

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: 2021/.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): بن حميدة رياض

تحت عنوان

Etude propriétés électroniques et magnétiques de Mn_2RuGa

تمت المناقشة يوم 2021/06/27 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ(ة): فتاح صباح
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: بن حميدة محمد
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: تركي زهير

السنة الجامعية: 2021/2020

شكر و عرفان

الحمد لله والشكر لله حمدا وشكرا كثيرا والصلاة على خير الخلق محمد وعلى صحبه

الأخيار

نحمد الله ونشكره على ما وفقنا ومن علينا للإتمام هذا العمل

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان وبالجميل الى كل من ساعدنا وساندنا في انجاز هذا العمل

المتواضع سواء من قريب أو بعيد وأخص بالذكر أستاذي ومشرفي الأستاذ الفاضل الدكتور

بن حميدة محمد و الدكتور

بعجي نجيب اللذان نحبي فيهما اخلاصهما وتفانيهما في العمل معنا فشكرا لهم ، كما أذكر

أعضاء اللجنة المناقشة

ونشكر كل أساتذة جامعة المسيلة وأخص بالذكر الأساتذة الذين درسونا طوال عام الدراسي

لكم كل الشكر والتقدير والامتنان والمحبة

إهداء

الحمد لله عز وجل الذي وفقنا لهذا العمل المتواضع ولم نكن لنصل اليه لولا فضل الله علينا ، الى الحبيب وأعظم خلق الله محمد سيد ناس و شفيع المسلمين عليه الصلاة وأزكى التسليم الى وطني العزيز الجزائر الى من نزلت في حقهم الآيتين الكريمتين في قوله تعالى :

(و اخفض لهما جناح الذل من الرحمة و قل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا)

الى والديا العزيزين اما بعد

الى اعز ما املك في وجود الى فلدة كبدي وروحي ومدرستي الأولى في الحياة الى اعظم ما تتفوه به الشفاه البشرية من كانت سند لي في الدنيا و من تتوقف كل كلمات الوصف في حضرتها امي الحبيبة .

الى من تتزاحم افكار في حضرته الى من كان سند لي في الحياة الى من زرع في طموحا النجاح والتفوق من اعتبره قدوة لي و اعز ناس عندي ابي العزيز.

الى احبتي الذي ليس لي غيرهم في الدنيا اخوتي: وليد ، فروق ، صونيا ، أنيس

الى زوجة أخي : ايمان ، وابن أخي ادريس

الى اعز صديق لي ومن تقاسمت معه طفولتي : صديق

الى من ساعدتني في كتابة المذكرة وقدمت لي كل الدعم : ابتسام

الى الأختين الفاضلتين: رزيقة ، قمير

الى كل أقاربي واصدقائي وكل من ساندي سواء من بعيد أو قريب

الى كل زملائي وزميلاتي دفعة التخرج ماستر فيزياء وكل من رافقني خلال مشواري

الدراسي شكرا لما قدمتموه لي ستبقونا ذكرى محفورة في اعماق قلبي

الى كل من علمني حرفا ولكل من ساعدني أساتذتي الكرام

أرجو من الله أن يجعل عملي هذا المتواضع نفعاً يستفيد منه الطلبة عموماً ودفعات التخرج

خصوصاً

الفهرس

1 مقدمة عامة
	الفصل الأول
3 المقدمة
4 I. بعض المفاهيم الأساسية في المغناطيسية
4 1.1.I مصدر المغناطيسية
5 2.1. I المغنطة M
5 3.1.I الخصائص المغناطيسية
5 1.3.1.I الخاصية الدايمغناطيسية
6 2.3.1.I الخاصية البارامغناطيسية
6 3.1.3.I الخاصية الفيرومغناطيسية
7 4.3.1.I الخاصية ضد الفيرومغناطيسية
8 5.3.1.I الخاصية الفيرومغناطيسية
9 4.1. I العلاقة بين درجة الحرارة والمواد المغناطيسية
9 1.4.1. I قانون كيري
10 2.5.1. I قانون كيري -وايس
11 3.4.1. I درجة حرارة كيري
11 4.4.1. I درجة حرارة نيل
12 2. I المعادن :
13 3. I انصاف المعادن :
14 4. I المركب Mn_2RuGa
14 5. I تصنيع أغشية Mn_2RuGa
14 6. I بنية أغشية Mn_2RuGa
17 قائمة المراجع:

الفصل الثاني

20	مقدمة
20	1.π معادلة شرود ينغر للبلورة
22	2.π تقريب بورن اوبنهايمر (Born et Oppenheimer)
23	3.π تقريب هرتري – فوك
24	4.π نظرية دالية الكثافة DFT
25	1.4.π نظرية توماس-فارمي
26	2.4.π نظرية هوهنبارغ- كوهن
27	3.4.π معادلة كوهن- شام
28	4.4.π حلول معادلة كوهن-شام
30	5.4.π تقريب كثافة الموضع LDA
30	6.4.π تقريب التدرج المعمم GGA
31	5.π برنامج الـ Vasp
31	1.5.π استعمالات برنامج الـ vasp
31	2.5.π خصائص برنامج الـ VASP
32	3.5.π ملفات الإدخال والإخراج في برنامج الـ vasp
32	4.5.π ملف INCAR
33	5.5.π ملف POSCAR (الهيكلة الأولية)
33	6.5.π ملف KPOINTS
34	7.5.π ملف POTCAR
34	8.5.π الطبيعة وقابلية التنفيذ في برنامج الـ VASP Environment et exécutable
36	قائمة المراجع

الفصل الثالث

38	مقدمة
39	1. III التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية المكونة للمركب Mn_2RuGa
39	2. III البنية البلورية للمركب Mn_2RuGa
40	3. III تحليل البنية البلورية للمركب
41	4. III الخصائص الهيكلية والمغناطيسية لـ Mn_2RuGa
42	5. III الخصائص المغناطيسية
42	1.5. III السبين الإلكتروني
43	2.5. III العزم المغناطيسي
46	قائمة المراجع
47	خاتمة عامة
48	ملخص

فهرس الأشكال

الفصل الأول

8	الشكل (1.I) : توضح ترتيب العزوم المغناطيسية في مواد الفيريمغناطيسية
11	الشكل (2.I) : العلاقة بين درجة الحرارة والمواد المغناطيسي
12	الشكل (3.I) : أنواع المختلفة من التفاعل في النظام
13	الشكل (4.I) : توضح طباقات الطاقة في المعادن واشباه المعادن
15	الشكل (5.I) : يوضح بيانات حيود الأشعة السينية
15	الشكل (6.I) : يوضح البنية البلورية لمركب Mn_2RuGa

الفصل الثاني

- الشكل (1.ii) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT 29
- الشكل (2.ii) : توضح مداخل ومخارج في برنامج الـ VASP 32
- الشكل (3.ii) : توضح ثلاث امثلة موجودة في ملف INCAR 32
- الشكل (4.ii) : صورة توضيحية لنافذة POSCAR 33
- الشكل (5.ii) : توضح نافذة KPOINTS 33
- الشكل (6.ii) : توضح المعلومات الموجودة في نافذة POTCAR 34
- الشكل (7.ii) : توضح عملية التنفيذ في برنامج الـ VASP 34

الفصل الثالث

- الشكل (1.iii) : البنية البلورية للمركب Mn_2RuGa 39
- الشكل (2.iii) : كثافة الحالات الكلية لمركب Mn_2RuGa وذلك في التقريب التدرج المعمم GGA 42
- الشكل (3.iii) : يوضع اتجاه سبين الالكتروني في الخواص المغناطيسية 43
- الشكل (4.iii) : تغيرات نسبة حالة كثافة السبين المشغولة على مستوى فارمي بدلالة الطاقة 44
- الشكل (5.iii) : الخصائص الهيكلية والمغناطيسية لـ Mn_2RuGa 45

فهرس الجداول

- الجدول (2.iii) : تغيرات طاقة الحالة الاساسية عند تغيير مواضع الذرات 41
- الجدول (2.iii) : العزم المغناطيسي للذرات ، لعزم الكلي والجزئي المكونة للمركب Mn_2RuGa 43

مقدمة عامة

تلعب الفيزياء دورا هاما في التطبيقات التكنولوجية وخاصة في مجالات الصناعة، بحيث طور هذا الدور في كثير من المجالات نذكر منها: التطبيقات الطبية صناعة اجهزة الكمبيوتر، التحريك الكيميائي، علم السطوح البينية، البيوفيزياء وغيرها، من بين المواد ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية مركبات هسلر Heusler.

اهتم كثير من الباحثين في السنوات الاخيرة بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركبات هسلر التي اكتشفت سنة 1898 م وهي ذات الصيغة الكيميائية X_2YZ ، حيث العنصرين X و Y ينتميان الى المعادن الانتقالية ، و Z هو عنصر لا مغناطيسي [18] ، لتميزها عن الكثير من المركبات بخاصية السببين الالكتروني [20 – 19] ، والتي وجدت ايضا حقل المواد المصنفة من رتبة النانو وبعض الجزيئات لمركبات هسلر استعملت في بناء الاجهزة الحساسة للحقل المغناطيسي

مثل المقاومات المغناطيسية (7-9) وبناء خلايا الذاكرة مثل المركب Mn_2RuGa

، كما أنها يتميز ايضا بخاصية الانفاق الكمومية مثل كما وجدت هذا المركب على انه فائقة الناقلية ان كان العنصر Y من العناصر الارضية النادرة [21] عموما تتبلور مركبات هسلر في بنية مكعبة متماسكة ومستقرة L_2 [22 – 23]

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية والمغناطيسية لمركب Mn_2RuGa التي تم الحصول عليه من مركب Mn_3Ga من خلال استبدال ذرة Mn بذرة Ru ونتوقع ان تحتل ذرة Ru مكان ذرة Mn ونتوقع أنها تؤثر على الخصائص المغناطيسية لهذا المركب.

