

MnF₂-ийн электрон болон соронзон бүтцийн тооцоолол

Н. Төвжаргал, Ж.Даваасамбуу, Л.Энхтөр, Г.Шилагарди, Б.Бурмаа
Монгол Улсын Их Сургууль, Физик Электроникийн Сургууль*

Бид энэ ажлаар MnF₂-ийн зарим физик шинж чанаруудыг ab-initio нягтын функциональн арга хэрэглэн CRYSTAL98 кодийн тусламжтайгаар судаллаа. Үүнд электроны цэнэгийн нягтийн түгэлт, электроны зоны бүтэц, бриллионы зон, төлвийн нягт, Ферми энерги, болон нийт энергийг тооцоолж заамтай зоны өргөнийг тодорхойлов. Мөн түрний соронзон шинж чанар, антиферросоронзон төлөвийг судлах зорилгоор хязгаарлагдмал биш Хартре-Фокийн арга хэрэглэн спиний нягтийн зураглалыг байгуулсан бөгөөд энд бүх электронуудын хувьд Гауссын базис олонлогыг ашиглав.

КВАНТ МЕХАНИКИЙН АВ-INITIO
ТООЦООЛОЛ

Орчин үед кристаллын үндсэн төлөвийн физик химийн шинж чанарыг ab-initio квант механикийн тооцооллыг хэрэглэн болох бүрэн боломжтой юм. Ихэнх тооцооны үр дүн дүнгүүд туршилтын үр дүнтэй нилээд өндөр нарийвчлалтай тохирч байна Гэхдээ зарим тохиолдолд туршилтаас ялгаатай үр дүн гарах нь тухайн системийн хувьд тооцооллын параметрууд оновчтой сонгогдоогүйтэй холбоотой байж болох юм. Өдөөгдсөн төлөвийн хувьд квант механикийн тооцооллыг хийж гүйцэтгэх нь нилээд төвөгтэй. Учир нь кристаллд гадны хүч үйлчилсэнтэй холбоотой тухайн системийн симметр алдагддаг. Гэхдээ зарим нэг арга хэрэглэн (жишээлбэл "супер тор") зарим нэг шинж чанарыг тооцоолсон байдаг. Бид эхлээд MnF₂-ийн үндсэн төлөвийн зарим шинж чанарыг тооцоолох болон туршилтын оновчтой болгох зорилгоор зарим туршилтын тооцоог хийж гүйцэтгэх зорилго тавьсан юм. Сүүлийн үед квант механикийн тооцооллыг кристалл системд хийх олон программаас харьцангуй тэргүүлэх төвшинд яваа программын нэг бол CRYSTAL код юм[2]. MnF₂-ийн хувьд зарим нэг физик шинж чанарыг квант механикийн тооцооллыг ашиглан [3] хийсэн байдаг ч бүрэн гүйцэд тооцоолол хараахан байхгүй байна. Иймд энэхүү ажлын гол зорилго бол бидний цаашдын судалгаанд шаардлагатай зарим шинж чанарыг квант механикийн аргаар тооцоолох байлаа. CRYSTAL код нь электроны долгионы функц болон үндсэн төлөвийн энергийн ab-initio квант механикийн тооцооллыг гүйцэтгэдэг бөгөөд Хартре-Фок эсвэл Кохн-Шэмийн хамельтониануудыг хэрэглэдэг. Уг программ нь кристаллын бүх симметрийн хувьд квант механикийн тооцоог хийж хувийн утга болон хувийн функцийг олноор зарим физик шинж чанарыг онолоор тооцоолох боломжийг олгодог. Үүнд кристаллын зоны бүтэц, төлөвийн нягт болон рентген цацрагийн бүтцийн фактор,

