

میدان بلوری و ترازهای انرژی یون Ce^{3+} ترکیب $CeCl_3$

لیلا ملاباشی، الهام صادقی کلشادی و سعید جلالی اسدآبادی

گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: sjalali@sci.ui.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۴/۱۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۷/۰۹)

چکیده

در این مقاله پارامترهای میدان بلوری (CFPs) در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از یک روش نظری نوین پیشنهاد شده توسط پاول نواک و همکاران و استخراج توابع وانیر از توابع موج بلاخ برای ترکیب $CeCl_3$ محاسبه شده‌اند. سپس، پارامترهای محاسبه شده در یک هامیلتونی شبه-اتمی شامل میدان بلوری، همبستگی $4f-4f$ و جفت‌شدگی اسپین مدار، جایگذاری شده و با حل این هامیلتونی مؤثر ترازهای انرژی شکافته شده توسط میدان بلوری برای این ترکیب به دست آمده‌اند. به منظور بهبود نتایج از یک پارامتر هیبریدشدگی، Δ ، استفاده شده است. نتایج حاصل با نتایج تجربی در توافق می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات همبسته قوی، هامیلتونی مؤثر، پارامترهای میدان بلوری، نظریه تابعی چگالی، توابع وانیر

۱. مقدمه

خواص اپتیکی موادی که شامل یون‌های لانتانیدی هستند به طور گسترده در قلمروهای متعددی از فیزیک لیزر گرفته تا زیست‌مولکولی مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۱]. ویژگی‌های این مواد به طور عمده به ساختار ترازهای انرژی الکترونی یون‌های لانتانیدی آنها وابسته‌اند. محاسبه ابتدا به ساکن خواص مولکول‌ها و جامدها روشی معمول در فیزیک حالت جامد است. با این وجود توصیف دستگاه‌های همبسته قوی با حالت‌های $4f$ یکی از چالش‌های موجود است [۲]. روش هامیلتونی مؤثر روشی موفق در بررسی این‌گونه دستگاه‌هاست.

با این حال هامیلتونی مؤثر به پارامترهایی وابسته است که می‌توان آنها را به طور تجربی، نیمه‌تجربی یا محاسباتی تعیین کرد.

در سال‌های اخیر نظریه تابعی چگالی (DFT) برای پیش‌بینی خصوصیات حالت‌های پایه ترکیبات لانتانیدی به کار رفته و نتایج حاصل از آن توافق خوبی با تجربه داشته است [۳-۶]. نظریه تابعی چگالی در فرمولبندی کان-شم نمی‌تواند برای محاسبه حالت‌های برانگیخته به کار رود، لذا معمولاً با نظریه میدان بلوری (CFT)^۱ برای تعیین ساختار الکترونی یون‌های لانتانیدی ترکیب می‌شود. تاکنون پارامترهای میدان

۱. Crystal field theory

بلوری ترکیبات RCl_3 (R نماینده عناصر لانتانیدی) به روش‌های گوناگونی حساب شده‌اند [۷-۱۰].

در این مقاله پارامترهای میدان بلوری ترکیب $CeCl_3$ با استفاده از یک روش نظری جدید، پیشنهاد شده توسط پاول نواک و همکاران، [۱۱] استوار بر پایه نظریه تابعی چگالی و توابع وانیر حاصل از ویژه حالت‌های بلاخ محاسبه شده‌اند. در ادامه روش فوق پارامترهای محاسبه شده در یک هامیلتونی مؤثر شبه-اتمی شامل میدان بلوری، همبستگی $4f-4f$ و جفت شدگی اسپین-مدار، جایگذاری و با حل این هامیلتونی مؤثر ترازهای انرژی شکافته شده توسط میدان بلوری برای این ترکیب به دست می‌آیند. سپس، به منظور در نظر گرفتن هیبریدشدگی یک پارامتر هیبریدشدگی، پارامتر دلتا، وارد محاسبات می‌شود.

۲. نظریه میدان بلوری

اتم‌ها یا یون‌های آزاد دارای تقارن کروی هستند و هر تراز انرژی آنها $2J+1$ بار تبهگن است. هنگامی که یک یون در یک بلور قرار گیرد، میدان الکتریکی حاصل از محیط می‌تواند سبب کاهش تقارن کروی آن یون شود. این گروه کاهش یافته سبب می‌شود که بعضی از نمایش‌های کاهش‌ناپذیر اولیه گروه دورانی کامل با پایه‌های هماهنگ‌های کروی کاهش‌پذیر شوند. کاهش ابعاد نمایش‌های کاهش‌ناپذیر موجب کاهش تبهگنی و شکافتگی ترازهای انرژی اتمی در بلور می‌شود. شکافتگی ترازهای اتمی در اثر میدان بلوری می‌تواند در محدوده گستره‌ای از مرتبه 10^{-7} تا $6 eV$ روی دهد. با توجه به گستردگی زیاد محدوده انرژی، میدان بلوری را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد:

(الف) میدان‌های بلوری ضعیف: اثر این دسته از میدان‌های بلوری بر ترازهای اتمی، شامل اتم‌ها یا یون‌های خاک‌های نادر در محیط بلوری، کوچک‌تر از اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار می‌باشد.

