

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

ملاباشی، لیلا^۱؛ صادقی کلشادی، الهام^۱؛ جلالی اسدآبادی، سعید^۱
^۱گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

چکیده

در این مقاله پارامترهای میدان بلوری (CFPs) در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از یک روش نظری نوین پیشنهاد شده توسط پاول نواک و همکاران [Physical Review B 87, 205139 (2013)] 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.

Crystal field and Ce^{3+} ion energy levels of $CeCl_3$ compound

Mollabashi, Leila¹; Sadeghi Kelishadi, Elham¹; Jalali-Asadabadi, Saeid¹

¹Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

In this paper, the crystal field parameters have been calculated in the framework of the density functional theory using a novel theoretical approach proposed by Pavel Novák et al. [Physical Review B 87, 205139 (2013)] and extracting the WANNIER functions from the Bloch eigenstates for $CeCl_3$ compound. Then, the calculated CFPs are used in an effective atomic-like Hamiltonian including the crystal field, $4f-4f$ correlation and spin-orbit coupling, and the splitted energy levels of Ce^{3+} ion by crystal field are derived by diagonalization of the Hamiltonian. The results are found to be in agreement with the experimental data.

۱. مقدمه

خواص اپتیکی موادی که شامل یون‌های لانتانیدی هستند به طور گسترده در قلمروهای متعددی از فیزیک لیزر گرفته تا زیست مولکولی 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 همبسته‌ی 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 نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) برای پیش‌بینی خصوصیات حالت‌های پایه‌ی ترکیبات لانتانیدی به کار رفته و نتایج حاصل از آن توافق خوبی با تجربه داشته است [۳-۶]. نظریه‌ی تابعی چگالی در فرمولبندی کان-شم نمی‌تواند برای محاسبه حالت‌های برانگیخته به کار رود، لذا معمولاً با نظریه‌ی میدان بلوری (CFT^1) برای تعیین ساختار الکترونی یون‌های لانتانیدی ترکیب می‌شود. تاکنون پارامترهای میدان 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 پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و توابع وانیر حاصل از ویژه حالت‌های بلاخ محاسبه شده‌اند. در ادامه‌ی روش فوق پارامترهای محاسبه شده در یک هامیلتونی مؤثر شبه-اتمی شامل میدان بلوری، همبستگی $4f-4f$ و جفت‌شدگی 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. نظریه‌ی میدان بلوری

اتم‌ها یا یون‌های آزاد دارای تقارن گروهی 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 گروهی آن یون شود. این گروه کاهش یافته سبب می‌شود که بعضی از نمایش‌های کاهش ناپذیر اولیه‌ی گروه دورانی کامل با پایه‌های هماهنگ‌های گروهی کاهش پذیر شوند. کاهش ابعاد نمایش‌های کاهش ناپذیر موجب کاهش تبهگنی و شکافتگی ترازهای انرژی اتمی در بلور می‌شود. شکافتگی ترازهای اتمی در اثر میدان بلوری می‌تواند در محدوده‌ی 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:

¹ Crystal field theory

الف) میدان‌های بلوری ضعیف: اثر این دسته از میدان‌های بلوری بر ترازهای اتمی، شامل اتم‌ها یا یون‌های خاک-های نادر در محیط بلوری، کوچکتر از اثر جفت شدگی 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 جفت شدگی اسپین - مدار می‌باشد.

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

یون‌های خاک‌های نادر در جامدات دو یا سه ظرفیتی هستند. آرایش‌های الکترونی آنها به ترتیب $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$ 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 5 الکترون ولت زیر بالاترین نوار ظرفیت قرار دارد. بنابراین، این تراز به طور کامل شبه-اتمى 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 طیف سنجی 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 مساله را بدانیم معمولاً به صورت دقیق اما با روش‌های سنگین انجام می‌شود. این گام اطلاعاتی از تعداد ترازهای انرژی که برای یک مساله 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].

