاهده می شود.



شکل ۳: چگالی حالت‌های الکترونی برای اسپین بالا (رنگ بنفش) و اسپین پایین (رنگ سبز) در روش OMC.



شکل ۴: حالت‌های الکترونی برای اسپین بالا (رنگ بنفش) و اسپین پایین (رنگ سبز) در روش SMC.

## ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش دو روش برای تعیین حالت‌های شبه پایدار در رهیافت DFT+U باهم مقایسه شدند. در روش OMC تقارن بین اسپین‌های الکترونی بالا و پایین وجود دارد در حالیکه در روش SMC این تقارن شکسته است. گاف انرژی SMC توافق بسیار خوبی با تجربه دارد. ثابت‌های شبکه در تقریب چگالی موضعی توافق عالی با تجربه دارد.

## ۵. مراجع

- 1- G. Amoretti, et al., *Phys. Rev. B* 40, 1856 (1989).
- 2- J. Faber, et al., *Phys. Rev. Lett.* 35, 1770 (1975).
- 3- M. Idiri et al., *Phys. Rev. B* 70, 014113 (2004).
- 4- L. Desgranges, et al., *Inorganic Chem.* 56, 321 (2017).
- 5- P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- 6- J. Schoenes, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1463.
- 7- P. Giannozzi, et al., *J. Phys:Condens Matter* **21** (2009) 395502.
- 8- M. Payami and S. Sheykhi, arXiv preprint arXiv:2209.00724 (2022).
- 9- B. Dorado, et al., *Phys. Rev. B* **79** (2009) 235125.
- 10- M. Payami, *Iranian J. Phys. Res.* **22** (2022); arXiv preprint arXiv:2108.12758v2 (2022).