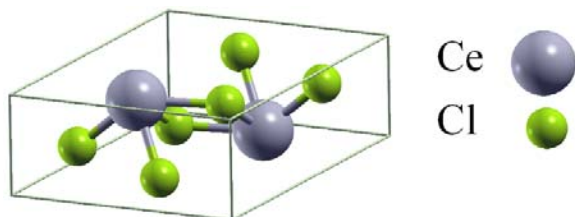
(ب) میدان‌های بلوری متوسط: اثر این دسته از میدان‌های بلوری بر ترازهای اتمی، شامل اتم‌های گروه آهن دارای اوربیتال‌های نیمه پر d بزرگ‌تر از اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار

است.

(ج) میدان‌های بلوری قوی: اثر این دسته از میدان‌های بلوری بر ترازهای اتمی، شامل جامدهای کوالانسی (الماس و ...)، منجر به شکافتگی‌هایی بزرگ‌تر از فاصله‌های ترازهای اتمی انرژی می‌شود [۱۲].

یون‌های خاک‌های نادر در جامدات دو یا سه ظرفیتی هستند. آرایش‌های الکترونی آنها به ترتیب $4f^N 5s^2 5p^6$ و $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$ می‌باشند. در این یون‌ها الکترون‌های $4f$ بیرونی‌ترین الکترون‌ها نیستند. آنها با دو پوسته الکترونی با شعاع‌های بزرگ‌تر ($5s^2 5p^6$) پوشانده شده‌اند. همین امر طبیعت طیف‌های اتمی آنها را توجیه می‌کند. بنابراین، الکترون‌های $4f$ فقط کمی تحت تأثیر بار لیگاندهای اطراف خود قرار دارند. آزمایش‌های گسیل فوتون در ترکیب‌های سه ظرفیتی خاک‌های نادر نشان داده‌اند که جایگاه الکترون‌های $4f$ حداقل ۵ الکترون ولت زیر بالاترین نوار ظرفیت قرار دارد. بنابراین، این تراز به طور کامل شبه-اتمی است. یک محیط بلوری تنها به منزله یک اختلال کوچک در ترازهای انرژی اتمی است و بسیاری از خواص حالت جامد و از این جمله طیف‌سنجی با توجه به یون آزاد قابل درک است. تابع موج یون آزاد نیز به نوبه خود یک تقریب مرتبه صفر خوبی برای توصیف خواص حالت جامد می‌تواند باشد.

تفسیر داده‌های تجربی از نظر یک محاسبه کوانتومی معمولاً به دو قسمت تقسیم می‌شود. یکی شامل حل قسمت زاویه‌ای معادله شرودینگر که اگر تقارن مسئله را بدانیم معمولاً به صورت دقیق اما با روش‌های سنگین انجام می‌شود. این گام اطلاعاتی از تعداد ترازهای انرژی که برای یک مسئله خاص انتظار می‌رود و همچنین ترتیب‌های آنها و قواعد گذار برای انواع تابش‌ها را فراهم می‌کند. قسمت دوم شامل محاسبه قسمت شعاعی تابع موج است که لازمه آن دانستن دقیق بزرگی تابع‌های موج است و پیچیدگی بیشتری دارد. به ویژه هنگامی که با سطوح انرژی اتمی سروکار داریم مرسوم است از انتگرال شعاعی به عنوان پارامترهای قابل تنظیم استفاده شود و قسمت زاویه‌ای به طور دقیق حل شود [۱۳].



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختار سلولی $CeCl_3$.

که در آنها $Y_{kq} -$ ها هماهنگ‌های کروی، C_q^k تانسورهای کروی مرتبه k و $B_q^k -$ ها پارامترهای میدان بلوری هستند. به دلیل حقیقی و هرمیتی بودن پتانسیل داریم

$$B_q^k = (-1)^q B_{-q}^{k*}, \quad (5)$$

که در آن جمله $k=0$ حذف می‌شود، زیرا قبلاً در هامیلتونی یون آزاد در E_{avg} حساب شده است. با توجه به پاریته یکسان حالت‌ها در عناصر ماتریسی و در نتیجه صفر شدن آنها در k -های فرد، فقط k -های زوج در نظر گرفته می‌شوند. همچنین، با توجه به تقارن گروه نقطه‌ای فقط تعدادی از پارامترها غیرصفر هستند، زیرا پتانسیل بلوری باید تحت تمام عمل‌گرهای تقارنی گروه تقارنی نقطه‌ای ناورد باشد. به منظور تحلیل نتایج تجربی پارامترهای میدان بلوری از برآزش نتایج محاسبه شده و اندازه‌گیری شده با استفاده از روش حداقل مربعات به دست می‌آیند که البته روشی سخت است که به مهارت کاری و مقادیر اولیه مناسب برای شروع نیاز دارد [۲].