لدراسة الخصائص الالكترونية، والمغناطيسية لمركب Mn_2RuGa استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW والمدمجة في برنامج VASP وتم اجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT حيث أنه تم حساب كمون تبادل- ارتباط استخدمنا تقريبات: GGA

الذي يأخذ الكثافة الالكترونية كالتدرج، واستخدمنا تقريب GGA لأنه الأحسن لوصف المركبات التي تحتوي على معادن انتقالية أو العناصر الترابية النادرة.

في الفصل الأول تناولنا الخصائص المغناطيسية للمواد وكذا نظرة عامة على مركب Mn_2RuGa كيفية استخراج بنيته (مواقع الذرات) وكيفية تصنيعه واستخراج خواصه المغناطيسية والالكترونية (تجربيا).

في الفصل الثاني فتناولنا برنامج VASP وتم اجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT حيث أنه تم حساب كمون تبادل- ارتباط استخدمنا تقريبات: GGA

اما الفصل الثالث فتناولنا مختلف النتائج المتحصل عليها

✓ الخصائص الإلكترونية: بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية .

✓ الخصائص المغناطيسية لمركب Mn_2RuGa مع تحديد أصل العزم المغناطيسي.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المحصل عليها.

الفصل الأول

الخصائص المغناطيسية

المقدمة

المغناطيسية هي ظاهرة فيزيائية تتميز بها بعض المواد الطبيعية أو المواد المصنعة وهي واضحة جدا للعيان من خلال خاصية الجذب لبعض المواد وقد تم دراسة خواصها المغناطيسية في عدة دراسات، حيث افترض أن جزيئات المادة المغناطيسية تكون مغناطيسيات صغيرة جدا يعادل بعضها البعض عندما تكون المادة غير ممغنطة بينما تترتب في حالة المغنطة في اتجاه واحد تحت تأثير المجال المغناطيسي.

حجر المغناطيس هو خام الحديد الممغنط، وهو مكون أولي من مكونات الصخور النارية، ويُعد من المعادن واسعة الانتشار في الطبيعة. وقد عُرف هذا حجر المغناطيس منذ القدم؛ لما يتميز به من قوة مغناطيسية، وهي قوة يُؤثر بها المغناطيس على ذرات مواد مُحددة، مما يؤدي إلى انجذابها أو تنافرها، ومن المواد التي تتأثر بالمغناطيس الحديد .

تشكّلت حجارة المغناطيس في ظروف غير معلومة ، إلا أن العلماء اعتقدوا أنها تشكّلت من أكاسيد الحديد الأسود Fe_3O_4 والماغمايت ، حيث إن مقاومة هذه الحجارة تُبقيها مُمغنطة بشكل دائم ، ومن نظرياتهم أيضاً أن حجارة المغناطيس قد حصلت على قوتها المغناطيسية من المجال المغناطيسي القوي للصواعق؛ وهذا ما يدعم فكرة أن حجارة المغناطيس موجودة على سطح الأرض وليس في باطنها، ويوجد في الطبيعة مركبان على شكل حجارة ذات مغناطيسية طبيعية، هما: أكسيد الحديد الأسود (Fe_3O_4) . [1]

ظهر في المئة سنة الماضية العديد من تطبيقات المغناطيسية والمواد المغناطيسية، فالمغناطيس الكهربائي على سبيل المثال، هو الأساس الذي يقوم عليه المحرك الكهربائي والمحولة ، وقد كان تطوير مواد مغناطيسية جديدة مهماً في ثورة الحواسيب ، Disk Dire في الحواسيب مثلا تصنع باستخدام نطاقات فقاعية، هي مناطق صغيرة من المغنطة، وهي إما أن تكون موازية للمغنطة الكلية للمادة أو أن تكون معاكسة لها واعتماداً على هذا الاتجاه تشير الفقاعة إما إلى الواحد وإما الصفر، وبذلك يمكن استخدامها رقماً في منظومة الأعداد الثنائية المستخدمة في الحاسوب، كما أن المواد المغناطيسية هي مكونات مهمة للأشرطة المغناطيسية والأقراص المغناطيسية التي تخزن عليها المعلومات، تُعد المغناط الضخمة ذات القدرة العالية عنصراً حاسماً في التقانة الحديثة، فالقطارات ذات الرفع المغناطيسي تطفو فوق السكك الحديدية مستخدمة مغناط قوية، وهي بذلك لا تعاني الاحتكاك بسكة الحديد ولا تتباطأ، وتستعمل الحقول المغناطيسية القوية في التصوير بالتجاوب المغناطيسي النووي (NMR) nuclear magnetic resonance ، وهو أداة مهمة يستخدمها الأطباء في التشخيص، وتستعمل اليوم المغناط ذات الناقلية الفائقة في مسرعات الجسيمات لإيصالها إلى سرعات هائلة وجعلها تحافظ على طريقها وحركتها في مسار مستقيم [2].