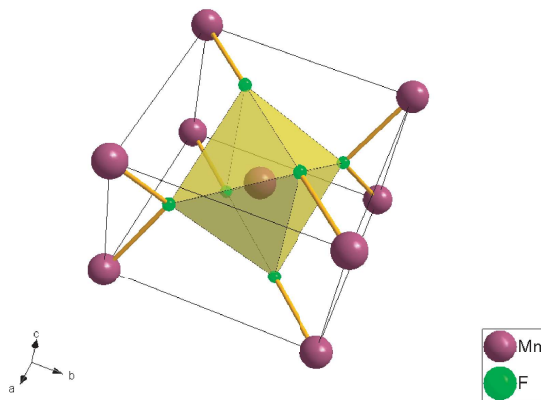
электроны нягтын түгэлт, электростатик потенциал, соронзон бүтэц гэх мэт олон шинж чанарыг тооцоолох боломжтой. Үүний тулд тухайн судлах кристаллын геометр болон симметрийн өгөгдлүүд мөн атомуудын хувьд базис олонлогууд болон тоон тооцооны нарийвчлал зэргийг агуулсан оролтын файлыг бэлдэж өгөх шаардлагатай. Дараа нь долгион функцийн тооцооллыг хийх бөгөөд ингэснээр тухайн кристаллын зарим физик шинж чанарыг тооцоолох боломжтой болно[2]. Хатуу биеийн физикийн судалгаанд ихэвчлэн хоёр өөр төрлийн ab-initio үелэх хамельтонианы функцуудыг хэрэглэдэг. Энэ нь Хартре-Фок болон нягтын функционалийн аргууд юм. Нягтын функционалийн аргад электрон-электрон харилцан үйлчлэлийн хэсэг болох корреляцийн болон солилцлын энергийг ойролцоолох аргаар тооцоолдог бол Хартре-Фокийн аргад электроны солилцлын энергийг тооцдог ба корреляцийн хэсгийг үл тооцдог. Харин тусгаарлагч соронзон системийн судалгаанд Хартре-Фокийн аргын спин-үл хязгаарлагдах хэлбэрийг ашигладаг[3]. Бид энэ удаа системийн хувийн шинж чанар болон тооцооллыг илүү болгитой, нарийвчлалтай болгохын тулд нягтын функционалийн аргын локал холимог функционалийг ашигласан болно [4].

MnF₂-ИЙН БҮТЭЦ

MnF₂ нь сонирхолтой оптик болон соронзон шинж чанартай ба гэрлийн үйлчлэлээр яваглаж байгаа бүтцийн өөрчлөлтийг судлахад маш тохиромжтой хялбар систем юм. MnF₂ кристалл нь тетрагональ рутиле бүтцэд кристаллждаг AB₂ хэлбэрийн нэгдэл бөгөөд антиферросоронзон шинж чанартай тусгаарлагч материал юм. Огторгуйн групп нь P4₂/mnm болно.

Мангани (Mn) атом нь эгэл торын (0,0,0) болон (0.5, 0.5, 0.5), Фторын (F) атомууд нь (1 ± u, 1 ± u, 0) болон (0.5 ± u, 0.5 ± u, 0.5) цэгүүд дээр орших ба энд u-ийн утга нь ойролцоогоор 0.3 байдаг [1]. Түүний кристалл систем нь тетрагональ бөгөөд a = b = 4.8736Å, c = 3.3Å, α = β = 90°, γ = 120° торын параметруудтай. MnF₂-ийн Нейллийн температур 67°С бөгөөд үүнээс доош

*Electronic address: tuvjargal@num.edu.mn



Зураг 1: MnF_2 -ийн кристалл бүтэц

антиферросоронзон шинж чанартай. Кристалл бүтцийг зураг.1-д үзүүлэв. Энд Mn-ний атом бүрийг тойрсон F-ийн 6 атомууд нийлж октаэдр үүсдэг.