۳. ساختار بلوری ترکیب $CeCl_3$

بلور $CeCl_3$ دارای ساختار UCl_3 با گروه فضایی $P6_3/m$ (۱۷۶) و گروه تقارن نقطه‌ای C_{3h} (شش‌گوشه) است [۱۷]. شکل ۱ ساختار سلول واحد $CeCl_3$ را نشان می‌دهد.

هامیلتونی میدان بلوری در گروه تقارنی شش‌گوشه به شکل

زیر نوشته می‌شود [۱۵]

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_2^2 C_2^2 + B_4^2 C_4^2 + B_{-2}^2 C_{-2}^2 + B_4^4 C_4^4, \quad (6)$$

که در آن B_0^2 و B_2^2 و B_4^2 حقیقی و B_{-2}^2 و B_4^4 مختلط هستند. و بین آنها روابط زیر برقراراند

$$\text{Re}(B_{-2}^2) = \text{Re}(B_4^4), \quad (7)$$

هامیلتونی مؤثر حاصل جمع بخش یون آزاد، H_A ، [۱۴] (شامل تعداد زیادی پارامتر که مقادیر تقریبی آنها مشخص‌اند یا باید محاسبه شوند) و بخش میدان بلوری، H_{CF} ، [۱۵] است.

هامیلتونی یک یون در بلور به این شکل نوشته می‌شود

$$H = H_A + H_{CF}, \quad (8)$$

هامیلتونی بخش آزاد به صورت زیر نوشته می‌شود

$$H_A = E_{avg} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \sum_i \xi_{i f} s_i l_i + \alpha L(L+1) + \beta G(G_r) + \gamma G(G_v) + \sum_{j=0,2,4} M^j \hat{m}_j + \sum_{k=2,4,6} P^k \hat{p}_k + \sum_{f=2,3,4,6,7,8} T^f \hat{t}_f, \quad (9)$$

که در آن E_{avg} انرژی در میدان مرکزی است. جمله دوم و سوم به ترتیب برهم‌کنش کولنی و اسپین-مداراند. F^k و ξ_{if} انتگرال‌های الکترواستاتیکی و اسپین-مدار هستند. سه جمله اول مهم‌ترین برهم‌کنش‌ها برای توصیف ترازهای انرژی خاک‌های نادراند. α ، β و γ پارامترهای تصحیحات دو جسمی‌اند [۱۵] که در آنها L تکانه زاویه‌ای مدار کل، $G(G_r)$ و $G(G_v)$ ویژه مقادارهای عملگرهای کازیمیر گروه‌های G_r و G_v هستند و T^f پارامترهای تصحیحات برهم‌کنش‌های سه‌ذره‌ای‌اند که برای پیکربندی‌هایی با بیش از دو الکترون به کار می‌روند [۱۶]. جملات با پارامترهای ξ_{if} ، M^j و P^k برهم‌کنش اسپین-مدار، اسپین-دیگر-مدار^۱ و همبستگی الکترواستاتیکی اسپین-مدار را توصیف می‌کنند. این هامیلتونی در مجموع شامل نوزده پارامتر است [۱۴]. هامیلتونی اتمی حالت الکترون‌های $4f$ را به ترازهایی که با گشتاور مداری L ، اسپین S و گشتاور کل J معین می‌شوند، می‌شکافد. مقادارهای این ضرایب برای همه یون‌های سه ظرفیتی خاک‌های نادر به وسیله تحلیل طیف ایتیکی برای ترکیب LaF_3 در مرجع [۱۴] به دست آمده‌اند.