إن بعض المواد مثل المعادن الانتقالية أو العناصر الترابية النادرة إذا قربت من قطب مغناطيسي شديد انجذبت اليه كما ان البعض الآخر مثل البزموت يتنافر مع القطب، يفسر الفرق بين الخواص المغناطيسية بناء على كيفية تأثر المادة مع الحقل المغناطيسي فإذا وضعت مادة مغناطيسية معاكسة في حقل مغناطيسي تعرض فيها عزم مغناطيسي يعاكس اتجاه الحقل.

تفقد هذه المواد خواصها المغناطيسية عند تسخينها ويصبح هذا الفقد كاملاً فوق درجة حرارة كيري [3] اذن سنتناول في هذا الفصل بعض المفاهيم الأساسية في المغناطيس ودراسة الخواص الفيزيائية على المركب Mn_2RuGa .

I. بعض المفاهيم الأساسية في المغناطيسية:

1.1.1. مصدر المغناطيسية:

تنشأ المغناطيسية من نوعين من حركات الإلكترونات في الذرات ، أحدهما هو حركة الإلكترونات في مدار حول النواة ، على غرار حركة الكواكب في نظامنا الشمسي حول الشمس ، والآخر هو دوران الإلكترونات حول محوره ، مشابهاً لدوران الأرض حول محورها. ينقل المدار وحركة الدوران بشكل مستقل لحظة مغناطيسية على كل إلكترون مما يجعل كل منهما يتصرف كمغناطيس صغير، يتم تحديد العزم المغناطيسي للمغناطيس من خلال قوة الدوران التي يتعرض لها في المجال المغناطيسي لقوة الوحدة التي تعمل بشكل عمودي على محورها المغناطيسي، في جزء كبير من العناصر ، تلغي العزم المغناطيسي للإلكترونات بسبب مبدأ استبعاد باولي ، الذي ينص على أن كل مدار إلكتروني يمكن أن يشغل بواسطة إلكترونين فقط من الدوران المعاكس. ومع ذلك ، فإن عددًا مما يسمى بذررات المعادن الانتقالية ، مثل الحديد والكوبالت والنيكل ، لها لحظات مغناطيسية لا يتم إلغاؤها ؛ وبالتالي ، فإن هذه العناصر هي أمثلة شائعة للمواد المغناطيسية. في هذه العناصر المعدنية الانتقالية ، تنشأ اللحظة المغناطيسية فقط من دوران الإلكترونات. في العناصر الأرضية النادرة (التي تبدأ باللانثانم في الصف السادس من الجدول الدوري للعناصر) ، ومع ذلك لا يتم إلغاء تأثير الحركة المدارية للإلكترونات ، وبالتالي يساهم كل من الدوران والحركة المدارية في العزم المغناطيسي. من أمثلة بعض العناصر الأرضية المغناطيسية النادرة: السيريوم والنيوديميوم والساماريوم والأوروبيوم. بالإضافة إلى المعادن والسبائك الانتقالية والعناصر الأرضية النادرة ، يتم أيضًا ملاحظة اللحظات المغناطيسية في مجموعة متنوعة من المركبات الكيميائية التي تشتمل على هذه العناصر. من بين المركبات المغناطيسية الشائعة أكاسيد المعادن ، وهي عبارة عن تركيبات كيميائية مرتبطة بالأكسجين من المعادن [4].

✓ العزم المغناطيسي m : هو العزم الناتج عن دوران الإلكترون حول نفسه ودورانه في مدار حول

$$m = (L + 2S) \mu_B \quad (1) \quad \text{النواة ويساوي:}$$

μ_B هو عزم مغناطيس بور

فقد يكون عزم المغناطيسية متوازي مع مجموع العزوم الزاوية $J = L + S$

يتدخل بشكل عام وهكذا يتم إعطاء العزم من خلال صيغة Landé

$$m_j = -g \mu_B j \quad (2)$$

g هو معامل Lande ويتم التعبير عنه وفقا لـ L و S

$$g = \frac{(j(j+1) + s(s+1) - L(L+1))}{2j(j+1)} \quad (3)$$

يتم إعطاء قيم S و L من خلال قواعد هاوند [3]

