

بررسی تکنیکی $\text{PrBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_v$ در قالب نظریه تابعی چگالی

وحید قنبریان^۱ و محمدرضا محمدی زاده^{۱،۲}

۱. آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران

۲. پژوهشکده علوم نانو، پژوهشگاه دانشهای بنیادی

(دریافت مقاله: ۸۵/۳/۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۸/۳)

چکیده

به منظور بررسی مهمترین نظریه‌های موجود مبنی بر عدم ابررسانایی ترکیب $\text{PrBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_v$ ، در چهارچوب نظریه تابعی چگالی و با روش APW+lo/LAPW محاسباتی برای دو ترکیب $\text{PrBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_v$ (Pr^{123}) و $\text{YBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_v$ (Y^{123}) انجام شده است. برای اوربیتالهای $\text{Pr}(4f)$ از تقریب LSDA+U استفاده شده است و اثر تغییر پارامتر هابارد U_{Pr} بر ساختار نواری، منحنی DOS مربوط به $\text{Pr}(4f)$ ، توزیع الکترونها در صفحات و زنجیره‌ها و ظرفیت Pr مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه نتایج حاصل از محاسبات با برخی آزمایشهای تجربی نشان می‌دهد که محدوده مناسب برای U_{Pr} عددی بزرگتر از $0.4 R_y$ است. با این انتخاب ساختار نواری Pr^{123} و Y^{123} در حوالی انرژی فرمی به طور کامل بر هم منطبق می‌شوند و بر این اساس نظریه‌هایی که علت عدم ابررسانایی Pr^{123} را به نوعی مربوط به تفاوت در تعداد و یا مشخصه حفره‌های ترکیب Pr^{123} با Y^{123} می‌دانند مردود می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: $\text{PrBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_v$ ، نظریه تابعی چگالی، LSDA+U، LAPW/APW+I، خواص الکترونی

۱. مقدمه

ترکیب $\text{PrBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_{v-8}$ یک عضو از خانواده سرامیکهای با فرمول $\text{RBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_{v-8}$ (R^{123}) است. R می‌تواند Y و یا یکی از عناصر خاکی نادر^۱ باشد. در سال ۱۹۸۷ مشخص شد که ترکیب Y^{123} ابررسانایی با دمای گذار (T_c) در حدود ۹۲ کلوین است. به دنبال آن معلوم گردید که اگر به جای Y یکی از عناصر خاکی نادر شامل La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb و Lu بنشیند ترکیب حاصل در دمایی در حدود ۹۰ کلوین مانند Y^{123} ابررسانا است. در این میان ترکیب Pr^{123} یک استثنی (تکینگی) است. تمام نمونه‌های Pr^{123} که با روشهای معمول، مثل flux grown ساخته شده‌اند غیرابررسانا هستند. در سال

۱۹۹۸، زو^۲ و همکارانش اعلام نمودند که با روش TSFZ نمونه کپه‌ای Pr^{123} ابررسانا ساخته‌اند [۱]. با توجه به دلایلی مانند آنچه که در مرجع [۲] آمده است به نظر می‌رسد که نمونه‌های زو نمونه‌های خالص نیستند و بد جای نشینی Ba در مکان Pr باعث احیای ابررسانایی در نمونه‌های زو شده است. در مورد غیرابررسانا بودن Pr^{123} نظریات مختلفی داده شده است [۳]. تمام نظریاتی که به نوعی Pr^{123} خالص را به طور ذاتی غیرابررسانا می‌دانند بر این اساس شکل گرفته‌اند که در خانواده R^{123} ابررسانایی در صفحات CuO_2 اتفاق می‌افتد و قرار گرفتن Pr در مکان R به نوعی ابررسانایی در این صفحات را از بین برده است. مهمترین این نظریات عبارت‌اند از: نظریه

LSDA برای اوربیتالهای $Pr(4f)$ از تقریب LSDA+U استفاده شده است. در روش LSDA+U با اصلاح تقریب LSDA مشکل الکترونیهای $4f$ به شکل اصولی حل می‌شود. بر خلاف روش مغزه باز در روش LSDA+U به الکترونیهای $Pr(4f)$ اجازه هیبرید شدن داده شده است و این الکترونها به شکل خودکار جای خود را پیدا می‌کنند. در این حالت ظرفیت بین $+3$ و $+4$ نیز امکان پذیر می‌شود. پارامترهای هابارد U^A و تبادل J^A در تقریب LSDA+U، پارامترهایی هستند که قبل از اجرای برنامه باید به برنامه داده شوند. چون نتایج حاصل از محاسبات به مقادیر J و به خصوص U بستگی دارند [۲۶-۲۷] باید این مقادیر به شکل صحیحی مشخص شوند. در همه مقالات مربوط به Pr^{123} که تقریب LSDA+U برای $Pr(4f)$ استفاده شده است، مقدار U برای اتم Pr (U_{Pr}) از روی مراجع دیگری که مربوط به ترکیبات دیگری به جز Pr^{123} هستند گرفته شده است که معلوم نیست برای Pr^{123} مناسب باشند. علاوه بر این با وجود اینکه مقدار U_{Pr} به کار رفته در این مراجع با هم تفاوت دارند، در هیچ کدام از این مراجع به حساس بودن نتایج به انتخاب پارامتر U_{Pr} توجهی نشده است. همچنین در این مقالات توجه اصلی به منحنی های ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی DOS بوده است و توجهی به چگالی ابر الکترونی حاصل از محاسبات نشده است. در محاسبات DFT کمیت اصلی چگالی الکترونی است و انطباق آن بر تجربه معیار اصلی صحت محاسبات است. با توجه به این نکات، به منظور بررسی نحوه توزیع الکترونها و حفره‌ها در صفحات CuO_2 و زنجیره‌ها و همچنین بررسی اثرات تغییر پارامتر U_{Pr} در نتایج محاسبات با روش ترکیبی امواج تخت بهبود یافته خطی و امواج تخت بهبود یافته به علاوه اوربیتالهای موضعی APW+lo/LAPW [۲۸] و در تقریبهای LSDA و LSDA+U، محاسباتی برای Y^{123} و Pr^{123} انجام داده ایم و در نهایت با مقایسه نتایج Pr^{123} و Y^{123} به بررسی برخی نظریه‌های مبنی بر عدم ابرسانایی Pr^{123} پرداخته‌ایم.

شکست مغناطیسی جفت [۳]، نظریه پر شدگی حفره $^2 [3]$ ، نظریه انتقال بار از صفحات به زنجیره‌ها [۴-۵]، نظریه FR^3 [۶]، نظریه $LM^4 [7]$ و نظریه وانگ $^5 [8]$. به جز نظریه شکست مغناطیسی جفت، تمامی نظریات نام برده شده بر مبنای تفاوت تعداد و یا مشخصه حفره‌های موجود در صفحات CuO_2 در دو ترکیب Y^{123} و Pr^{123} بنا نهاده شده‌اند.

یکی از قدرتمندترین ابزارها برای استخراج خواص الکترونی بلورها، نظریه تابعی چگالی $^6 (DFT)$ است. برای ترکیبات Y^{123} و Pr^{123} محاسبات زیادی در قالب DFT انجام شده است [۹-۲۴]. تقریب چگالی (اسپینی) موضعی $^7 L(S)DA$ بسیاری از خواص ترکیب Y^{123} و همچنین دیگر ابرساناهای دمای بالا را به خوبی به دست می‌دهد. از جمله این خواص می‌توان به پارامترهای تعادلی بلور، فرکانس فونونی [۲۳] و سطوح فرمی اشاره نمود [۲۴]. اما تقریب LSDA خواص Pr^{123} را به درستی به دست نمی‌دهد. الکترونیهای $Pr(4f)$ در اطراف هسته جایگزیده‌اند و تقریب LSDA برای این نوع الکترونها مناسب نیست [۲۵]. در برخی از مراجع برای شبیه سازی الکترونیهای جایگزیده $4f$ در تقریب LSDA، بعضی از الکترونیهای $Pr(4f)$ به صورت یک قید در اطراف هسته مقید شده‌اند و اجازه هیبرید شدن به آنها داده نشده است [۱۷-۱۸]. به این طریق ظرفیت Pr به شکل اجباری $+3$ و یا $+4$ شده است. به روش استفاده شده در این مراجع، روش مغزه باز می‌گویند. در روش مغزه باز به علت اینکه اجازه هیبرید شدن به بعضی از الکترونیهای $4f$ داده نشده، بعضی از نوارها از ساختار نواری حذف می‌شوند و یا مشخصه آنها تغییر می‌کنند که ممکن است در مسئله از اهمیت زیادی برخوردار باشند. بنابراین روش مغزه باز روش خوبی نیست. در برخی دیگر از مراجع [۷، ۲۱ و ۲۲] برای بر طرف کردن مشکلات تقریب

۱. Magnetic pair breaking

۲. Hole filling

۳. Fehrenbacher and Rice

۴. Liechtenstein and Mazin

۵. Wang

۶. Density Functional Theory

۷. Local (Spin) Density Approximation

۸. Hubbard

۹. Exchange

۲. روش و جزئیات محاسبات

در این محاسبات از بسته محاسباتی WIEN2k [۲۹] که بر اساس روش LAPW/APW+lo به حل معادلات کوهن-شم می‌پردازد، استفاده شده است. محاسبات ما بر روی دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} انجام شده است. در کلیه محاسبات از پارامترهای شبکه و مکان یونهای حاصل از آزمایش پراش نوترون [۳۰] برای نمونه‌های غیرابرسانای Pr_{123} و ابررسانای Y_{123} ، استفاده شده است. نامگذاری اتمهای مختلف بر طبق مرجع [۹] صورت گرفته است. در مقالات [۱۹] و [۲۰] اشاره شده است که نظم مغناطیسی بر روی نتایج حاصل از محاسبات ساختار الکترونی Pr_{123} اثر محسوسی ندارد. بنابراین کلیه محاسبات این مقالات در فاز فرومغناطیس انجام شده‌اند. ما نیز کلیه محاسباتمان را در فاز فرومغناطیس انجام داده‌ایم.