ЦЭНЭГИЙН НЯГТЫН ТҮГЭЛТ

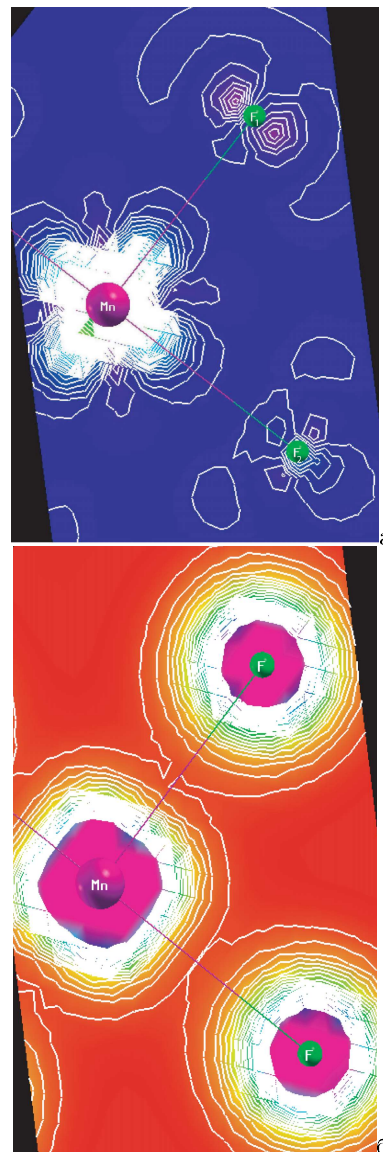
CRYSTAL нь электроны цэнэгийн нягтын түгэлтийг дурын атомуудыг дайрсан хавтгайн хувьд тооцоолж чаддаг. MnF_2 -ийн ялгавар электроны түгэлтийг тооцоолсон цэнэгийн нягтын түгэлтээс атомын суперпозицийн зарчмаар байгуулсан цэнэгийн нягтын түгэлтийг хасаж байгуулав(Зураг.2а).

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) - \rho_s(\vec{r}) \quad (1)$$

Зураг.2а-аас харахад Mn-F₂ холбоосын дагуу F₂-ийн цэнэгийн түгэлт туйлширсан байхад Mn-F₁ холбоосын хувьд F₁-ийн цэнэгийн түгэлт холбоосондоо перпендикуляр чиглэлд туйлширсан байна. Энд изошугамуулын хоорондох зай 0.01339 Å⁻¹ болно. Mn-F₂ холбоосын урт 2.1021Å бол Mn-F₁ холбоосын урт 2.1281Å байна. Фторын атомуудын эргэн тойрон дахь цэнэгийн нягтын түгэлт өөр өөр байгаа нь статик Ян-Теллерийн эффектийн улмаас октаэдр гажсанаар тайлбарлагдана. Мөн нийт электроны цэнэгийн нягтын зураглалаас (Зураг.2б) бас энэ үр дүн ажиглагдаж байна. Бидний тооцоогоор гарсан үр дүн бусад [3] онолын тооцоотой сайн таарч байна.

ЗОНЫ БҮТЭЦ БОЛОН ТӨЛӨВИЙН НЯГТ

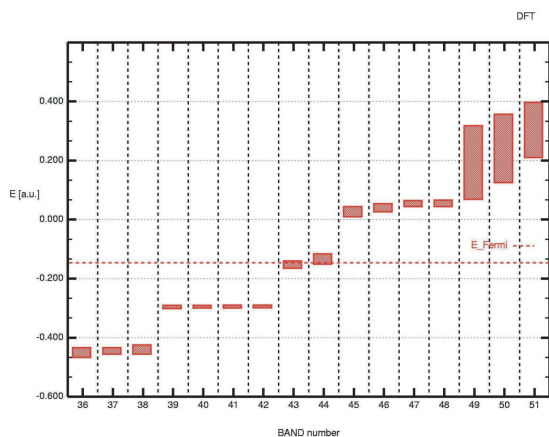
Зоны бүтэц болон төлөвийн нягт нь цахилгаан дамжуулах чадвар болон оптик шинж чанаруудыг тодорхойлох үндсэн ойлголтууд юм. MnF_2 -ийн зоны бүтцийг зураг.3-д үзүүлэв.



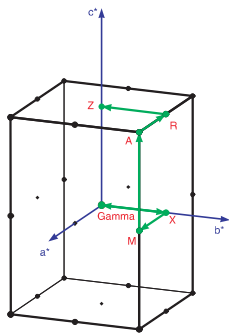
Зураг 2: F₂–Mn–F₁ хавтгайн а) ялгавар цэнэгийн нягтын түгэлт, б)нийт цэнэгийн нягтын түгэлт

Энд F_F -нь Ферми энерги болно. MnF_2 -ийн хувьд нэгж тор дахь атомын тоо 6, нийт бүрхүүлийн тоо 30, 106 атомын орбиталтай бөгөөд 44 нь цөмийн электроны зон байна. Энэ тохиолдолд валентийн зоны орой буюу Ферми энергийн утга нь $E_F = -1.140E[a.u]$ бол системийн нийт энерги $E = -2623.5206[a.u]$ байна. Зураг.1-д үзүүлсэн нэгж торд харгалзах MnF_2 -ийн бриллионы зоныг зураг.4-т үзүүлэв.