بخش میدان بلوری به شکل زیر بسط داده می‌شود

$$H_{CF} = \sum_{k=0}^{k_{max}} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k, \quad (3)$$

$$C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}, \quad (4)$$

۱. Spin-other-orbit

را در پایه‌های وانیر حساب می‌کنیم. در نهایت هامیلتونی موضعی بر حسب عملگرهای تانسوری کروی بسط داده می‌شود (رابطه ۸). با توجه به متعامد و کامل بودن تانسورهای کروی پارامترهای میدان بلوری که همان ضرایب بسط هستند (روابط ۹) و (۱۰) را با استفاده از کد CFP [۱۱] به صورت زیر حساب می‌کنیم.

$$h_{loc} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^{k} B_q^{(k)} C_q^{(k)}, \quad (9)$$

$$B_q^{(k)} = \frac{1}{n_{k,q}} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} h_{loc}^{i,j} C_q^{(k),(i,j)}, \quad (10)$$

$$n_{k,q} = \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} C_q^{(k),(i,j)} C_q^{(k),(i,j)}. \quad (11)$$

سپس، پارامترهای به دست آمده را در هامیلتونی شبه-اتمی رابطه (۱) شامل، میدان بلوری، همبستگی $f^4 - f^4$ و جفت‌شدگی اسپین-مدار جایگزین می‌کنیم. پارامترهای هامیلتونی یون آزاد را با داده‌های مرجع [۱۴] جایگزین می‌کنیم. سپس، با حل هامیلتونی به دست آمده به وسیله کد مرجع [۲۰] ترازهای انرژی الکترون‌های f^4 را به دست می‌آوریم.

۵. نتایج و بحث

چگالی‌های حالت‌های الکترونی ترکیب $CeCl_3$ ناشی از مرحله اول (روش مغزه باز) برای تقریب‌های متفاوت LDA، PBE-GGA، PBE-WC و PBESol-GGA در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همچنین، ساختارهای نواری در مسیرهای پرتقارن منطقه اول بریلوئن در این تقریب‌ها در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ ترکیب $CeCl_3$ یک نارساناست، که با نتایج تجربی و محاسباتی گذشته در توافق می‌باشد [۲۱ و ۲۲].

گاف‌های انرژی محاسبه شده با استفاده از تقریب‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که مقادیر گاف‌های انرژی حاصل از تقریب‌های مختلف استفاده شده به هم نزدیکند. چگالی‌های حالت‌های جزئی دو اتم سریم و کلر در شکل ۴ در تقریب PBE-GGA نشان داده شده‌اند. با توجه

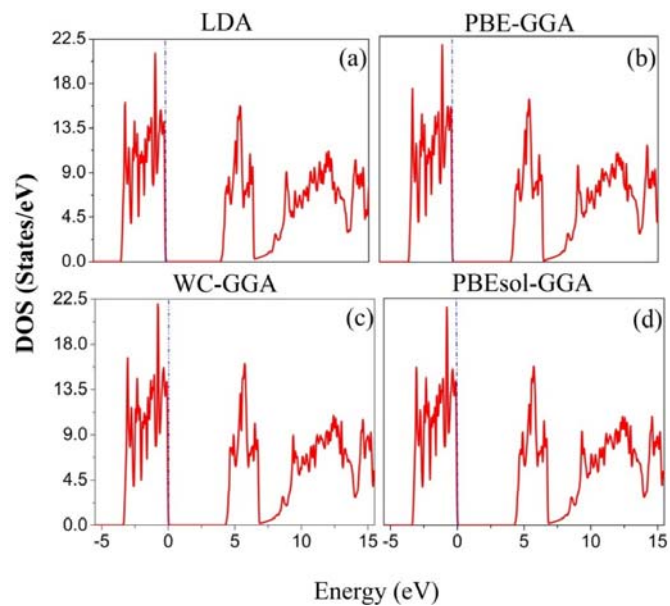
$$\text{Im}(B_{-q}^e) = -\text{Im}(B_q^e). \quad (8)$$

۴. روش انجام محاسبات

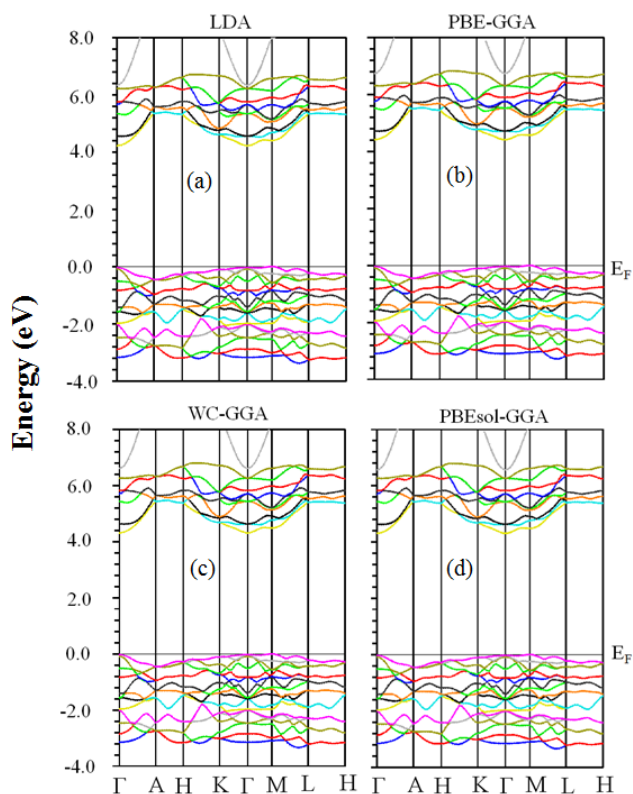
همه روش‌های ابتدا به ساکن محاسبه پارامترهای میدان بلوری یک شکل مشخص دارند. ابتدا، ساختار الکترونی مسئله مورد نظر در فضای Ω محاسبه می‌شود، که همه اوربیتال‌های اتم‌های سازنده را در برمی‌گیرد. در گام دوم، نتیجه این محاسبه در یک فضای کوچک‌تر Ω_f حالت‌های f^4 تصویر می‌شود و از آنجا CFP-ها به دست می‌آیند.