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:

$$H = H_A + H_{CF}, \quad (1)$$

هامیلتونی بخش آزاد به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H_A = E_{avg} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \sum_i G_{\epsilon_f}^i S_i L_i + \alpha L(L+1) + \beta G(G_r) + \gamma G(R_v) + \sum_{j=2,4} M^j \hat{m}_j + \sum_{k=2,4,6} P^k \hat{p}_k + \sum_{r=2,4,6,7,8} T^r \hat{t}_r, \quad (2)$$

که در آن E_{avg} انرژی در میدان مرکزی است. جمله‌ی دوم و سوم به ترتیب برهمکنش کولنی و اسپین-مدارانند. F^k و $G_{\epsilon_f}^i$ انتگرال‌های الکترواستاتیکی و اسپین - مدار هستند. سه جمله اول مهمترین برهمکنش‌ها برای توصیف

ترازهای انرژی خاک‌های نادرند. α ، β و γ پارامترهای تصحیحات دو جسمی‌اند [۱۵] در آن‌ها L تکانه‌ی زاویه‌ای مداری کل، $G(G_r)$ و $G(R_r)$ ویژه مقدارهای عملگرهای کازیمیر گروه‌های G_r و R_r هستند و T^r پارامترهای تصحیحات برهم‌کنش‌های سه ذره‌ای‌اند که برای پیکربندی‌هایی با بیش از دو الکترون به کار می‌روند [۱۶]. جملات با پارامترهای ξ_{ff} ، M^j و P^k برهم‌کنش اسپین-مدار، اسپین-دیگر-مدار^۲ 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. مقدارهای این پارامترها برای همه یون‌های سه ظرفیتی خاک‌های نادر به وسیله تحلیل طیف اپتیکی برای ترکیب LaF_3 در مرجع [۱۴] به دست آمده‌اند.

بخش میدان بلوری به شکل زیر بسط داده می‌شود:

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

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

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

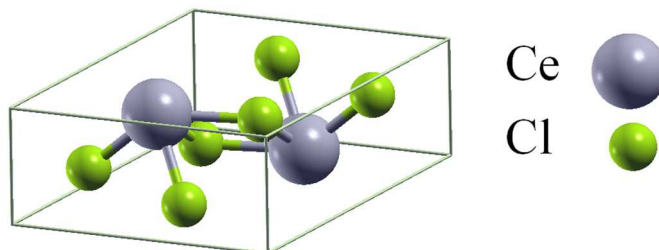
$$B_q^k = (-1)^q B_{-q}^{k*}, \quad (5)$$

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 غیر صفر هستند، زیرا پتانسیل بلوری باید تحت تمام عمل‌گرهای تقارنی گروه تقارنی نقطه‌ای ناوردا باشد. به منظور تحلیل نتایج تجربی پارامترهای میدان بلوری از برازش 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].

² Spin-other-orbit

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_{2h} (شش گوشه) می‌باشد [۱۷]. شکل ۱ ساختار سلول واحد $CeCl_3$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱: ساختار سلولی $CeCl_3$.

همایلتونی میدان بلوری در گروه تقارنی شش گوشه به شکل زیر نوشته می‌شود [۱۵]:

$$H_{CF} = B^{\dagger}C^{\dagger} + B^{\ddagger}C^{\ddagger} + B^{\ddagger}C^{\ddagger} + B_{-e}^{\ddagger}C_{-e}^{\ddagger} + B_e^{\ddagger}C_e^{\ddagger}, \quad (۶)$$

که در آن B^{\ddagger} و B^{\ddagger} و B^{\ddagger} حقیقی و B_{-e}^{\ddagger} و B_e^{\ddagger} مختلط هستند. و بین آنها روابط زیر برقراراند:

$$\text{Re}(B_{-e}^{\ddagger}) = \text{Re}(B_e^{\ddagger}), \quad (۷)$$

$$\text{Im}(B_{-e}^{\ddagger}) = -\text{Im}(B_e^{\ddagger}). \quad (۸)$$

۴. روش انجام محاسبات

همه روش‌های ابتدا به ساکن محاسبه پارامترهای میدان بلوری یک شکل مشخص دارند. ابتدا، ساختار الکترونی مساله 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 $4f$ تصویر می‌شود و از آنجا CFP-ها به دست می‌آیند.