I.1.2 المغنطة M :

يتم توصيف الخاصية المغناطيسية للمواد في وجود الحقل المغناطيسي B بحيث ان المواد في طبيعتها العادية يكون لها عزوم مغناطيسية m ولكن في اتجاهات عشوائية لكن إذا وضعها في حقل مغناطيسي نلاحظ أن هذه العزوم تترتب في اتجاه واحد وهذا ما يعرف بالتمغنط M إذا أن التمغنط M هو استقطاب العزوم المغناطيسية الداخلية m تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي B والعلاقة التي تربط بين التمغنط والحقل الخارجي تعطى بالعلاقة التالية :

$$M = \chi_m H \quad (4)$$

حيث χ_m هي قابلية الانضغاط [3]

I.1.3 الخصائص المغناطيسية

تم ملاحظة خمسة أنواع أساسية من الخواص المغناطيسية و تم تصنيفها على أساس السلوك المغناطيسي للمواد استجابة للمجالات المغناطيسية عند درجات حرارة مختلفة، وهي كالتالي:

- ✓ الخاصية الدايمغناطيسية
- ✓ الخاصية البارامغناطيسية
- ✓ الخاصية الفيرومغناطيسية
- ✓ الخاصية ضد الفيرومغناطيسية
- ✓ الخاصية الفيريمغناطيسية

I.1.3.1 الخاصية الدايمغناطيسية:

ترتبط النفاذية المغناطيسية بالمواد التي لديها قابلية مغناطيسية سلبية ، وتحدث في المواد غير المغناطيسية مثل الجرافيت والنحاس والفضة والذهب ، وفي حالة التوصيل الفائق لبعض المعادن الأولية والمركبة التي لها قابلية مغناطيسية سلبية في هذه المواد ناتجة عن تيار مستحث في مدارات الإلكترون

للذرات بواسطة المجال المغناطيسي المطبق، ثم يحث تيار الإلكترون عزمًا مغناطيسيًا له إشارة معاكسة للحقل المطبق، النتيجة الصافية لهذه التفاعلات هي أن المادة محمية من الاختراق بواسطة المجال المغناطيسي المطبق [4].

فان خواصها المغناطيسية لا تتأثر بتغير درجة الحرارة. وتتميز هذه المواد بأن لها:

- ✓ معامل النفاذية اقل من واحد
- ✓ القابلية المغناطيسية لها سالبة $\chi_m < 0$
- ✓ ذراتها لا تملك عزوم مغناطيسية دائمة
- ✓ لا تتمغط حيث أن عزوم المغناطيسية لها تأخذ اتجاه معاكس للمجال المغناطيسي المؤثر عليها [3]

2.3.1.I الخاصية البارامغناطيسية :

البارامغناطيسية هي شكل ضعيف من المغناطيسية لوحظ في المواد التي تظهر استجابة إيجابية للمجال المغناطيسي المطبق، يتم وصف هذه الاستجابة من خلال حساسيتها المغناطيسية لكل وحدة حجم ، وهي كمية بلا أبعاد تحدها نسبة العزم المغناطيسي إلى شدة المجال المغناطيسي لوحظت البارامغناطيسية على سبيل المثال في الذرات والجزيئات التي تحتوي على عدد فردي من الإلكترونات ، حيث لا يمكن أن يكون صافي العزم المغناطيسي هنا صفرًا. [4]

تشنت اتجاهات الأقطاب المغناطيسية ويتميز هذا النوع من المواد بأن لها [3]

- ✓ معامل النفاذية أكبر من واحد
- ✓ القابلية المغناطيسية لها موجبة $\chi_m > 0$
- ✓ تملك عزوم مغناطيسية دائمة تأخذ اتجاه موازي للمجال المغناطيسي
- ✓ يمكن مغنطتها حيث أن استجابتها للمغطة متوسطة

3.3.1.I الخاصية الفيرومغناطيسية :

المغناطيسية الحديدية او ما يعرف بـ (الفيرومغناطيسية) هي ظاهرة فيزيائية (الترتيب بعيد المدى) تكمن في جذب بعض المواد مثل الحديد بعضها على بعض بقوة ، تحدث المغناطيسات الحديدية في المواد الأرضية النادرة والجادولينيوم ، اذ إنها تعتبر إحدى الظواهر الشائعة التي تحدث في حياتنا اليومية وهي المسؤولة عن المغناطيسية في المغناطيس [5].