برای این منظور در گام نخست، ساختار نواری ترکیب را در چارچوب نظریه تابعی چگالی و بر پایه امواج تخت بهبود یافته با استفاده از کد WIEN2k [۱۸] با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه (روش مغزه باز) محاسبه می‌کنیم. در این مرحله، محاسبات با استفاده از تقریب چگالی موضعی LDA و تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته PBE-GGA، PBE-WC و PBESol-GGA انجام شده‌اند. انرژی جداسازی بین حالت‌های ظرفیت و مغزه ۹- ریدبرگ و تعداد نقاط بهینه در منطقه اول بریلوئن ۲۰۰۰ به دست آمده‌اند. شعاع‌های کره‌های مافین-تین ۲٫۵ a.u. انتخاب شده‌اند. پارامترهای محاسباتی $R_{MT}K_{max} = 7$ و $G_{max} = 16 \text{ Bohr}^{-1}$ در نظر گرفته شده‌اند. نتیجه به دست آمده از این مرحله یک پتانسیل بلوری می‌باشد که آن را در گام بعدی مورد استفاده قرار می‌دهیم. در این مرحله در یک محاسبه غیر خودسازگار الکترون‌های f از مغزه رها می‌شوند و به عنوان الکترون‌های ظرفیت وارد محاسبات می‌شوند. برای جلوگیری از ورود سایر الکترون‌های ظرفیت به محاسبه از یک عملگر اوربیتالی که یک مقدار بزرگ مثبت به پتانسیل اضافه می‌کند استفاده می‌شود. جایگاه الکترون‌های f نسبت به سایر الکترون‌های ظرفیت با استفاده از یک عملگر مشابه روی حالت‌های کلر تنظیم می‌شود که پتانسیل آنها را به مقدار منهای پارامتر هیبریدشدگی $(-\Delta)$ ، انتقال می‌دهد.

سپس، از توابع بلوخ به دست آمده و با استفاده از کد WANNIER9۰ [۱۹] توابع وانیر و همچنین هامیلتونی موضعی



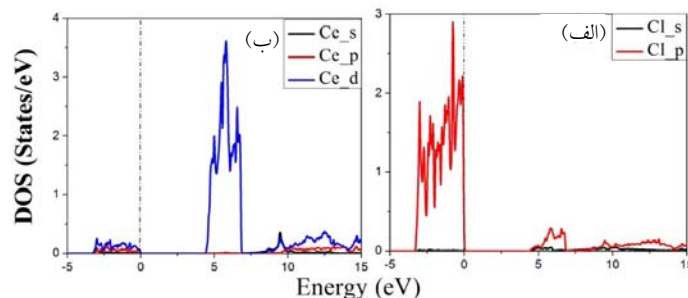
شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی‌های حالت‌های کل الکترونی بلور $CeCl_3$ با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه در چهار تقریب مختلف. انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختارهای نواری بلور $CeCl_3$ در چهار تقریب مختلف با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه. انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

جدول ۱. گاف انرژی ترکیب CeCl_3 در تقریب‌های مختلف با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه.

PBEsol-GGA	WC-GGA	PBE-GGA	LDA	GAP (eV)
۴٫۳۱	۴٫۳۱	۴٫۴۱	۴٫۲۲	



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی‌های جزئی حالت‌های الکترونی اتم‌های (الف) سریم و (ب) کلر با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه در تقریب PBE-GGA. انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

جدول ۲. پارامترهای میدان بلوری برای ترکیب CeCl_3 .