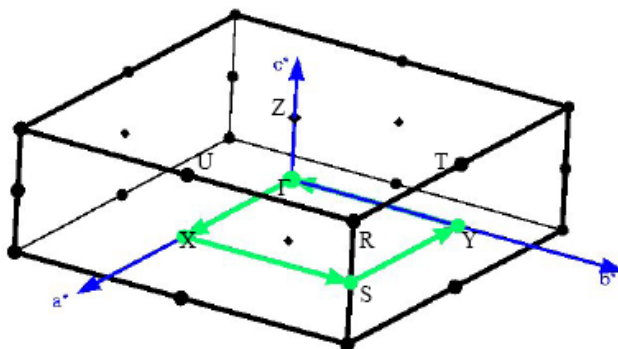
در کلیه محاسبات مقادیر شعاع کرات مافین تین برای اتمهای Pr ، Ba ، Cu و O به ترتیب برابر $2/8$ ، $2/9$ ، $1/8$ ، $1/65$ و $2/74$ بوهر اختیار شده‌اند. در تمام محاسبات انرژی جداسازی الکترونیهای مغزه از نواری برابر 7 Ry گرفته شده است. با این انتخاب تعداد الکترونیهای نواری برای ترکیبات Pr_{123} و Y_{123} به ترتیب 146 و 144 الکترون شده‌اند. از ترکیب LAPWها با APW+loها برای توابع پایه استفاده شده است. برای هر اتم خاص، APW+loها برای لهای مربوط به حالات اتمی پر و LAPWها برای بقیه اها استفاده شده‌اند و اوربیتالهای موضعی LO برای حالات شبه مغزه به کار برده شده‌اند. مقادیر انرژیهای خطی سازی E_l^α برای تمام LAPWها برابر $0/3\text{ Ry}$ انتخاب شده و برای APW+loها از طریق روش تجربی ویگنر [۳۱] در هر مرحله چرخه حل خود سازگار محاسبه شده‌اند. مقدار $R_{\min}K_{\max}$ برابر $7/5$ انتخاب شده است که با این انتخاب تعداد توابع پایه در Pr_{123} و Y_{123} به ترتیب برابر 2024 ، 1979 شده است که به ترتیب 127 و 120 تا از آنها اوربیتالهای موضعی LO+lo هستند. تعداد توابع پایه اختیار شده برای Pr_{123} از مقادیر اختیار شده در مقاله [۱۹]، که در آن از روش LAPW استفاده شده، بیشتر است و یک انتخاب بسیار خوب برای مسئله Pr_{123} به حساب می‌آید. (در این مقاله تعداد توابع پایه 1550 است.)

در کلیه محاسبات از پتانسیل کامل بلور استفاده شده است. در بسط پتانسیل بلور و چگالی الکترونی در ناحیه بین کرات بر حسب امواج تخت، اندازه بیشینه \bar{G} برابر 14 اختیار شده است. همچنین در بسط پتانسیل بلور و چگالی الکترونی در ناحیه داخل کرات مافین تین بر حسب هارمونیکهای شبکه، بیشینه L برابر 6 اختیار شده است. در تمام محاسبات، شرط همگرایی، انرژی کل و مقدار آن $0/0001\text{ Ry/unit cell}$ انتخاب شده است. پس از همگرایی با این شرط، بار جزئی داخل کرات تا میزان $0/0001$ و ممان مغناطیسی بیش از $0/01\ \mu_B$ همگرا شده‌اند. در تمام محاسبات تعداد نقاط \bar{k} در منطقه اول برابر $128(8 \times 8 \times 2)$ انتخاب شده است که در این بین 16 نقطه غیر معادل هستند. این تعداد \bar{k} مقداری است که در مقاله [۱۹] هم استفاده شده است. با افزایش تعداد نقاط \bar{k} از این میزان به تعداد $216(9 \times 8 \times 3)$ که در بین آنها 40 نقطه \bar{k} غیر معادل هستند، مشاهده شد که مقادیر بار جزئی داخل کرات و ممان مغناطیسی به ترتیب حداقل با دقت $0/001$ و $0/1\ \mu_B$ بدون تغییر می‌مانند. تمام نتایج بخش سه نیز با همین دقت گزارش شده‌اند.

همان گونه که در قسمت یک بیان شده است، تقریب LSDA، بسیاری از خواص ترکیب Y_{123} را به خوبی به دست می‌دهد ولی برای Pr_{123} کافی نیست. به همین دلیل برای Y_{123} تقریب LSDA را به کار برده‌ایم ولی برای Pr_{123} از تقریب LSDA+U استفاده نموده‌ایم. از آنجایی که هدف ما بررسی تغییرات حاصل از قرار گرفتن Pr به جای Y در Y_{123} است، LSDA+U فقط برای Pr در نظر گرفته شده و اثر تغییرات U_{Pr} مورد بررسی قرار گرفته است. برای بقیه اتمها از جمله Cu ها، مشابه ترکیب Y_{123} از تقریب LSDA استفاده شده است. از آنجا که تغییر J اثر چندانی بر نتایج ندارد و پارامتر مهم U است بنابراین در کلیه محاسبات مقدار J برابر صفر قرار داده شده و از کمیت U استفاده شده است [۳۲]. LSDA+U به کار برده شده در تمام محاسبات به صورت ناوردای دوران^۱ [۳۳] و نسخه به کار رفته AMF^2 [۳۴] است. دلیل اینکه از نسخه AMF استفاده نموده‌ایم این است که؛ نسخه

۱. Rotationally invariant

۲. Around the Mean Field



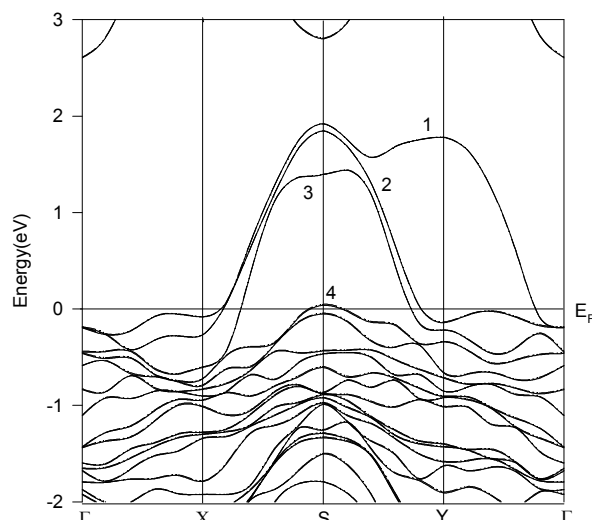
شکل ۲. نمایش منطقه اول بریلوئن و نقاط تقارنی برای ساختار Y123.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. ساختار نواری Y123 و Pr123

در شکل ۱ ساختار نواری ترکیب Y123 در تقریب LSDA نشان داده شده است. ساختار نواری مربوط به حالات با اسپین بالا با خطوط پر و حالات با اسپین پایین با خطوط چین متمایز شده‌اند. در اینجا انرژی فرمی در انرژی صفر قرار دارد. همانگونه که در شکل مشخص است نوارهای با اسپین بالا بر نوارهای با اسپین پایین با تقریب بسیار خوبی منطبق‌اند. این شکل با محاسبات مرجع [۱۴] که بسیار دقیق صورت گرفته است انطباق بسیار خوبی دارد. در این مرجع و مراجع مشابه دیگر محاسبات با قطبش اسپینی صورت نگرفته و از تقریب LDA استفاده شده است اما چون ترکیب Y123 غیر مغناطیسی است، در نتیجه ساختار نواری الکترونیهای با اسپین بالا و پایین بر هم منطبق می‌شوند و نتیجه دو تقریب LDA و LSDA یکسان است.