تحدث المغناطيسية الحديدية عندما تصطف العزوم المغناطيسية في اتجاه واحد في المواد المغناطيسية تلقائيًا عند درجة حرارة أقل مما يسمى درجة حرارة كوري ، لإنتاج صافي مغنطة، يتم محاذاة العزوم المغناطيسية بشكل عشوائي عند درجات حرارة أعلى من نقطة كوري ، ولكنها تصبح مرتبة عادةً في

عمودي أو في حالات خاصة مثل الصفيح الحلزوني (حلزوني) وفي درجات حرارة أقل، وتكون العزوم المغناطيسية متساوية الحجم ترتب نفسها بالتوازي مع بعضها البعض.

1.3.3.1.I المواد الفيرومغناطيسية

المغناطيسية الحديدية خاصية فريدة من نوعها تحدث فقط في عدد قليل من المواد، والمواد الأكثر شيوعاً هي المعادن الانتقالية مثل الحديد والنيكل والكوبالت وسبائكها وسبائك المعادن الأرضية النادرة، فالمغناطيسية خاصية لا تتعلق فقط بالتركيب الكيميائي للمادة، بل هي خاصية تتعلق بالبنية البلورية المجهرية للمواد حيث توجد سبائك معدنية مغناطيسية حديدية لا تكون مكوناتها هي نفسها مغناطيسية حديدية، تسمى سبائك هوسلر، تحمل اسم Fritz Heusler على العكس من ذلك، هناك سبائك غير مغناطيسية، مثل أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ، تتكون بشكل حصري تقريباً من معادن مغناطيسية حديدية، يمكن تصنيع السبائك المعدنية المغناطيسية الحديدية غير المتبلورة (غير البلورية) عن طريق التبريد السريع للغاية (التبريد) لسبائك سائلة، تتمتع هذه بميزة أن خصائصها شبه متناحية (غير محاذية على طول محور بلوري)، يؤدي هذا إلى انخفاض الإكراه، وفقدان التباطؤ المنخفض، والنفاذية العالية، والمقاومة الكهربائية العالية، إحدى هذه المواد النموذجية هي سبيكة معدنية انتقالية، مصنوعة من حوالي 80% معدن انتقالي عادة Co، Fe، أو (Ni ومكون فلزي B)، C، Si، P، أو Al يقلل من نقطة الانصهار فئة جديدة نسبياً من المواد المغناطيسية القوية بشكل استثنائي هي مغناطيس الأرض النادرة أنها تحتوي على عناصر اللانثانيد المعروفة بقدرتها على حمل عزوم مغناطيسية كبيرة في المدارات f ذات الموقع الجيد، يسرد الجدول مجموعة مختارة من المركبات المغناطيسية الحديدية والمغناطيسية [6].

4.3.1.I الخاصية ضد الفيرومغناطيسية :

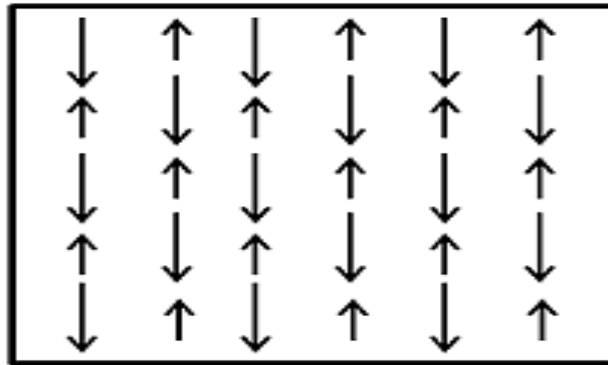
تم عرض المواد المغناطيسية المضادة لأول مرة من خلال حيود النيوترونات لأكاسيد المعادن الانتقالية مثل أكاسيد النيكل والحديد والمنغنيز وقد أعطت التجارب التي أجراها كليفورد شول النتائج الأولى التي أظهرت أن ثنائيات الأقطاب المغناطيسية يمكن توجيهها في هيكل مغناطيسي مضاد تحدث المواد المضادة للمغناطيسية بشكل شائع بين المركبات المعدنية الانتقالية، وخاصة الأكاسيد تشمل الأمثلة الهيماتيت والمعادن مثل الكروم والسبائك مثل منجنيز الحديد (FeMn) وأكاسيد مثل أكسيد النيكل (NiO) هناك أيضاً أمثلة عديدة بين الكتل المعدنية ذات القدرة النووية العالية يمكن أن تظهر الجزيئات العضوية أيضاً اقتراناً مغناطيسياً مضاداً في ظل ظروف نادرة، كما يظهر في الجذور مثل 5-dehydro-m-xylylene. يمكن للمغناطيسات المضادة أن تقترن بالمغناطيسات الحديدية على سبيل المثال من خلال آلية تُعرف باسم التحيز التبادلي، حيث ينمو السبيكة المغناطيسية الحديدية إما على المغناطيس المضاد أو صلب في مجال مغناطيسي محاذاة، مما يتسبب في محاذاة ذرات سطح المغناطيس الحديدي مع ذرات سطح المغناطيس