B_q^k	CeCl_3 (meV)				
	LDA	PBE-GGA	WC-GGA	PBEsol-GGA	Exp.
B_2^0	۱۰٫۰۵	۱۱٫۱۳	۱۰٫۹۸	۱۰٫۸۲	۱۶٫۱۱۸
B_2^2	-۴۳٫۵۵	-۴۲٫۵۴	-۴۳٫۷۷	-۴۳٫۶۶	-۴۰٫۶۶۷
B_4^0	-۱۰۲٫۴۲	-۱۰۰٫۳۲	-۱۰۶٫۱۰	-۱۰۶٫۷۱	-۱۲۶٫۹۶۰
$ B_4^2 $	۵۵٫۷۵	۵۳٫۴۶	۵۷٫۳۳	۵۷٫۵۲	۵۲٫۰۷۸

بلوری محاسبه شده با تجربه است. با استفاده از این پارامترها، ترازهای انرژی شکافته شده توسط میدان بلوری برای ترکیب CeCl_3 محاسبه شده‌اند. در شکل ۵ ترازهای انرژی شکافته شده میدان بلوری یون Ce^{3+} در حالت پایه و اولین حالت برانگیخته با مقدارهای تجربی [۲۶] مقایسه شده‌اند. توافق نسبتاً خوبی بین مقادیر محاسبه شده و نتایج تجربی وجود دارد. نتایج همه تقریب‌های به کار گرفته شده بسیار مشابه‌اند.

یون Ce^{3+} دارای یک الکترون $4f$ و حالت پایه ${}^2F_{5/2}$ است. براساس نظریه گروه‌ها انتظار داریم که این حالت در تقارن شش گوشه به سه تراز شکافته شود. نتایج محاسبه شده توسط کد REcfp نشان می‌دهند که حالت پایه به سه تراز دوگانه و اولین حالت برانگیخته، یعنی ${}^2F_{7/2}$ ، به چهار تراز دوگانه شکافته می‌شوند.

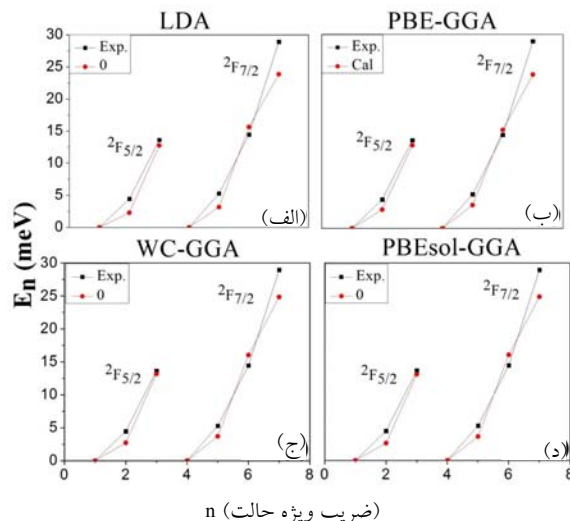
به شکل ۴، ابتدای نوار رسانش به طور عمده از حالت‌های $4d$ اتم سریم و نوار ظرفیت به طور عمده از حالت‌های $3p$ اتم کلر تشکیل شده‌اند.

در جدول ۲ پارامترهای میدان بلوری محاسبه شده با مقدارهای تجربی برای یون Ce^{3+} در ترکیب LaCl_3 [۲۳] و [۲۴] مقایسه شده‌اند. با توجه به گروه تقارن نقطه‌ای شش گوشه انتظار داریم رابطه زیر بین پارامترهای میدان بلوری برقرار باشد [۲۵]

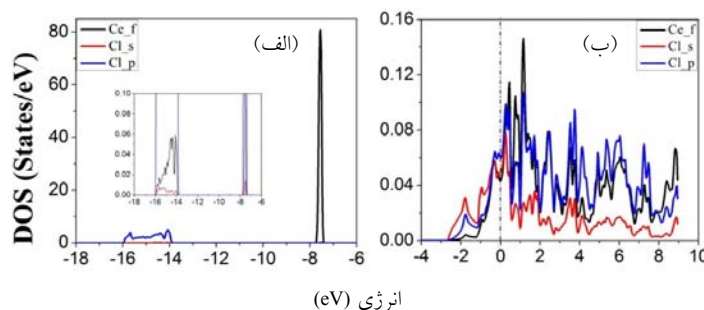
$$\frac{B_4^0}{B_2^0} = -\frac{\sqrt{231}}{10} \quad (12)$$

نسبت دو پارامتر محاسبه شده با استفاده از جدول ۱ ۱٫۸۷ است، که مقدار قابل قبولی است و بهتر از [۲۴] ۲٫۴۳ مقدار مربوط به اندازه‌گیری تجربی برای یون Ce^{3+} در ترکیب CeCl_3 است.