این ساختار نواری در مسیر تقارنی Γ XSY Γ محاسبه شده است. شکل منطقه اول بریلوئن و این مسیر تقارنی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. مسیرهای Γ X و SY موازی محور \vec{a}^* هستند و چون \vec{a}^* موازی محور \vec{a} بلور است، این مسیرها عمود بر زنجیره‌ها هستند. مسیرهای XS و Y Γ موازی محور \vec{b}^* هستند و چون \vec{b}^* موازی محور \vec{b} بلور است این راستاها موازی راستای زنجیره‌ها هستند. همان گونه که در شکل پیدا است، این ساختار نواری در $\vec{k}_z = 0$ رسم شده است. بررسی ساختارهای نواری که در مسیرهای مشابه Γ XSY Γ با \vec{k}_z غیر



شکل ۱. ساختار نواری ترکیب Y123 در تقریب LSDA. خطوط پر برای حالت اسپین بالا و خطوط نقطه چین برای حالت اسپین پایین هستند.

AMF برای روش پتانسیل کامل (FP) از نسخه‌های دیگر مناسب تر به نظر می‌رسد [۳۱]. برخی از محاسباتی که با نسخه AMF انجام داده ایم را با نسخه^۱ SIC تکرار نمودیم. نتایج نشان می‌دهد که اگر مقادیر U در حالت SIC ۲۰ تا ۳۰ درصد کوچکتر از AMF اختیار شوند، نتایج هر دو نسخه یکسان می‌شوند. به این نکته در مرجع [۲۶] هم اشاره شده است. (در این مرجع نسخه AMF، DFT نامیده شده است [۳۱]). استفاده از سایر نسخه‌های LSDA+U و مقایسه نتایج با هم و بررسی دلایل تطابق و یا همخوانی آنها با هم پژوهشی مستقل خواهد بود.

محاسبات مربوط به حالات مغزه با حل معادلات دیراک-فوک [۳۱] و به صورت تمام نسیتی انجام شده است. محاسبات مربوط به الکترونیهای نواری به صورت اسکالر نسیتی^۲ [۳۱] انجام شده و از اندرکنش اسپین-مدار^۳ صرف نظر شده است. در مرجع [۱۳] نشان داده شده است که در ترکیب Y123 اعمال اندرکنش اسپین-مدار اثر بسیار کمی در نتایج محاسبات می‌گذارد و بنابراین صرف نظر کردن از آن در محاسبات ما بدون اشکال به نظر می‌رسد.

۱. Self Interaction Correction

۲. Scalar relativistic

۳. spin-orbit

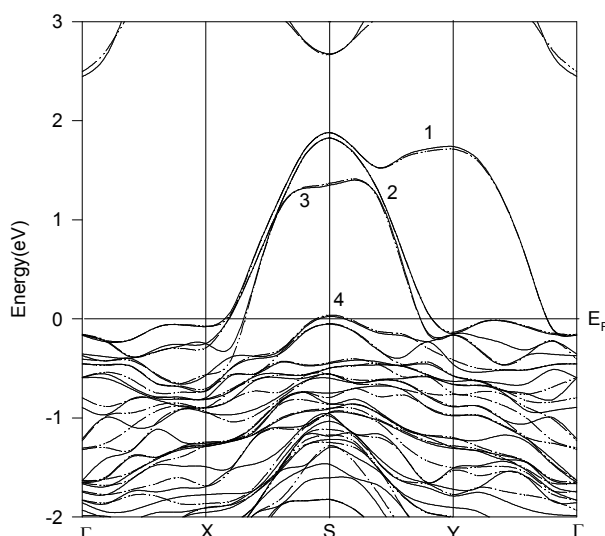
نامگذاری شده است.

- دو جفت نوار که از صفحات CuO_2 سر منشأ می‌گیرند و معادل با دو جفت نوار شماره ۲ و شماره ۳ در Y123 هستند و در شکل با شماره ۲ و شماره ۳ نامگذاری شده‌اند. این نوارها دارای مشخصه $\text{Pr}(f)$ هم هستند. این نوارها در مقایسه با جفت نوارهای شماره ۲ و شماره ۳ در Y123 دارای پاشندگی کمتری (پهنای کمتری) هستند، بنابراین جرم مؤثر الکترونها و حفره‌ها در این نوارها کمتر از مشابه آنها در Y123 است.
 - یک جفت نوار که از زنجیره‌ها سر منشأ می‌گیرند و معادل با جفت نوار شماره ۴ در Y123 هستند و در اینجا کاملاً پراند. این نوارها با شماره ۴ نامگذاری شده‌اند.
 - نوارهایی که از هیبریداسیون اوربیتالهای $\text{Cu}(3d)$ ، $\text{O}(2p)$ ، $\text{Pr}(f)$ و $\text{O}(2p)$ ساخته شده‌اند و دارای پاشندگی بسیار کمی هستند و در شکل با شماره ۵ نامگذاری شده‌اند. در مرجع [۲۱] اشاره شده است که این نوارها فقط در ترکیب Pr123 انرژی فرمی را قطع می‌کنند و در دیگر ترکیبات خانواده R123 کاملاً زیر انرژی فرمی قرار دارند. در مرجع [۲۱] همین تفاوت، علت گذار فلز-عایق در Pr123 برشمرده شده است.
 - نوارهایی که به شکل خالص مشخصه $\text{Pr}(f)$ دارند و دارای پاشندگی بسیار کمی هستند. مجموعه این نوارها در شکل با شماره ۶ نامگذاری شده‌اند.
- در شکل ۴ ساختار نواری Pr123 را برای حالتی که تقریب LSDA+U برای اتم Pr به کار برده شده است، می‌بینیم. در این محاسبه $U_{\text{Pr}}=0/4 \text{ Ry}$ و $J_{\text{Pr}}=0$ اختیار شده است. ساختار نواری در حوالی انرژی فرمی در این شکل بسیار شبیه به شکل مربوط به Y123 (شکل ۱) است. بررسی دقیق شکل‌های ۱ و ۴ نشان می‌دهد که در این دو شکل، نوارهای شماره ۱ تا ۴ با تقریب بسیار عالی بر هم منطبق‌اند. شکل ۴ با شکل ۳ تفاوت‌های چشم‌گیری پیدا نموده است. به خصوص اینکه دیگر اثری از نوارهای با مشخصه $\text{Pr}(f)$ در حوالی انرژی فرمی نیست.

صفر رسم شده‌اند، نشان می‌دهند که این ساختارهای نواری تفاوت اندکی با هم دارند و به اصطلاح پاشندگی ساختار نواری در راستای \bar{c}^* ، که موازی محور \bar{c} بلور است، بسیار کم است. چون جرم مؤثر الکترون یا حفره در راستای \bar{c} با مشتق دوم انرژی بر حسب k_z نسبت عکس دارد، به آسانی می‌توان دید که جرم مؤثر الکترونها و حفره‌ها در راستای \bar{c} بسیار بزرگ است. این نشان می‌دهد که الکترونها در راستای \bar{c} به آسانی جا به جا نمی‌شوند و صفحات مختلف در ترکیب Y123 با تقریب خوبی از هم مجزا هستند. با توجه به شکل ۱ می‌بینیم که چهار جفت نوار، انرژی فرمی را قطع می‌کنند. در مراجع [۹] و [۱۰] از طریق رسم توابع موج مربوط به هر نوار و همین‌طور منحنیهای DOS مربوط به هر اتم، نشان داده شده است که جفت نوار تقریباً خالی شماره یک دارای مشخصه $\text{Cu}(3d_{yz})-\text{O}(2p_y)-\text{O}(2p_z)\sigma$ -antibonding، جفت نوارهای نیمه پر شماره دو و شماره سه دارای مشخصه $\text{Cu}(3d_{xz,xy})-\text{O}(2p_x)-\text{O}(2p_y)\sigma$ -antibonding و جفت نوار تقریباً پر شماره چهار دارای مشخصه $\text{Cu}(3d_{yz})-\text{O}(2p_z)-\text{O}(2p_y)\pi$ -antibonding هستند. نکته جالبی که در شکل ساختار نواری وجود دارد این است که جفت نوارهای یک و چهار در راستاهای GX و SY دارای پاشندگی بسیار کم هستند و چون این راستاها در راستای محور \bar{a} هستند جرم مؤثر الکترونها و حفره‌های واقع در جفت نوارهای شماره یک و چهار در راستای \bar{a} بسیار بزرگ است و بنابراین الکترونها و حفره‌های این نوارها در راستای \bar{a} به سختی جابه‌جا می‌شوند. این در حقیقت ماهیت یک بعدی این نوارها را نشان می‌دهد و با این نکته که این دو جفت نوار از زنجیره‌های CuO سرمنشا می‌گیرند هماهنگی دارد.