برای این منظور در گام نخست، ساختار نواری ترکیب را در چارچوب نظریه‌ی 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^۳) محاسبه می‌کنیم. در این مرحله، محاسبات با استفاده از تقریب چگالی موضعی LDA و تقریب شیب تعمیم‌یافته

³ Open core method

PBE-GGA, PBE-WC و PBEsol-GGA انجام شده‌اند. انرژی جداسازی بین حالت‌های ظرفیت و مغزه ۹- ریدبرگ و تعداد نقاط بهینه در منطقه‌ی اول بریلوین ۲۰۰۰ به دست آمده‌اند. شعاع‌های کره‌های مافین-تین a.u. ۲/۵ انتخاب شده‌اند. پارامترهای محاسباتی $R_{MTK_{max}} = 7$ و $G_{max} = 16 \text{ Bohr}^{-1}$ در نظر گرفته شده‌اند. نتیجه‌ی 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 محاسبه‌ی 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 WANNIER۹۰ [۱۹] توابع وانیر و همچنین هامیلتونی موضعی 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.

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

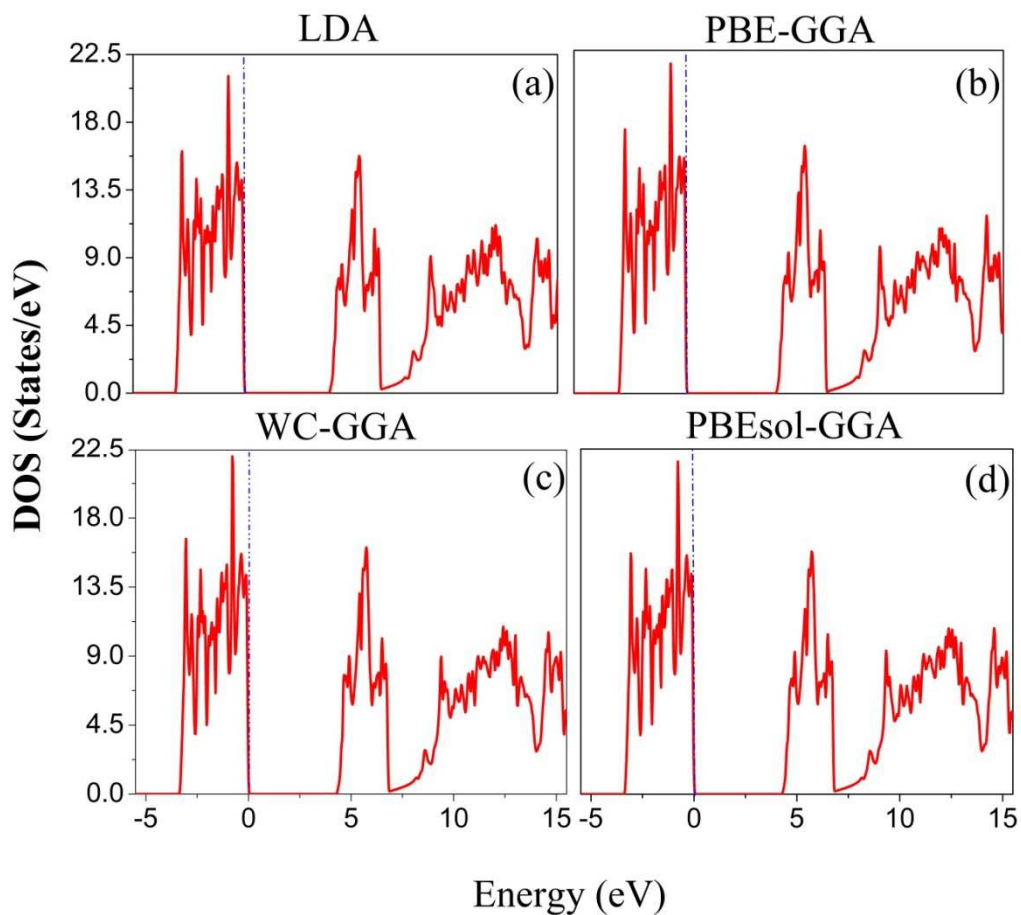
$$B_q^{(k)} = \frac{1}{n_{k,q}} \sum_{i=1}^Y \sum_{j=1}^Y h_{loc}^{i,j} C_q^{(k),(i,j)}, \quad (10)$$