داده‌های جدول دو حاکی از توافق خوب پارامترهای میدان



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه ترازهای انرژی محاسبه شده یون Ce^{3+} با داده‌های تجربی.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی‌های حالت‌های الکترونی (الف) $3s$ و $3p$ اتم کلر در ناحیه شبه مغزه و (ب) $4f$ اتم سریم در ناحیه ظرفیت.

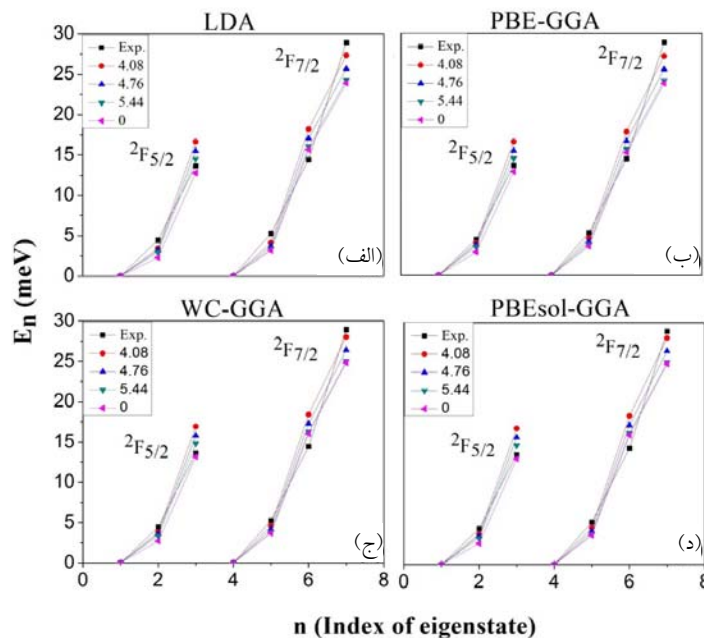
یون‌های خاکی کمیاب و N_{val} تعداد الکترون‌های نوار ظرفیت می‌باشند. جمله دوم سمت راست انرژی کل حالت برانگیخته‌ای است که در آن یکی از الکترون‌های ظرفیت به اوربیتال الکترونی $4f$ منتقل می‌شود. با در نظر گرفتن الکترون‌های $4f$ به عنوان الکترون‌های مغزه و با انجام دو محاسبه مغزه باز با توجه به آرایش‌های الکترونی آنها دلتا محاسبه می‌شود. پارامتر دلتا با استفاده از روش ذکر شده 5.44 eV به دست آمده است. بنابراین، برای دلتاهای مختلف حول مقدار به دست آمده محاسبات را تکرار می‌کنیم. در شکل ۶، چگالی حالت‌های $4f$ اتم سریم و حالت‌های $3s$ و $3p$ اتم کلر برای هیبریدشدگی $4f$ در مرحله دوم رسم شده که هیبریدشدگی اوربیتال‌ها را به خوبی نشان می‌دهد.

۶. محاسبه پارامتر دلتا

اگرچه با مقایسه پارامترهای میدان بلوری و انرژی‌های محاسبه شده با نتایج تجربی مشاهده می‌کنیم که توافق نسبتاً خوبی بین نتایج تجربی و مقادیر محاسبه شده وجود دارد، اما به منظور در نظر گرفتن هیبریدشدگی اوربیتال $4f$ سریم و اوربیتال $3s$ و $3p$ کلر پارامتر دلتا را وارد محاسبات می‌کنیم. پارامتر دلتا را می‌توان با استفاده از یک انرژی انتقال بار به صورت زیر تخمین زد [۲۷]

$$\Delta \sim E_{tot}(4f^{(n+1)}, N_{val} - 1) - E_{tot}(4f^n, N_{val}), \quad (13)$$

در رابطه بالا اولین جمله سمت راست انرژی کلی حالت زمینه دستگاه می‌باشد که در آن n تعداد الکترون‌های اوربیتال $4f$



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه ترازهای انرژی محاسبه شده یون Ce^{3+} برای دلتاهای مختلف با داده‌های تجربی.

موفقیت‌آمیزی برای ترکیب $CeCl_3$ به کار گرفته شد. برای تابعی تبدلی-همبستگی از تقریب‌های چگالی موضعی LDA و شیپ تعمیم‌یافته PBE-GGA, PBE-WC و PBEsol-GGA استفاده شد که تفاوت بارزی در نتایج نشان نمی‌دهند. همچنین، اثر هیبریدشدگی اوربیتال $4f$ سریم و اوربیتال‌های $3s$ و $3p$ کلر بر ترازهای انرژی محاسبه شده بررسی شد. با توجه به توافق خوب با نتایج تجربی از این روش می‌توان در محاسبه پارامترهای میدان بلوری در ترکیب‌هایی با ساختار مشابه و در ادامه ویژگی‌های فیزیکی آنها مانند خواص اپتیکی استفاده کرد. سودمندی این روش دقت بالای حاصل از محاسبات ابتدا به ساکن پتانسیل کامل و همچنین سرعت بالای آن به خاطر استفاده از هامیلتونی مؤثر است که محاسبه ویژگی‌های فیزیکی مواد را آسان کرده است.