در شکل ۳ ساختار نواری ترکیب Pr123 در تقریب LSDA را مشاهده می‌نمایید. در این شکل مشاهده می‌شود که بر خلاف ساختار نواری Y123 ، نوارهای مربوط به اسپین بالا و اسپین پایین بر هم منطبق نیستند. بررسیها نشان می‌دهند که در حوالی انرژی فرمی، نوارهای زیر وجود دارند [۲۱]:

- یک جفت نوار که از زنجیره‌های CuO سرمنشا می‌گیرند و معادل با جفت نوار شماره یک در Y123 است و با شماره ۱



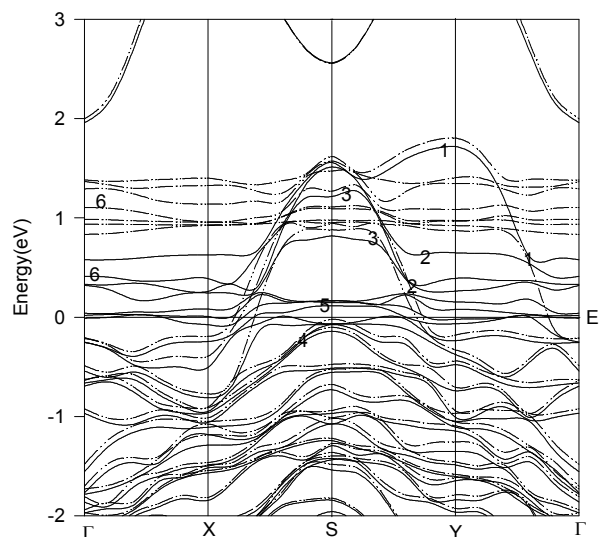
شکل ۴. ساختار نواری ترکیب Pr_{123} در تقریب LSDA+U. $J_{Pr}=0$ Ry و $U_{Pr}=0/4$ Ry

در شکل ۵ در حدود U_{Pr} است. یعنی با افزایش U_{Pr} ، شکافتگی به صورت خطی افزایش می‌یابد.

۳.۲. توزیع الکترونها در Pr_{123} و Y_{123}

می‌توان با بسط چگالی الکترونها نواری بر حسب توابع هارمونیک کروی در داخل کره مافین تین هر اتم، سهم هر اوربیتال از تعداد کل الکترونها نواری که در داخل آن کره واقع است را مشخص نمود. با این روش اطلاعات خوبی از نحوه توزیع الکترونها در اطراف هر اتم می‌توان به دست آورد. ما در این قسمت بار جزئی مربوط به اوربیتالهای d مسها و p اکسیژنهای موجود در ترکیب Pr_{123} را به دست آورده‌ایم و تغییرات بار جزئی را در اثر اعمال U_{Pr} مورد ارزیابی قرار داده‌ایم. همچنین مقادیر مربوط به ترکیب Y_{123} ناشی از محاسبه LSDA برای مقایسه آورده شده است.

ابتدا به بررسی اتمهای واقع در صفحات می‌پردازیم. در جدول ۱ بار جزئی مربوط به $Cu_{2}(d)$ آمده است. همان گونه که مشاهده می‌نمایید تعداد الکترونها اوربیتالهای $d_{x^2-y^2}$ از دیگر اوربیتالهای d کمتر است. این بدان علت است که اوربیتالهای $d_{x^2-y^2}$ نوار نیمه پری را در اطراف انرژی فرمی می‌سازند، اما دیگر اوربیتالهای d نوارهای کاملاً پری در زیر



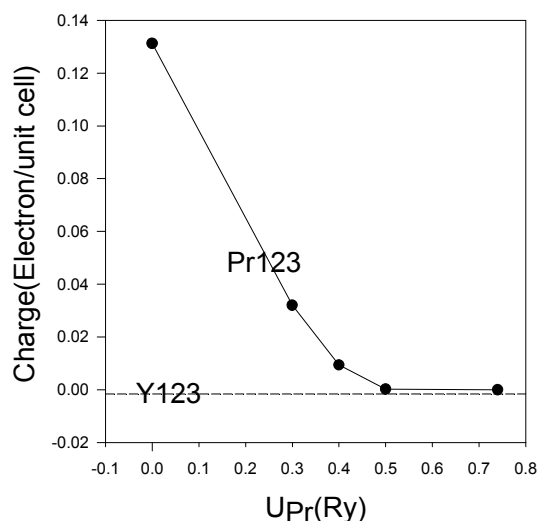
شکل ۳. ساختار نواری ترکیب Pr_{123} در تقریب LSDA.

محاسبات دیگری که با مقادیر دیگر U_{Pr} شامل $0/3$ ، $0/5$ و $0/75$ رایدبرگ و $J_{Pr}=0$ انجام شده است، در حوالی انرژی فرمی، ساختار نواری مشابهی با شکل ۴ به دست داده‌اند. اما اگر U_{Pr} مقدار کوچک‌تری مثل $0/2$ رایدبرگ اختیار شود، ترازهای $Pr(4f)$ در حوالی نوارهای یک تا چهار ظاهر می‌شوند.

برای بررسی بیشتر حالات مربوط به $Pr(4f)$ ، در شکل ۵ منحنیهای DOS مربوط به اوربیتال $4f$ اتم Pr رسم شده‌اند. در حالت $U_{Pr}=0$ ، منحنی مربوط به اسپین بالا در انرژی فرمی مقدار قابل توجهی دارد. اما منحنی مربوط به اسپین پایین دارای مقدار قابل توجهی در محدوده انرژی یک الکترون ولت است. بنابراین بین بیشینه حالات با اسپین بالا و بیشینه حالات با اسپین پایین شکافتگی در حدود یک الکترون ولت (کمی کمتر) وجود دارد. در منحنی با اسپین بالا بین حالات پر و خالی شکافتگی دیده نمی‌شود. منحنیها نشان می‌دهند که تعداد الکترونها با اسپین پایین صفر است و الکترونها اکثریت، اسپین بالا دارند. با افزایش U_{Pr} از مقدار صفر به $0/4$ Ry، حالات پر و خالی با اسپین بالا از هم شکافته می‌شوند و از انرژی فرمی دور می‌شوند. حالت با اسپین پایین نیز به سمت انرژیهای بالاتر انتقال می‌یابند. با افزایش U_{Pr} به مقدار $0/4$ Ry شکافتگی بیشتر شده و حالات از انرژی فرمی بیشتر دور می‌شوند. به طور تقریبی شکافتگی بین حالات پر و خالی

جدول ۱. اثر U_{Pr} در بار جزئی مربوط به اوربیتالهای d اتم Cu $_2$ در ترکیب Pr $_{123}$. سطر آخر مربوط به Y $_{123}$ -LSDA است.

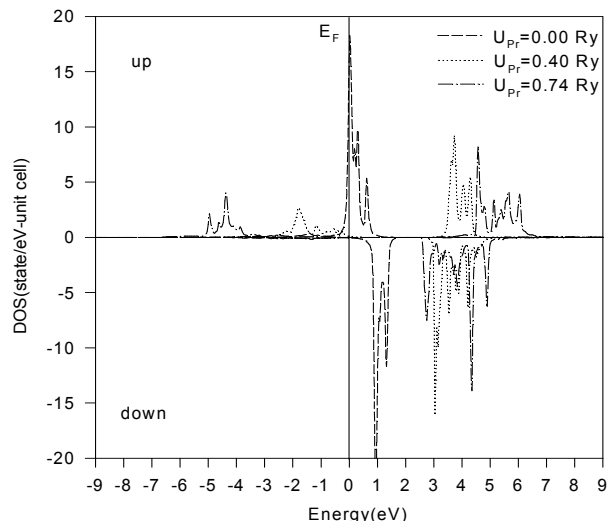
$U_{\text{Pr}}(\text{Ry})$	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
۰/۰۰	۱/۷۰۷	۱/۴۵۸	۱/۸۰۵	۱/۷۸۴	۱/۷۸۷
۰/۳۰	۱/۷۱۳	۱/۴۰۹	۱/۸۱۵	۱/۷۸۷	۱/۷۹۲
۰/۴۰	۱/۷۱۳	۱/۳۹۷	۱/۸۲۱	۱/۷۸۸	۱/۷۹۳
۰/۵۰	۱/۷۱۱	۱/۳۹۳	۱/۸۲۲	۱/۷۸۸	۱/۷۹۲
۰/۷۴	۱/۷۱۲	۱/۳۹۳	۱/۸۲۳	۱/۷۸۸	۱/۷۹۳
Y $_{123}$	۱/۷۲۱	۱/۳۹۲	۱/۸۲۳	۱/۷۸۹	۱/۷۸۸



شکل ۶. تغییرات نسبی بار جزئی $\text{Cu}_2(d_{x^2-y^2})$ در سلول واحد بر حسب U_{Pr} .

الکترون بر سلول واحد کم می‌شوند. شکل ۶ نشان می‌دهد که افزایش U_{Pr} از صفر به مقدار ۰/۴ Ry باعث تغییرات شدیدتری در تعداد الکترونها، نسبت به حالت افزایش از ۰/۴ به ۰/۷۴ می‌شود و منحنی یک رفتار مجانبی با افزایش U_{Pr} نشان می‌دهد. در مقادیر بزرگ U_{Pr} ، منحنی به مقدار مربوط به Y $_{123}$ میل می‌کند.