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

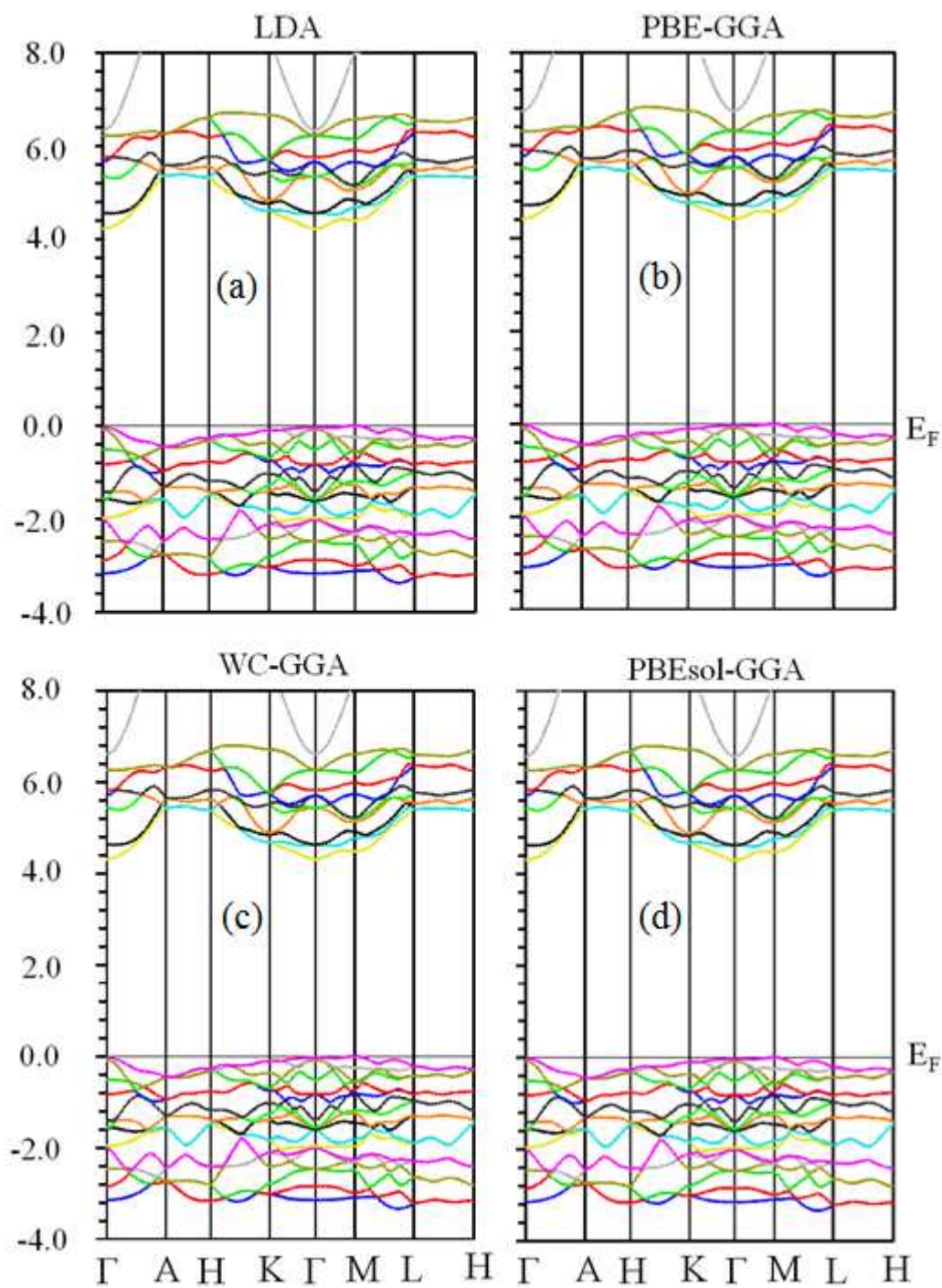
سپس، پارامترهای به دست آمده را در هامیلتونی شبه-اتمی رابطه (۱) شامل، میدان بلوری، همبستگی ۴f-۴f و جفت‌شدگی اسپین-مدار جایگزین می‌کنیم. پارامترهای هامیلتونی یون آزاد را با داده‌های مرجع [۱۴] جایگزین می‌کنیم. سپس، با حل هامیلتونی به دست آمده به وسیله کد مرجع [۲۰] ترازهای انرژی الکترون‌های ۴f را به دست 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، ۲۲].