در شکل ۷، شکافتگی‌های ترازهای انرژی محاسبه شده با دلتاهای متفاوت نشان داده شده‌اند. با توجه به مقدارهای تجربی مشاهده می‌کنیم که با اعمال هیبریدشدگی ترازهای انرژی اندکی تغییر می‌کنند که در برخی موارد مقادیر آنها به مقدار تجربی نزدیکتر و در برخی دیگر دورتر شده‌اند. بنابراین، به نظر می‌رسد هیبریدشدگی اوربیتال $4f$ سریم با اوربیتال‌های $3s$ و $3p$ کلر در این ترکیب مؤثر است. این نتایج با نتایج به دست آمده برای ترکیب LaF_3 با ناخالصی‌های خاک‌های نادر سازگارند [۲۷].

۷. نتیجه‌گیری

روش جدید ابتدا به ساکن محاسبه پارامترهای میدان بلوری بر مبنای نظریه تابعی چگالی و استفاده از توابع وانیر به صورت

مراجع

1. G Liu, "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials", Springer Series in Materials Sciences and Tsinghua University Press, Beijing, (2005).
2. P Novák, "Rare Earth: New Research", ed. Zhaosen Liu, Nova Science Publishers, Inc., New York (2013).
3. X Cao and M Dolg, *Molecular Physics* **101** (2003) 2427.
4. U Cosentino, A Villa, D Pitea, G Moro, V Barone, and A Maiocchi, *Journal of the American Chemical Society* **124** (2002) 4901.

17. T Schleid, G Meyer, and L R Morss, *Journal of the Less Common Metals* **132** (1987) 69.
18. P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka, and J Luitz, "WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties revised edition WIEN2k 17.1", University of Technology Institute of Materials Chemistry Getreidemarkt, Austria (2017).
19. A A Mostofi, J R Yates, Y S Lee, I Souza, D Vanderbilt, and N Marzari, *Computer Physics Communications* **178** (2008) 685.
20. S Edvardsson, and D Aberg, *Computer Physics Communications* **133** (2001) 396.
21. C Li, B Wang, R Wang, and H Wang, *Solid State Communications* **144** (2007) 220.
22. K H. Park, and S J Oh, *Physical Review B* **48** (1993) 14833.
23. K. H Hellwege, E Orlich, and G Schaack, *Physik der kondensierten Materie* **4** (1965) 196.
24. D M S Bagguley, and G Vella-Coleiro, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **2** (1969) 231.
25. B R Judd, "An Analysis of the Absorption Spectrum of Praseodymium Chloride", Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (1957) 414.
26. K A Gschneidner, L Eyring, and G H Lander, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Elsevier (2002).
27. P Novák, J Kuneš, and K Knížek, *Optical Materials* **37** (2014) 414.
۵. الف خراسانی، ن دیلی نظری، م اعلائی و ف شهبازی، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۴، ۱ (۱۳۹۳)، ۳۳.
5. E Khorasani, N Deylinazar, M Alaei, and F Shahbazi, *Iranian Journal of Physics Research*, **14**, 1 (2014) 33.
۶. م ایلخانی، م ابولحسنی و س جلالی اسدآبادی، مجله پژوهش فیزیک ایران ۸، ۲ (۱۳۸۷)، ۹۹.
6. M Ilkhani, M R Abolhasani, and S Jalali Asadabadi, *Iranian Journal of Physics Research* **8**, 2 (2008) 99.
7. M M Ellis, and D J Newman, *Journal of Chemical Physics* **47** (1967) 1986.
8. M T Hutchings and D K Ray, *Proceedings of the Physical Society* **81** (1963) 663.
9. A K Raychaudhuri, and D K Ray, *Proceedings of the Physical Society* **90** (1967) 839.
10. S S Bishton and D J Newman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **29** (1968) 1245.
11. P Novák, K Knížek, and J Kuneš, *Physical Review B* **87** (2013) 205139.
12. M Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Courier Corporation (2003).
13. S Hufner and B R Judd, *Physics Today* **32** (1979) 76.
14. W T Carnall, G L Goodman, K Rajnak, and R S Rana, *The Journal of Chemical Physics* **90** (1989) 3443.
15. B G Wybourne, "Spectroscopic Properties of Rare Earths", Interscience, New York (1965).
16. B R Judd, *Physical Review* **141** (1966) 4.