در جدولهای ۲ و ۳ به ترتیب بار جزئی مربوط به اوربیتالهای p اتمهای O $_2$ و O $_3$ آمده است. در جدول مربوط به O $_2$ ستون مربوط به p_x و در جدول مربوط به O $_3$ ستون مربوط به p_y نسبت به ستونهای اوربیتالهای دیگر، دارای الکترونها کمتری هستند. این بدان علت است که اوربیتالهای O $_2(p_x)$ و O $_3(p_y)$ نوارهای نیمه پری در نزدیک انرژی فرمی می‌سازند ولی نوارهای مربوط به اوربیتالهای دیگر زیر انرژی فرمی



شکل ۵. اثر U_{Pr} در منحنیهای DOS مربوط به Pr(f). منحنیهای بالای محور $y=0$ مربوط به حالات با اسپین بالا و منحنیهای پایین محور $y=0$ مربوط به حالات با اسپین پایین هستند.

انرژی فرمی تشکیل می‌دهند. با افزایش U_{Pr} تعداد الکترونها با مشخصه $d_{x^2-y^2}$ کم می‌شود و به مقدار مربوط به ترکیب Y $_{123}$ میل می‌کند.

برای آنکه نحوه تغییرات تعداد الکترونها در اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ بیشتر مشخص شود، تعداد الکترونها $d_{x^2-y^2}$ مربوط به اتمهای Cu $_2$ ای که در یک سلول واحد واقع هستند (یعنی دو اتم Cu $_2$) را برای هر U_{Pr} با هم جمع کرده‌ایم و از مقادیر حاصل مقدار مربوط به $U_{\text{Pr}}=0/74 \text{ Ry}$ را کم کرده‌ایم. در شکل ۶ این مقادیر رسم شده‌اند. خط چینی که کمی از صفر پایین‌تر است مربوط به Y $_{123}$ است. همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش U_{Pr} از صفر به $0/74 \text{ Ry}$ تعداد الکترونها با مشخصه $d_{x^2-y^2}$ در داخل کره مافین تین اتمهای Cu $_2$ در حدود ۰/۱۳

جدول ۳. اثر U_{Pr} در بار جزئی مربوط به اوربیتالهای p اتم O۳ در ترکیب Pr۱۲۳. سطر آخر مربوط به Y۱۲۳-LSDA است.

$U_{Pr}(Ry)$	p_x	p_y	p_z
۰/۰۰	۱/۲۶۶	۱/۰۹۷	۱/۲۴۸
۰/۳۰	۱/۲۸۵	۱/۰۷۱	۱/۲۶۲
۰/۴۰	۱/۳۰۳	۱/۰۵۶	۱/۲۶۳
۰/۵۰	۱/۳۰۶	۱/۰۵۲	۱/۲۶۲
۰/۷۴	۱/۳۰۱	۱/۰۵۸	۱/۲۶۲
Y۱۲۳	۱/۲۹۹	۱/۰۷۰	۱/۲۶۶

می‌بینیم که بخشی از این الکترونها به دیگر اوربیتالهای $Cu2(d)$ و $O2(p)$ و $O3(p)$ منتقل می‌شوند. بررسیهای بیشتر در مورد توزیع الکترونها نشان می‌دهند که، بخش دیگری از کرات خارج می‌شوند. بخش عمده این الکترونها خارج شده وارد اوربیتالهای f اتم Pr می‌شوند.

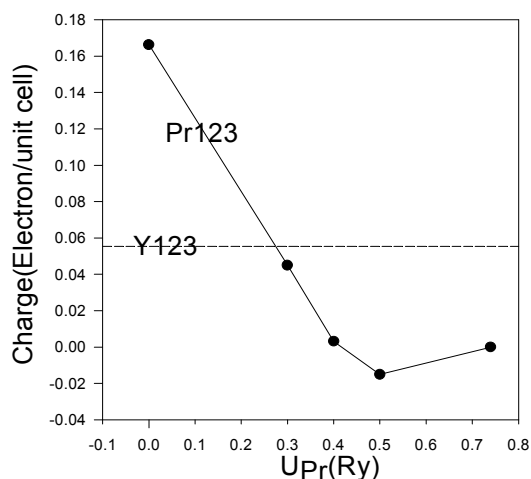
حال به بررسی اوربیتالهای $O1(p)$ ، $O4(p)$ و $Cu1(d)$ می‌پردازیم. در جدولهای ۴، ۵ و ۶ به ترتیب بار جزئی مربوط به $O1(p)$ ، $O4(p)$ و $Cu1(d)$ آمده‌اند. اعداد ستون p_y در $O1$ و p_z در $O4$ از دو ستون دیگر هر جدول کوچکتراند. علت آن است که این اوربیتالها یک نوار تقریباً خالی در نزدیک انرژی فرمی می‌سازند. با بررسی تغییرات اعداد جدولهای ۴، ۵ و ۶ نسبت به U_{Pr} در می‌یابیم که تغییرات تعداد الکترونها نسبت به حالات $O2(p_x)$ ، $O3(p_y)$ و $Cu2(d_{x^2-y^2})$ چشمگیر نیست. همچنین مقادیر موجود برای ترکیب Pr۱۲۳ (به خصوص برای $U_{Pr} > 0/4$) اختلاف چشمگیری نسبت به Y۱۲۳ ندارند. به علت اینکه اتم Pr به صفحات نزدیکتر است تا زنجیره‌ها، انتظار داریم که تغییرات در موضع اتم Pr (تغییرات ناشی از U_{Pr} و یا جایگزینی Y به جای Pr) اثر بیشتری بر روی صفحات داشته باشد تا زنجیره‌ها و این با نکته بالا سازگار است.

۳.۳. ظرفیت Pr در ترکیب Pr۱۲۳

تغییرات ممان مغناطیسی اسپینی اتم Pr بر حسب U_{Pr} در شکل ۸ آمده است. مقدار ممان مغناطیسی برای حالت $U_{Pr}=0$ در حدود $1/4 \mu_B$ است. این مقدار با مقدار محاسبه شده در مقاله [۱۹] یکی است. (در این مقاله از تقریب LSDA و روش LAPW

جدول ۲. اثر U_{Pr} در بار جزئی مربوط به اوربیتالهای p اتم O۲ در ترکیب Pr۱۲۳. سطر آخر مربوط به Y۱۲۳-LSDA است.

$U_{Pr}(Ry)$	p_x	p_y	p_z
۰/۰۰	۱/۱۰۵	۱/۲۶۷	۱/۲۴۸
۰/۳۰	۱/۰۷۰	۱/۳۰۰	۱/۲۵۷
۰/۴۰	۱/۰۶۳	۱/۳۰۵	۱/۲۶۰
۰/۵۰	۱/۰۵۹	۱/۳۰۹	۱/۲۵۸
۰/۷۴	۱/۰۶۰	۱/۳۰۳	۱/۲۶۲
Y۱۲۳	۱/۰۷۶	۱/۳۰۰	۱/۲۶۴



شکل ۷. تغییرات نسبی مجموع بارهای جزئی $O2(p_x)$ و $O3(p_y)$ در سلول واحد بر حسب U_{Pr} .

هستند و کاملاً پر هستند.

در شکل ۷ تغییرات نسبی مجموع الکترونها اوربیتالهای $O2(p_x)$ و $O3(p_y)$ در سلول واحد (مشابه با شکل ۶) رسم شده است. همانگونه که در شکل مشخص است، تعداد الکترونها در حالت $U_{Pr}=0$ در حدود $0/17$ الکترون بر سلول واحد بیشتر از حالت $U_{Pr}=0/74$ است. در اینجا نیز مثل منحنی $Cu2$ تغییرات بر حسب U_{Pr} از صفر تا Ry $0/4$ شدیدتر از $0/4$ تا $0/74$ است. نکته جالبی که دیده می‌شود این است که برای مقادیر $U_{Pr} \geq 0/3$ تعداد الکترونها با مشخصه $O2(p_x)$ و $O3(p_y)$ نسبت به Y۱۲۳ کمتر هستند.

سؤالی که وجود دارد این است که الکترونهايي که از اوربیتالهای $Cu2(d_{x^2-y^2})$ ، $O2(p_x)$ و $O3(p_y)$ در اثر اعمال U_{Pr} کم می‌شوند به کجا می‌روند. با دقت در جدولهای ۱، ۲ و ۳

جدول ۴. اثر U_{Pr} در بار جزئی مربوط به اوربیتالهای p اتم O_1 در ترکیب Pr_{123} . سطر آخر مربوط به Y_{123} -LSDA است.