MnF_2 -ийн эгэл торын урвуу огторгуй дахь дүрслэл буюу Бриллионы зоныг байгуулж түүний тодорхой симметр чиглэлүүдийн хувьд Ферми түвшний ойролцоо зоны бүтцийн (36-51) тооцоог хийсэн (Зураг.3) бөгөөд энэ нь долгионы векторын огторгуйд энергийн утгыг тодорхойлж байна гэсэн үг юм.

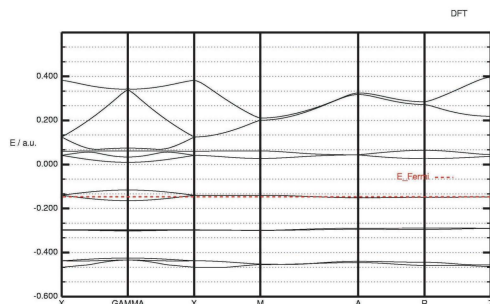


Зураг 3: MnF_2 -ийн Ферми төвшний ойролцоох зоны өргөн



Зураг 4: MnF_2 -ийн бриллионы зоны зураг

Учир нь Ферми түвшний ойролцоох зоны бүтэц нь физик шинж чанарыг тодорхойлох хэсэг юм. Эндээс хаалттай зоны өргөнийг тодорхойлох боломж гардаг. Иймээс MnF_2 -ийн хаалттай зоны өргөн $E = 3.05[eV]$ болохыг тодорхойлов. Бид үүнийг өмнө нь Хартре-Фокийн ойролцооллоор тооцоолоход $E = 4.56[eV]$ гарч байсан ба зөрүүгийн учир нь Хартре-Фокийн ойролцоолд электрон-электрон харилцан үйлчлэлийг тооцдоггүйтэй холбоотой юм.



Зураг 5: MnF_2 -ийн бриллионы зон дээр тэмдэглэгдсэн тодорхой симметрийн чиглэлүүдийн дагуу электроны зоны бүтэц.

Зарим төлөвүүдийн хувьд олсон үр дүнтэй тохирч байна. Мөн бид электроны зоны бүтэцэд харгалзах төлөвийн нягтыг тооцоолж олсон (Зураг,5). Нийт төлөвийн нягт $\rho_{tot}(\epsilon)$ нь атомын $\rho_A(\epsilon)$ болон орбиталын $\rho_\mu(\epsilon)$ -ийн нягтаар дараах байдалтай тодорхойлогддог.

$$\rho_\mu = 2/V_{BZ} \sum_j \sum_\nu \sum_{\underline{g}} \int_{BZ} dk S_{\mu\nu}(\underline{k}) a_{\mu j}(\underline{k}) a_{\nu j}^*(\underline{k}) e^{i\underline{k}\underline{g}} \delta[\epsilon - \epsilon_j(\underline{k})] \quad (2)$$

$$\rho_A(\epsilon) = \sum_{\mu \in A} \rho_\mu(\epsilon) \quad (3)$$

$$\rho_{tot}(\epsilon) = \sum_A \rho_A(\epsilon) \quad (4)$$

Энд сүүлчийн нийлбэрт эгэл торын бүх атом тооцогдоно. Энэ нь тухайн энергийн зонууд дээр электрон оршин байх магадлалыг заадаг.

СПИНИЙ НЯГТЫН ТҮГЭЛТ

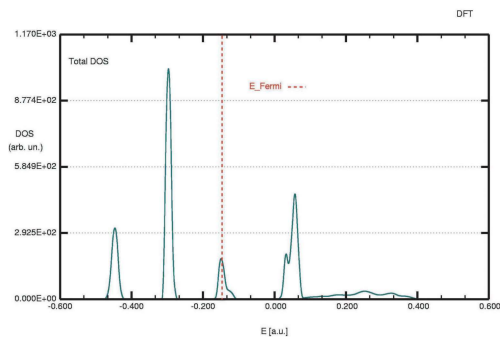
Спин дээшгээ харсан эсвэл спин доошоо чиглэсэн электронуудын хувьд электроны нягтыг спиный туйлшралаар тооцоолдог. Үүнд