شکل ۲: 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.

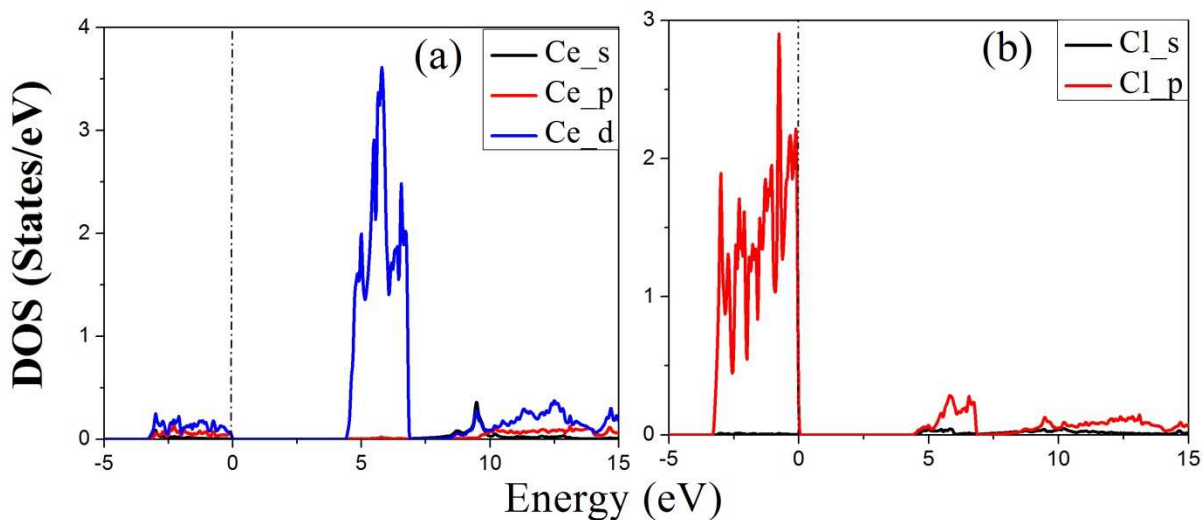


شکل ۳: ساختارهای نواری بلور CeCl_3 در چهار تقریب مختلف با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه. انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

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 به شکل ۴، ابتدای نوار رسانش به طور عمده از حالت‌های ۴d اتم سریم و نوار ظرفیت به طور عمده از حالت‌های ۳p اتم کلر تشکیل شده‌اند.

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

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



شکل ۴: چگالی‌های جزئی حالت‌های الکترونی اتمهای (a) سریم و (b) کلر با در نظر گرفتن الکترون‌های f در مغزه در تقریب PBE-GGA. انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