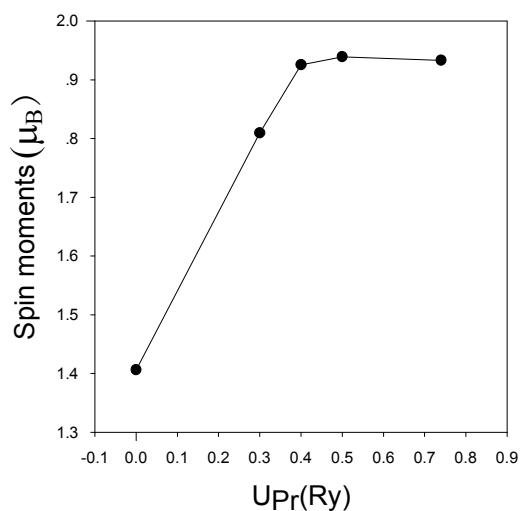
U_{Pr}	p_x	p_y	p_z
۰/۰۰	۱/۲۴۶	۰/۹۸۷	۱/۳۲۶
۰/۳۰	۱/۲۵۱	۰/۹۸۳	۱/۳۲۳
۰/۴۰	۱/۲۵۳	۰/۹۸۴	۱/۳۲۱
۰/۵۰	۱/۲۵۲	۰/۹۸۳	۱/۳۱۹
۰/۷۴	۱/۲۵۳	۰/۹۸۶	۱/۳۲۰
Y_{123}	۱/۲۵۴	۰/۹۹۰	۱/۳۲۱

جدول ۵. اثر U_{Pr} در بار جزئی مربوط به اوربیتالهای p اتم O_4 در ترکیب Pr_{123} . سطر آخر مربوط به Y_{123} -LSDA است.

U_{Pr}	p_x	p_y	p_z
۰/۰۰	۱/۲۴۶	۱/۲۸۵	۱/۰۶۵
۰/۳۰	۱/۲۴۵	۱/۲۸۱	۱/۰۶۰
۰/۴۰	۱/۲۴۸	۱/۲۸۱	۱/۰۶۰
۰/۵۰	۱/۲۴۹	۱/۲۸۲	۱/۰۶۰
۰/۷۴	۱/۲۴۸	۱/۲۸۱	۱/۰۶۰
Y_{123}	۱/۲۵۰	۱/۲۸۲	۱/۰۶۱

جدول ۶. اثر U_{Pr} در بار جزئی مربوط به اوربیتالهای d اتم Cu_1 در ترکیب Pr_{123} . سطر آخر مربوط به Y_{123} -LSDA است.

U_{Pr}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
۰/۰۰	۱/۳۸۱	۱/۶۱۸	۱/۸۰۹	۱/۸۱۵	۱/۸۳۵
۰/۳۰	۱/۳۷۹	۱/۶۲۲	۱/۸۱۱	۱/۸۱۵	۱/۸۳۵
۰/۴۰	۱/۳۷۸	۱/۶۲۳	۱/۸۱۲	۱/۸۱۵	۱/۸۳۳
۰/۵۰	۱/۳۸۴	۱/۶۲۵	۱/۸۱۲	۱/۸۱۶	۱/۸۳۳
۰/۷۴	۱/۳۸۰	۱/۶۲۳	۱/۸۱۱	۱/۸۱۵	۱/۸۳۳
Y_{123}	۱/۳۷۳	۱/۶۱۹	۱/۸۱۴	۱/۸۱۵	۱/۸۳۴



شکل ۸. تغییرات ممان مغناطیسی اسپینی اتم Pr بر حسب U_{Pr} .

است که $1/4$ الکترون از سه الکترون $4f$ داخل کره مافین تین است و ظرفیت Pr بین $+3$ و $+4$ است. با استفاده از این روش می‌بینیم که برای مقادیر $U_{\text{Pr}} \geq 0/4$ با تقریب خوبی دو الکترون $4f$ داخل کره مافین تین هستند و بنابراین ظرفیت Pr ، $+3$ (یا کمی بیشتر از $+3$) است.

۳.۴. مقدار مناسب U_{Pr} برای Pr_{123}

در قسمتهای قبل به بررسی اثر تغییرات U_{Pr} بر ساختار نواری، منحنی DOS مربوط به Pr ، توزیع الکترونها و ظرفیت Pr پرداخته شد. حال سؤال این است که بهترین مقدار U_{Pr} چقدر است؟ به دلایل زیر مقدار مناسب برای U_{Pr} عددی بزرگتر از $0/4 \text{ Ry}$ ($0/4 \text{ eV}$) است.

۱- آزمایشهای تجربی نشان می‌دهند که DOS مربوط به

استفاده شده است.) با افزایش U_{Pr} ممان مغناطیسی افزایش می‌یابد و برای $U_{\text{Pr}} \geq 0/4$ به حدود $0/95 \mu_B$ میل می‌کند. می‌دانیم که Pr ساختار الکترونی $4f^6 6s^2 [\text{Xe}]$ دارد. اگر دو الکترون $6s$ و یک الکترون $4f$ در پیوندها شرکت نمایند و دو الکترون $4f$ در اطراف هسته جایگزیده بمانند (به عبارت دیگر داخل کره مافین تین بمانند) ظرفیت Pr ، $+3$ است. ولی اگر یک الکترون $4f$ در اطراف هسته جایگزیده بماند و دو الکترون دیگر آن به اضافه دو الکترون $6s$ در پیوندها شرکت نمایند ظرفیت Pr ، $+4$ است. در مورد مقدار ظرفیت Pr در ساختار Pr_{123} همواره اختلاف نظر وجود داشته است. برخی آزمایشها مثل آزمایشهای پذیرفتاری مغناطیسی [۳۵]، حاکی از وجود تعدادی یون Pr^{+4} و یا وجود Pr با ظرفیت مخلوط (بین $+3$ و $+4$) است. برخی دیگر مثل آزمایش پراکندگی غیر الاستیک نوترون [۳۶-۳۷] و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) [۳۸-۳۹] نشان می‌دهند که ظرفیت Pr نزدیک $+3$ است. در مقاله [۱۹] که ممان مغناطیسی اسپینی $0/4 \mu_B$ به دست آمده، استدلال شده است که چون همه الکترونهای $4f$ اسپین بالا دارند بنابراین عدد $1/4$ به معنای آن

برای مقادیر $U_{Pr} \geq 0.3$ به شکل کیفی با این آزمایش سازگار است.

۴- همان گونه که در بخش (۳-۳) بیان شد، وقتی $U_{Pr} > 0.4 Ry$ اختیار شود ظرفیت Pr بسیار نزدیک به ۳+ به دست می‌آید ولی برای مقادیر کوچکتر از $0.4 Ry$ ظرفیت Pr بزرگ تر از ۳+ می‌شود. برخی از آزمایشها مثل آزمایش پراکندگی غیر الاستیک نوترون [۳۶-۳۷] و تشدید مغناطیسی هسته [۳۸-۳۹] نشان می‌دهد که ظرفیت Pr نزدیک ۳+ است و البته غالب نظریه‌هایی که در مورد عدم ابرسانایی ترکیب Pr_{123} مطرح شده‌اند بر اساس ظرفیت ۳+ هستند.

۵- مقدار U_{Pr} در مقاله LM [۷] برابر $0.5 Ry$ و در مقاله‌های [۲۱-۲۲] برابر $1.0 Ry$ اختیار شده است که این مقادیر نیز در محدوده $U_{Pr} > 0.4 Ry$ قرار دارند.

همان گونه که در بخشهای (۳-۱) تا (۳-۳) مشاهده شد، تغییرات U_{Pr} در محدوده $U_{Pr} > 0.4 Ry$ اثر اندکی بر ساختار نواری Pr_{123} در حوالی انرژی فرمی و همچنین چگالی الکترونها در صفحات و زنجیره‌های Pr_{123} دارد. چون هدف ما مقایسه الکترونها و حفره‌ها در صفحات و زنجیره‌های دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} به منظور بررسی صحت برخی از نظریات مربوط به عدم ابرسانایی ترکیب Pr_{123} است، همین قدر که بپذیریم که U_{Pr} مناسب عددی بزرگتر از $0.4 Ry$ است، برای نتیجه‌گیری کافی است و احتیاجی به مشخص کردن یک مقدار یکتا برای U_{Pr} نیست.

۳.۵. بحث در مورد نظریه‌های مختلف مبنی بر عدم ابرسانایی

ترکیب Pr_{123} ، در چهارچوب نتایج محاسبات DFT

در این قسمت با توجه به نتایج محاسبات DFT ای که انجام داده‌ایم، به بررسی مهمترین نظریه‌های مطرح در مورد عدم ابرسانایی ذاتی ترکیب Pr_{123} که در مقدمه اشاره شده می‌پردازیم.

• نظریه شکست مغناطیسی جفت: در نظریه شکست

مغناطیسی جفت، علت عدم ابرسانایی ترکیب Pr_{123} ، جفت شدگی تبادلی قوی ممان مغناطیسی $Pr(4f)$ با اسپین

ترازهای $4f$ لانتانیدها در نزدیکی انرژی فرمی قرار ندارند و شکافتگی بین حالات پر و خالی $4f$ در مرتبه بزرگی $1.0 eV$ است. برای مثال، آزمایشهای XPS^۱ و BIS^۲ در مورد $Gd(4f)$ نشان می‌دهند که حالات پر $4f$ در محدوده $0.8 eV$ - و حالات خالی در محدوده $0.4 eV$ + قرار دارند و در نتیجه شکافتگی بین این حالات در حدود $0.12 eV$ است [۲۵]. با بررسی منحنیهای DOS شکل ۵ در می‌یابیم که شکافتگی بین حالات پر و خالی $Pr(4f)$ متناسب با بزرگی U_{Pr} است. با توجه به اینکه مقدار تجربی این شکافتگیها در لانتانیدها بزرگتر از $0.4 Ry$ ($0.544 eV$) است، پس $U_{Pr} > 0.4 Ry$ در نگاه اول محدوده مناسبی است.