المغناطيس المضاد يوفر هذا القدرة على "تثبيت" اتجاه فيلم مغناطيسي حديدي ، والذي يوفر أحد الاستخدامات الرئيسية لما يسمى بصمامات الدوران ، والتي تعد أساس المستشعرات المغناطيسية بما في ذلك رؤوس قراءة محرك الأقراص الثابتة الحديثة. درجة الحرارة التي عندها أو فوقها تفقد الطبقة المغناطيسية المضادة قدرتها على "تثبيت" اتجاه المغنطة لطبقة مغناطيسية حديدية مجاورة تسمى درجة حرارة الانسداد لتلك الطبقة وعادة ما تكون أقل من درجة حرارة نيل [7].

5.3.1.I الخاصية الفيريمغناطيسية :

اكتشفت سنة 1948 من قبل العالم لويس نيل هي خاصية في المواد يترتب فيها العزم المغناطيسي لذرات في الشبكة البلورية بحيث تكون معاكسة لذرات أخرى تشغل مواقع تحتية في الشبكة البلورية للمادة وتشابه الفيريمغناطيسية و المغناطيسية المضادة من حيث أن العزم المغناطيسي لنصف عدد الذرات في المادة يكون اتجاهه عكسيا بالنسبة لنصف عدد الذرات في المادة يكون اتجاهه عكسيا لنصف عدد الذرات الأخرى ولكن عزومها المغناطيسية ليست متساوية بحيث تظهر للمادة ذاتية وتوجد الفيريمغناطيسية عندما تكون الذرات التي تشغل الشبكة البلورية تحتية مختلفة عن نوع الذرات التي تشغل المواقع الأساسية في الشبكة البلورية .

يوضح الشكل أدناه ترتيب الأيونات المغناطيسية في شبكة مغناطيسية حديدية ، حيث تكون الأسهم التي تشير إلى الأسفل أطول من تلك التي تشير إلى الأعلى للإشارة إلى الحجم النسبي لحظات الدوران والاسفل . والنتيجة هي صافي عزم مغناطيسي في اتجاه الدوران السفلي [8].



الشكل (1.I) : توضح ترتيب العزوم المغناطيسية في مواد الفيريمغناطيسية

خواص المواد الفيريمغناطيسية :

تتميز المواد الفيريمغناطيسية بمقاومة عالية وخصائص متباينة الخواص الحقل المطبق الخارجي هو المسؤول عن تباين خواصها خاصة عندما يتماشى هذا المجال المطبق مع ثنائيات الأقطاب المغناطيسية ، فإنه ينتج عزماً مغناطيسياً صافياً اذن ثنائي القطب يسمح لثنائيات الأقطاب المغناطيسية بالدوران عكس اتجاه عقارب الساعة بتردد يتحكم فيه المجال المطبق والذي يُعرف باسم Larmor أو تردد الاستباقية

نبضة ميكروويف مستقطبة دائرياً في نفس اتجاه هذه البادئة على سبيل المثال ، تتفاعل بشكل مكثف مع العزوم ثنائي القطب المغناطيسي عند الاستقطاب في الاتجاه المعاكس ، ويكون التأثير ضئيلاً سوف تنتقل إشارة الميكروويف عبر المادة عندما يكون التلامس صلباً تستفيد أجهزة الميكروويف مثل العوازل والدوائر والدورات من خاصية الاتجاه هذه العوازل البصرية والدوائر مصنوعة أيضاً من مواد مغناطيسية حديدية تمت دراسة الخصائص المغناطيسية القديمة للأرض والكواكب الأخرى باستخدام المعادن المغناطيسية الحديدية الموجودة في أشكال الصخور المختلفة .

تطبيقات المواد الفيريمغناطيسية :

- ✓ المواد الفيريمغناطيسية مهمة في دراسة الهندسة ودراسة التكنولوجيا لأنها ، مثل الحديد والكوبالت والنيكل ، لديهم عزم مغناطيسي تلقائي أقل من درجة حرارة كوري..
- ✓ تستخدم المواد الفيريمغناطيسية كنواة للملفات في أنظمة تردد الميكروويف و مكونات ذاكرة الكمبيوتر الأساسية بسبب خسائر التيار الدائمة المنخفضة.
- ✓ المواد الفيريمغناطيسية ليست مناسبة لتطبيقات المجال العالي والطاقة العالية ، مثل المضخات والتوربينات ومحولات الطاقة ، نظراً لضعف نفاذيتها وكثافة تدفقها عند مقارنتها بالحديد ، ولكنها مناسبة للحقل المنخفض والمنخفض تطبيقات الطاقة.
- ✓ تستخدم المواد الفيريمغناطيسية في الدوائر الكهربائية كعوازل مغناطيسية حديدية.
- ✓ تستخدم المواد الفيريمغناطيسية مثل ZnO ، في أجهزة ضبط الوقت ذات التردد المنخفض مثل ثلاجات هواء أجهزة التكييف والأجهزة الأخرى تستخدمها كعناصر تحكم.
- ✓ في التسجيل ، يتم استخدام المواد الفيريمغناطيسية كمحول رأس مغناطيسي .