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

$$\frac{B_{\dot{q}}^e}{B_{\dot{q}}^e} = -\frac{\sqrt{231}}{10}. \quad (12)$$

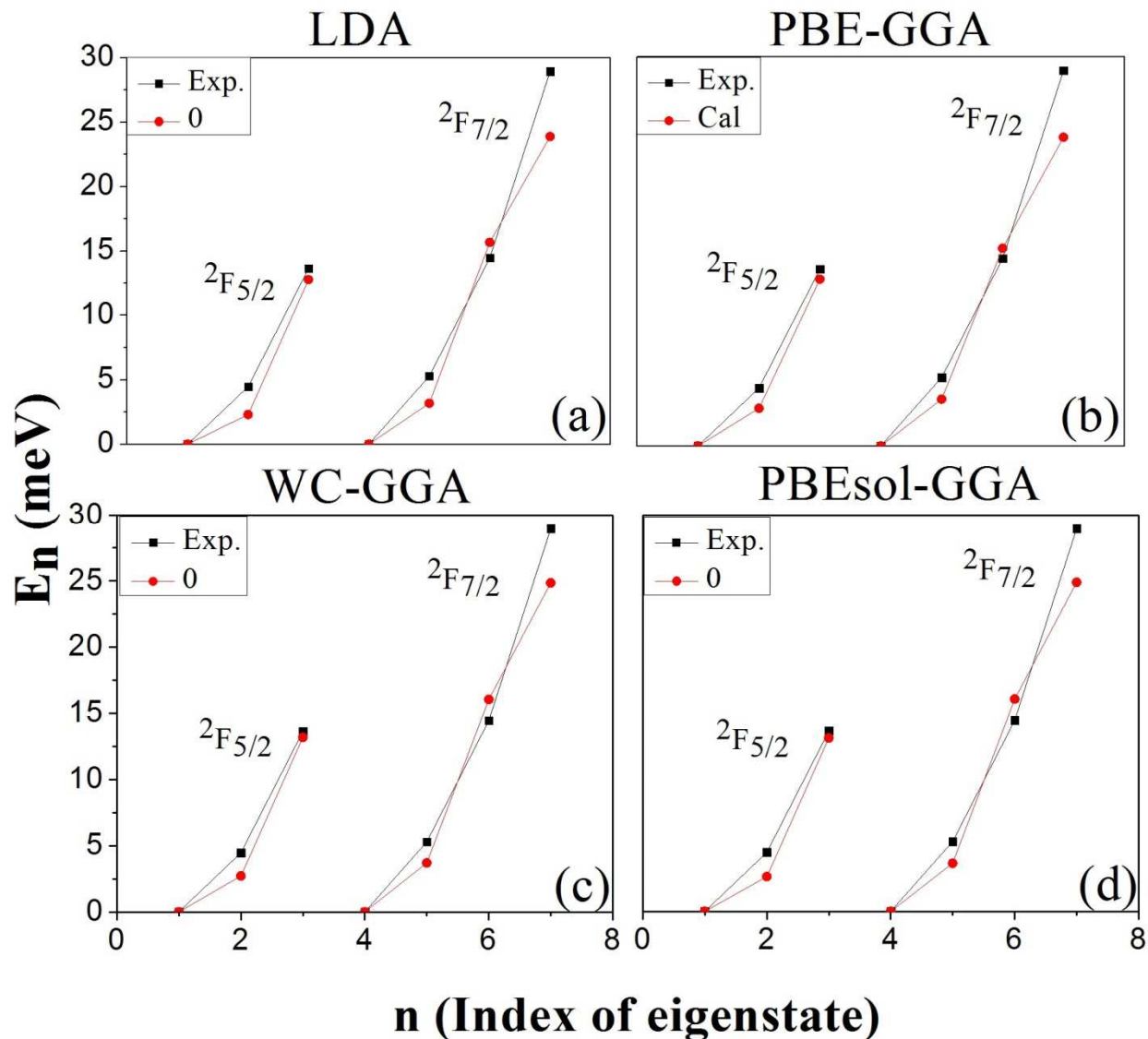
نسبت دو پارامتر محاسبه شده با استفاده از جدول (۱) ۱/۸۷ است که مقدار قابل قبولی است و بهتر از ۲/۴۳ [۲۴] مقدار مربوط به اندازه گیری تجربی برای یون Ce^{3+} در ترکیب $CeCl_3$ است.

جدول ۲: پارامترهای میدان بلوری برای ترکیب $CeCl_3$.

CeCl ₃ (meV)					
B_q^k	LDA	PBE-GGA	WC-GGA	PBEsol-GGA	Exp.
B_2^z	۱۰/۰۵	۱۱/۱۳	۱۰/۹۸	۱۰/۸۲	۱۶/۱۱۸
B_2^x	-۴۳/۵۵	-۴۲/۵۴	-۴۳/۷۷	-۴۳/۶۶	-۴۰/۶۶۷
B_2^y	-۱۰۲/۴۲	-۱۰۰/۳۲	-۱۰۶/۱۰	-۱۰۶/۷۱	-۱۲۶/۹۶۰
$ B_2^e $	۵۵/۷۵	۵۳/۴۶	۵۷/۳۳	۵۷/۵۲	۵۲/۰۷۸

داده‌های جدول دو حاکی از توافق خوب پارامترهای میدان 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 ۴f و حالت پایه ${}^2F_{7/2}$ است. براساس نظریه‌ی 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.