۲- آزمایشهای انعکاس نوری^۳ نشان داده است که چگالی مؤثر حفره‌ها در زنجیره‌ها، در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} یکسانند [۴۰]. همان گونه که در بخش (۳-۱) بیان شد، مقایسه ساختار نواری Y_{123} و Pr_{123} نشان می‌دهد که وقتی U_{Pr} به اندازه کافی بزرگ اختیار شود مثل ($0.3, 0.4, 0.5$) و $0.74 Ry$ نوارهای منشأ گرفته از زنجیره‌ها که انرژی فرمی را قطع می‌کنند (نوارهای شماره چهار و یک) در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} بر هم منطبق می‌شوند و این با آزمایش بالا سازگار است. صحت محاسبات سطح فرمی در R_{123} قبلاً به تأیید رسیده است [۴۱].

۳- همانگونه که در بخش (۳-۲) بیان شد، برای مقادیر $U_{Pr} \geq 0.3$ تعداد الکترونها با مشخصه $O_2(p_x)$ و $O_3(p_y)$ نسبت به Y_{123} کمتر هستند. در مرجع [۴۲] از روش آنتروپی بیشینه^۴ MEM^۴ و با استفاده از داده‌های تابش سینکروترون^۵ چگالی بار در صفحات CuO_2 در دو ترکیب $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ و $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ اندازه‌گیری و ترسیم شده‌اند. در ترکیب PBCO شکل چگالی الکترونها در اطراف O_2 (O_3) نسبت به ترکیب YBCO، کمتر متمایل به شکل اوربیتال p_x (p_y) است. با توجه به این نکته مقادیر منحنی ۷

۱. X-ray photoemission spectroscopy

۲. Bremsstrahlung isochromat spectroscopy

۳. Optical reflectivity

۴. Maximum entropy method

۵. Synchrotron radiation (SR) powder data

انجام شد. در این تقریب ظرفیت Pr در حدود $3/6$ به دست آمد که با فرض ظرفیت $3+$ مدل های FR و LM در تناقض است. ممکن است با انتخاب $0/3 \text{ Ry} < U_{\text{Pr}} < 0$ نوار $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p\pi)$ به وجود آید، اما چون بنا بر بحث قسمت $(3-4)$ انتخاب این مقادیر برای U_{Pr} مناسب نیست، بررسی این بازه لزومی ندارد.

• **مدل وانگ:** در این مدل ادعا شده است که تمام حفره های زنجیره های CuO و صفحات CuO_2 که در Y_{123} موجود هستند در ترکیب Pr_{123} به حالت هیبریدی $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p\pi)$ منتقل می شوند. با توجه به بحث های مطرح در دو پاراگراف قبل، این مدل در چهارچوب محاسبات ما مردود است.

بدیهی است با این نوع محاسبات نمی توان ابررسانا بودن R_{123} را اثبات کرد. در مجموع باید بگوییم که با توجه به نتایج محاسبات انجام شده، هر مدلی که به منظور توجیه غیر ابررسانا بودن ذاتی ترکیب Pr_{123} ارائه می شود باید با توجه به این نکته باشد که با وجود اینکه توزیع ابر الکترونی در Pr_{123} و Y_{123} به خصوص در صفحات CuO_2 یکسان نیست، ولی ساختار نواری Y_{123} و Pr_{123} در حوالی انرژی فرمی یکسان هستند.

۴. جمع بندی و نتیجه گیری

ترکیب Pr_{123} در میان خانواده R_{123} (که R عنصر Y و یا یکی از عناصر خاکی نادر است) یک استثنا به شمار می رود. تمام نمونه های Pr_{123} که با روش های معمول، مثل flux grown ساخته شده اند بر خلاف Y_{123} غیر ابررسانا هستند. اکثر نظریاتی که به نوعی Pr_{123} خالص را به طور ذاتی غیر ابررسانا می دانند بر مبنای تفاوت تعداد و یا مشخصه حفره های موجود در صفحات CuO_2 در دو ترکیب Y_{123} و Pr_{123} بنا نهاده شده اند. به منظور مقایسه توزیع و مشخصه الکترونها و حفره ها در دو ترکیب Y_{123} و Pr_{123} محاسباتی در چهارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش APW+lo/LAPW برای دو ترکیب Y_{123} و Pr_{123} انجام شده است. چون تقریب LSDA بسیاری از خواص Y_{123} را به خوبی به دست می دهد، محاسبات مربوط به Y_{123} با تقریب LSDA صورت پذیرفته

حفره های موجود در صفحات CuO_2 و شکست جفت های ابررسانا در صفحات CuO_2 به علت این جفت شدگی، بیان شده است. محاسبات متعارف DFT در تأیید و یا رد این جفت شدگی حرفی نمی توانند بزنند.

- **نظریه پرشدگی حفره:** نظریه پرشدگی حفره بر اساس ظرفیت $4+$ (یا نزدیک $4+$) یونهای Pr در ترکیب Pr_{123} بنا نهاده شده است. در بخش $(3-4)$ با دلایلی بیان نمودیم که مقدار مناسب برای U_{Pr} عددی بزرگتر از $0/4 \text{ Ry}$ است و در بخش $(3-3)$ نشان دادیم که با این انتخاب، ظرفیت Pr نزدیک به $3+$ به دست می آید. بنابراین نظریه پرشدگی حفره از دید محاسبات ما قابل قبول نیست.
- **مدل انتقال بار از صفحات به زنجیره ها:** در مدل انتقال بار ادعا شده است که تعداد حفره های صفحات CuO_2 (زنجیره های CuO) در ترکیب Pr_{123} نسبت به ترکیب Y_{123} کمتر (بیشتر) هستند. در این مدل ظرفیت Pr، $3+$ فرض شده است. در تمام محاسباتی که مقدار U_{Pr} به اندازه کافی بزرگ ($U_{\text{Pr}} > 0/3 \text{ Ry}$) اختیار شده است (یعنی ظرفیت Pr نزدیک $3+$ اختیار شده است)، ساختار نواری در حوالی انرژی فرمی برای هر دو ترکیب Y_{123} و Pr_{123} کاملاً یکسان به دست می آیند. بنابراین در چهارچوب این محاسبات تعداد حفره های در صفحات CuO_2 و زنجیره های CuO در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} یکسان اند و مدل انتقال بار مردود است.
- **مدلهای FR و LM:** در این مدلها ادعا شده است که در ترکیب Pr_{123} حفره های صفحات CuO_2 در حالات هیبریدی $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p\pi)$ جایگزیده شده اند. برای این منظور باید نواری (نوارهایی) با مشخصه $\text{Pr}(4f)\text{-O}(2p\pi)$ انرژی فرمی را قطع نماید (نمایند). در هیچ کدام از ساختارهای نواری که با تقریب LSDA+U محاسبه نموده ایم و در آنها $U_{\text{Pr}} \geq 0/3 \text{ Ry}$ بوده، چنین نواری مشاهده نشده است. بنابراین در چهارچوب این محاسبات، مدل های FR و LM مردود هستند. تنها محاسبه ای که در آن چنین حالات هیبریدی مشاهده شده، محاسبه ای بود که در تقریب LSDA

است. چون اوربیتالهای $\text{Pr}(4f)$ بسیار جایگزیده هستند تقریب LSDA برای آنها کافی نیست و بنابراین در محاسبات مربوط به Pr_{123} از تقریب LSDA+U برای این اوربیتالها استفاده شده است. پارامتر U در تقریب LSDA+U به عنوان یک پارامتر خارجی وارد می‌شود. تغییر پارامتر U_{Pr} در مسئله Pr_{123} بر روی نتایج بسیار اثرگذار است. اگر U_{Pr} کوچک اختیار شود (به عنوان مثال نزدیک صفر) ساختار نواری Pr_{123} و Y_{123} بسیار با هم متفاوت می‌شوند. اما برای مقادیر به اندازه کافی بزرگ ($U_{\text{Pr}} \geq 0/3 \text{ Ry}$) ساختار نواری Pr_{123} و Y_{123} در حوالی انرژی فرمی به طور کامل منطبق می‌شوند و بنابر این تعداد و مشخصه حفره‌ها در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} یکسان می‌شوند. در مجموع مقایسهٔ زنجیره‌ها و توزیع الکترونیهای اطراف اتمهای اکسیژن صفحات CuO_2 در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} حاصل از محاسبه و نتایج حاصل از آزمایش، همچنین مقایسه منحنی DOS مربوط به $\text{Pr}(4f)$ و ظرفیت اتم Pr حاصل از محاسبات با نتایج حاصل از آزمایش نشان می‌دهند که اگر U_{Pr} بزرگتر از $0/4 \text{ Ry}$ انتخاب شود نتایج حاصل از محاسبات با تجربه به صورت کیفی سازگار می‌شوند. با انتخاب $U_{\text{Pr}} \geq 0/4 \text{ Ry}$ نظریاتی که بر مبنای اختلاف تعداد یا مشخصه حفره‌های صفحات CuO_2 در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} ساخته شده‌اند مثل نظریهٔ پرشدگی حفره‌ها، نظریه انتقال بار از صفحات به زنجیره‌ها، مدل FR، مدل LM و مدل وانگ مردود می‌شوند.