тэдгээрийн нийлбэр нь валентийн электроны нягтыг тодорхойлдог бол ягтавар нь спиный нягтын түгэлтийг илэрхийлдэг. Эндээс бид уг системийн спиный туйлшралыг харах боломжтой болох юм. Бид MnF_2 антиферросоронзон төлөвийг судлах зорилгоор хязгаарлагдмал биш Хартре-Фокийн арга хэрэглэн спиный нягтын зураглалыг (зураг,7) доорх тэгшитгэлээр байгуулав:

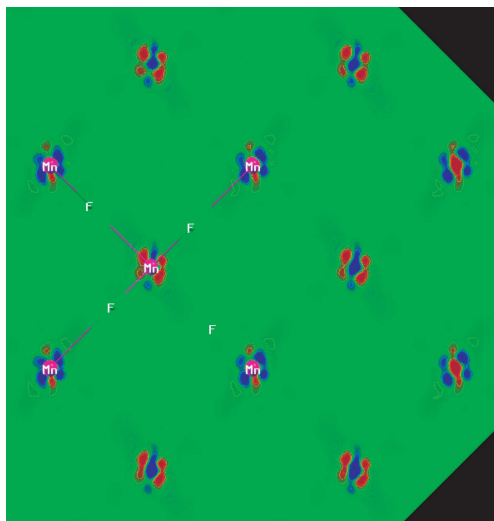
$$\Delta\rho_s(\vec{r}) = \rho_{s\downarrow}(\vec{r}) - \rho_{s\uparrow}(\vec{r}) \quad (5)$$

Спиный нягтын түгэлтийн үр дүнг ашиглан Зураг.7-д MnF_2 -ийн соронзон бүтцийг харуулав.

Эндээс харахад эгэл торын оройнууд дээр байрласан Mn-ний атомын электронууд ижил, харин



Зураг 6: MnF_2 -ийн энергийн зонундад харгалзах төлөвийн нягт.



Зураг 7: MnF_2 -ийн $[110]$ чиглэл дэх спиний нягтын тусгал.

торын төвд байрлах Mn-ний атомын электронуудын туйлшрал өөр байгаа нь харгагдаж байна. Энэ нь MnF_2 -ийг антиферросоронзон шинж чанартайг харуулж байгаа бөгөөд торын оройн атомуудын электроны спин $[001]$ чиглэлд дээшээ, торын төвийн атомын электронууд доош чиглэсэн спиний туйлшралтай байгааг харуулж байна. Энэ онолын үр дүн туршилтаар үр дүнтэй яг таарч байна.

ДҮГНЭЛТ

Бид энэ ажлаар MnF_2 -ийн зарим физик шинж чанарыг ab-initio квант механикийн арга хэрэглэн CRYSTAL98 программын тусламжтайгаар судаллаа. Үүнд ялгавар электроны цэнэгийн нягтын түгэлтийг байгуулж уг систем дэх цэнэгийн түгэлтийн деформацийг статик Ян-Теллерийн эффектээр тайлбарлаж байна. Мөн зоны бүтэц, төлөвийн нягт зэргийг зураглаж MnF_2 -ийн хаалттай зоны өргөнийг $E = 3.05[eV]$ гэж тодорхойлов. Энэ кристаллын соронзон шинж чанар, антиферросоронзон төлөвийг судлаж нам температурт антиферросоронзон шинж чанартай болохыг харуулав. Кристаллографын $[001]$ чиглэлд кристалл торын төвийн Mn атом (доошоо харсан) бусад буюу оройнууд дээр байгаа Mn атомуудтай (дээшээ харсан) антипараллель спинтэй болохыг онолоор тодорхойлов.

- [1] Philipp Dufek, Karlheinz Schwarz, Peter Blaha Electric and magnetic structure of MnF_2 and NiF_2 , Phys. Rev. B (48) 12672 (1993)
- [2] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, N.M. Harrison, R. Orlando and C.M. Zicovich-Wilson CRYSTAL98 User's Manual., University of Turin /Italy/(1998)
- [3] Iberio de Moreira, Robert Dovesi, Carla Roetti, Victor R. Saunders and Roberto Orlando Ab-initio study of MF_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni) rutile-type compounds using the periodic unrestricted Hartree-Fock approach., Phys. Rev. B (62) 7816 (2000)
- [4] A.V. Arbuznikov Hybrid exchange correlation functionals and potentials., Journal of Structural Chemistry (48) S1-S31 (2007)