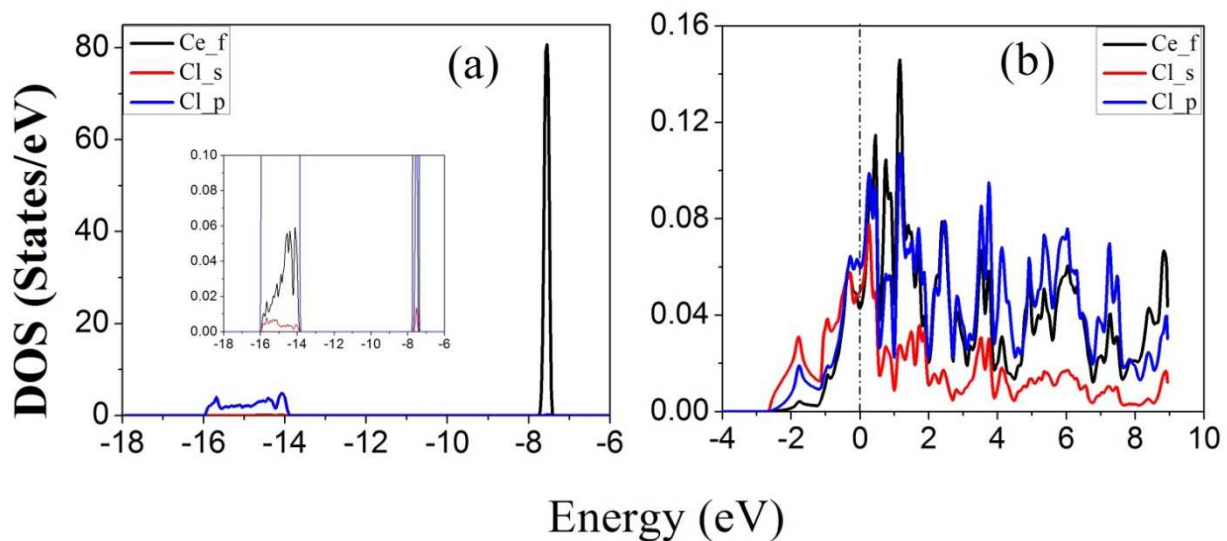
شکل ۵: مقایسه‌ی ترازهای انرژی محاسبه شده یون Ce^{3+} با داده‌های تجربی.

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]:

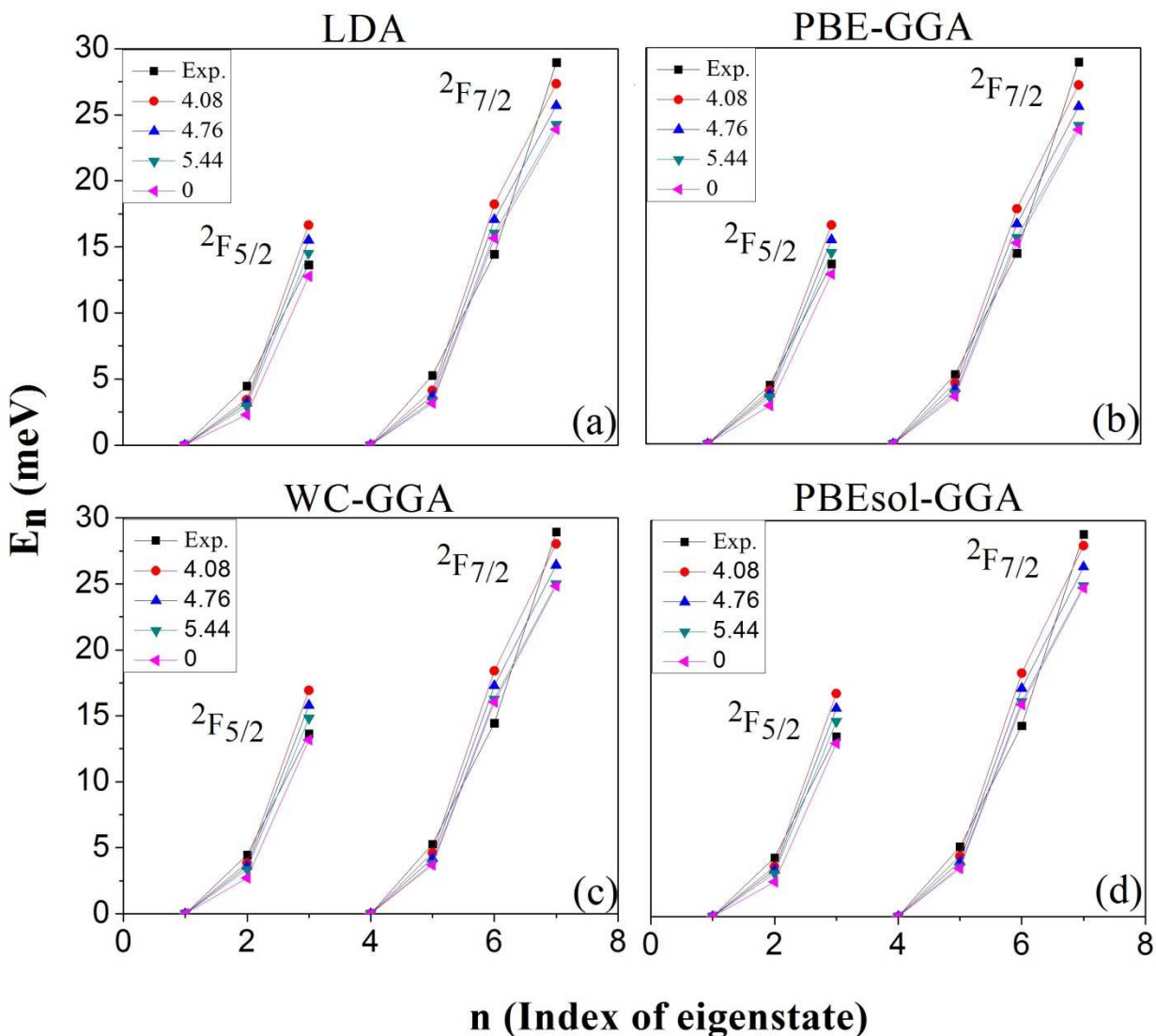
$$\Delta \sim E_{tot}(4f^{(n+1)}, N_{val} - 1) - E_{tot}(4f^n, N_{val}) \quad (13)$$

در رابطه‌ی بالا اولین جمله سمت راست انرژی کلی حالت زمینه دستگامی باشد که در آن n تعداد الکترون‌های اوربیتال $4f$ 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 $4/76$ eV در مرحله دوم رسم شده که هیبریدشدگی اوربیتال‌ها را به خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۶: چگالی‌های حالت‌های الکترونی $3s$ و $3p$ اتم کلر در ناحیه شبه‌مغزه و $4f$ اتم سریم در ناحیه ظرفیت.

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 موثر است. این نتایج با نتایج به دست آمده برای ترکیب LaF_3 با ناخالصی‌های خاک‌های نادر سازگارند [۲۷].



شکل ۷: مقایسه‌ی ترازهای انرژی محاسبه شده یون Ce^{3+} برای دلتاهای مختلف با داده‌های تجربی.

۶. نتیجه گیری

روش جدید ابتدا به ساکن محاسبه پارامترهای میدان بلوری بر مبنای نظریه تابعی چگالی و استفاده از توابع وانیر به صورت موفقیت آمیزی برای ترکیب $CeCl_3$ به کار گرفته شد. برای تابعی تبادلی-همبستگی از تقریب‌های چگالی موضعی LDA و شیب تعمیم‌یافته PBE-GGA، PBE-WC و PBEsol-GGA استفاده شد که تفاوت بارزی در نتایج نشان نمی‌دهند. همچنین، اثر هیبریدشدگی اوربیتال ۴f سریم و اوربیتال‌های ۳s و ۳p 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.

مرجع‌ها

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, *chapter 7 in 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.
۵. الف. خراسانی، ن. دیلی نظری، م. اعلائی و ف. شهبازی، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۴**، (۱۳۹۳)، ۳۳.
۶. م. ایلخانی، م. ابولحسنی و س. جلالی اسدآبادی، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۸**، (۱۳۸۷)، ۹۹.
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**, 205139 (2013).
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.
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* (2001).
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, in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*(The Royal Society, 1957), pp. 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.