در انتها باید به چند نکته اشاره نماییم:

۱- در کلیه محاسبات گزارش شده تقریب LSDA+U فقط برای Pr به کار برده شده و برای دیگر اوربیتالها از تقریب LSDA استفاده نموده‌ایم. هدف ما در اینجا بررسی اثر قرار گرفتن Pr در مکان Y در Y_{123} بود و برای بررسی این منظور باید برای تمام اتمهای یکسان در دو ترکیب Pr_{123} و Y_{123} یک تقریب به کار برده شود. چون در مقالات مختلف نشان داده شده است که تقریب LSDA بسیاری از خواص (و نه همه خواص) Y_{123} را به خوبی به دست می‌دهد ما نیز در مرحله اول از همین تقریب برای Pr_{123} و Y_{123} به جز برای $\text{Pr}(4f)$ استفاده نموده‌ایم. برخی بررسیها نشان می‌دهند که تقریب

LSDA برای اوربیتالهای $\text{Cu}(3d)$ کافی نیست [۲۰-۲۲] و [۴۳]. به همین دلیل ما نیز اثر اعمال LSDA+U بر روی اتمهای Cu را مورد بررسی قرار داده‌ایم که برخی از نتایج آن در مرجع [۴۴] ارائه شده است و به علت حجم زیاد نتایج شرح مفصل آنها در مقاله جداگانه‌ای گزارش شده است [۴۶] و [۴۵]. در اینجا فقط به این نکته اشاره می‌نماییم که وقتی مقدار U_{Cu} و J_{Cu} برای Y_{123} و Pr_{123} یکسان انتخاب می‌شوند بر روی نتایج بخش (۳-۵) اثری نمی‌گذارد.

۲- در این مقاله به مهمترین نظریه‌هایی که Pr_{123} خالص را به طور ذاتی غیرابرسانا می‌دانند پرداخته شد. نظریه‌های دیگری وجود دارند که معتقداند که Pr_{123} خالص به طور ذاتی ابررسانا است و عامل دیگری مثل بد جاینشینی Pr در مکان Ba باعث از بین رفتن ابررسانای در نمونه‌های Pr_{123} شده است [۴۷ و ۴۸]. به اثر بد جاینشینی Pr در مکان Ba در چهارچوب نظریه تابعی چگالی در مقاله [۴۴] پرداخته‌ایم.

۳- از آنجا که بررسی صحیح مسئله Pr_{123} با روش LSDA+U نیاز به مقدار دقیق U دارد دو روش کلی جهت به دست آوردن U ارائه شده است. روش اول آن است که مقدار U به طور غیرمستقیم به روش تجربی استخراج شود به این معنی که مقدار بهینه U از کمیت‌های صریحی که به صورت تجربی نیز مستقیماً قابل اندازه‌گیری هستند همانند گرادیان میدان الکتریکی به دست آید [۴۶]. در روش دوم با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن می‌توان مقدار U را محاسبه کرد. در این رهیافت روشهایی مثل تقریب ابرسلول [۴۹] و تقریب فاز کتره‌ای^۱ [۵۰] نیز ارائه شده‌اند. میزان همخوانی این روشها با هم علاوه بر حجم سنگین محاسبات از مباحث مطرح و به روز در این حوزه هستند [۴۵ و ۵۱].

۴- در پایان این قسمت یادآوری می‌نماییم که، با وجود اینکه تقریب LSDA+U برخی از مشکلات تقریب LSDA را بر طرف می‌کند، اما انرژی تبدیلی-همبستگی در این روش همچنان مثل LSDA تقریبی است. با توجه به این نکته

۱. Random phase approximation

قدردانی

بخشی از هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه تهران انجام شده است. لازم است از کمکهای تکنیکی دکتر هادی اکبرزاده و دکتر سعید جلالی در اوایل این پژوهش نیز تشکر نمایم.

نمی‌توان ادعا نمود که روش LSDA+U بهترین و دقیق‌ترین روش ممکن برای بررسی مسئله Pr^{123} است. با به کار بردن روشهای دیگری مثل تقریب LDA+SIC، OEP، تابع گرین و تقریب GW و ...، شاید بتوان خواص Pr^{123} را با دقت بیشتری استخراج نمود [۲۵] و جنبه‌های پنهان دیگری از مسئله Pr^{123} را کشف نمود.

مراجع

- Z Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1074.
- M Muroi, R Street, *Physica C* **314** (1999) 172-182.
- M Akhavan, *Physica B* **321** (2002) 265-282.
- D Khomskii, J. Sepercond. **6** (1993) 69.
- D Khomskii, *Physica B* **200** (1994) 328.
- R Fehrenbacher, T M Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3471.
- A I Liechtenstein, I I Mazin, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1000.
- Y Wang, H Rushan, Z Su, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10350.
- S Massidda, J Yu, A J Freeman, D D Koelling, *Physics Letters A* **122** (1987) 198.
- J Yu, S Massidda, A J Freeman, D D Koeling, *Physics Letters A* **122** (1987) 203.
- W E Pickett, R E Cohen, H Krakauer, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8764.
- K Schwarz, C Ambrosch-Draxl, P Blaha, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2051.
- D J Singh, K Schwarz, P Blaha, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 5849.
- O K Andersen, A I Liechtenstein, O Rodriguez, I I Mazin, O Jepsen, V P Antropov, O Gunnarsson, S Gopalan, *Physica C* **185-189** (1991) 147-155.
- C O Rodriguez, R Weht, N E Christensen, *physica C* **282-287** (1997) 1621-1622.
- B Zangger, C Ambrosch-Draxl, *Physica C* **282-287** (1997) 1637-1638.
- G Y Guo, W M Temmerman, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6372.
- C Ambrosch-Draxl, P Blaha, K Schwarz, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 2347-2356.
- D J Singh, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4106.
- M Biagini, C Calandra, S Ossicini, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 10468.
- W Y Hu, M C Qian, Q Q Zheng, *Physica C* **282-287** (1997) 1625-1626.
- M C Qian, W Y Hu, Q Q Zheng, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 4765.
- C Ambrosch-Draxl, H Auer, R Kouba, E Sherman, P Knoll, M Mayer, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 64501.
- R Kouba, C Ambrosch-Draxl, B Zangger, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9321-9324.

- V I Anisimov, "Strong Coulomb Correlation in Electronic Structure Calculations", CRC (2000).
- P Novak, F Boucher, P Gressier, P Blaha, K Schwarz, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 235114.
- P Mohn, C Persson, P Blaha, K Schwarz, P Novak, H Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 196401.
- G K H Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjostedt, L Nordstrom, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195134.
- K Schwarz, P Blaha, *Computational Materials Science* **28** (2003) 259-273.
- M Guillaume, P Allenspach, J Mesot, B Roessli, U Staub, P Fischer, A Furrer, *Z. Phys. B* **90** (1993) 13-17.
- User's Guide of WIEN2k, www.wien2k.at
- G K H Madsen, P Novak, *Europhys. Lett.* **69** (2005) 777.
- A I Liechtenstein, V I Anisimov, J Zaanen, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R5467; A G Petukhon, I I Mazin, L Chioncel, A I Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 153106.
- M T Czyzyk, G A Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14211.
- B Okai, M Kosuge, H Bozaki, K Takahashi, M Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L41.
- G Hilscher, E Holland-Moritz, T Holubar, H D Jostardt, V Nekvasil, G Schaudy, U Walter, G Fillion, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 535.
- A T Boothroyd, S M Doyle, R Osborn, *Physica C* **217** (1993) 425.
- K Nehrke, M W. Pieper, T Wolf, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1.
- K Nehrke, M W Pieper, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1936.
- R M Hazen et al., *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7238.
- W E Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 433.
- M Takata, T Takayama, M Sakata, S Sasaki, K Kodma, M Sato, *Physica C* **263** (1996) 340.
- P Blaha, K Schwarz, P Novak, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol **101** (2005) 550-556.
- V Ghanbarian, M R Mohammadizadeh, *Phys. stat. sol. (c)* **3** (2006) 3122.
- V Ghanbarian, M R Mohammadizadeh, submitted to *Phys. Rev. B* (2006).
- V Ghanbarian, M R Mohammadizadeh, submitted to *Euro. Phys. J. B* (2006).

49. V I Anisimov, O Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7570.
50. M Springer, F Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 4364.
51. F Aryasetiawan, K Karlsson, O Jepsen, and U Schönberger, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 125106.
47. H A Blackstead, J D Dow, I Felner, W B Yelon, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 094517; J D Dow, D R Harshman, *Journal of Physics and Chemistry of Solid* **63** (2002) 2309-2314.
48. M R Mohammadizadeh, M Akhavan, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 104516.