4.1.I العلاقة بين درجة الحرارة والمواد المغناطيسية :

1.4.1.I قانون كيري :

هو قانون تم اكتشافه من قبل العالم بيير كيري عن مغناطيسية المواد في المواد ذات قابلية مغناطيسية مسايرة تتناسب كمية المغنطة مع شدة المجال المغناطيسي المؤثر عليها من الخارج ولكن عندما ترتفع درجة حرارة المادة فان ذلك التناسب ينخفض فاذا ثبتنا شدة المجال المغناطيسي الخارجي فتكون المغناطيسية لمادة متناسبة عكسيا مع درجة الحرارة صيغة قانون كيري :

$$M = C \frac{B}{T} \quad (8)$$

حيث:

M المغناطيسية الناتجة.

B المجال المغناطيسي الخارجي ويقاس بتسلا.

T درجة الحرارة المطلقة وتقاس بالكلفن.

C ثابت كيري وهي درجة حرارة مميزة للعنصر.

2.5.1.I قانون كيري -وايس:

يصف القابلية المغناطيسية للمواد المغناطيسية المسايرة

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (9)$$

حيث أن:

C ثابت كيري للمادة

θ ثابت وايس.

T درجة الحرارة المطلقة مقاسة بالكلفن.

ويكون للمادة تمغنط تلقائي عندما $T = T_c$

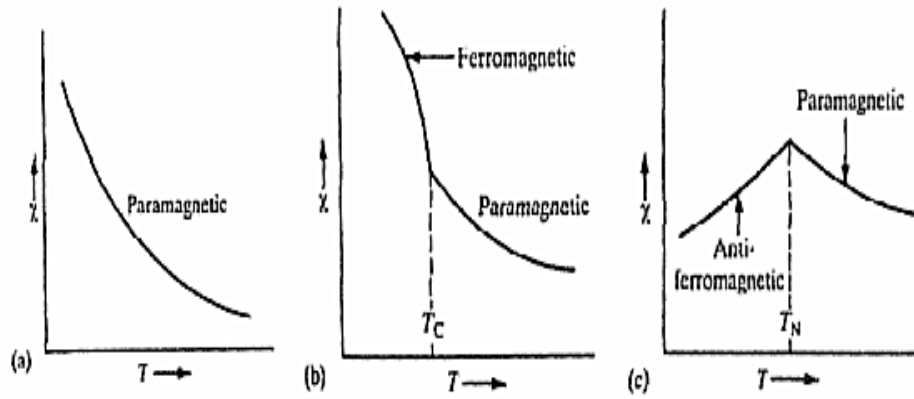
3.4.1.I درجة حرارة كيري :

درجة حرارة عند الوصول اليها تختفي خواص المادة المغناطيسية وتصبح المادة عندما تكون في درجة الحرارة اعلى من درجة حرارة كيري تصبح ذات مغناطيسية مسايرة بعد ان كانت ذات مغناطيسية حديدية يرمز الى درجة حرارة كيري بالرمز T_c أو θ_c [3].

4.4.1.I درجة حرارة نيل :

هي درجة الحرارة التي فوقها تتحول مادة مغناطيسية حديدية مضادة الى حالة مغناطيسية مسايرة أي ان عند درجة الحرارة العالية تصبح الطاقة الحرارية في العينة شديدة بحيث تفكك الترتيب المغناطيسي للحبيبات فيها ويرمز لها بالرمز T_N

عند درجة حرارة كيري تتحول المواد الفيرومغناطيسية الى بارامغناطيسية وعند درجة حرارة نيل تتحول المواد ضد مغناطيسية حديدية الى الحالة المغناطيسية المسايرة.



الشكل (2.1) : العلاقة بين درجة الحرارة والمواد المغناطيسي.

بالنسبة للمواد الفيرومغناطيسية فان قانون كيري يصبح:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (10)$$

بالنسبة للمواد الضد الفيرومغناطيسية فان قانون كيري يصبح:

$$\chi = \frac{C}{T + T_c} \quad (11)$$

يمثل قانون كيري حالة لدالة بريلوين لمجال مغناطيسي ضعيف ودرجات حرارة عالية

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (12)$$

$$C = \mu_0 n \frac{\mu^2}{3K_B} \quad \text{يتكون ثابت كيري من:}$$

μ_0 نفاذية الفراغ

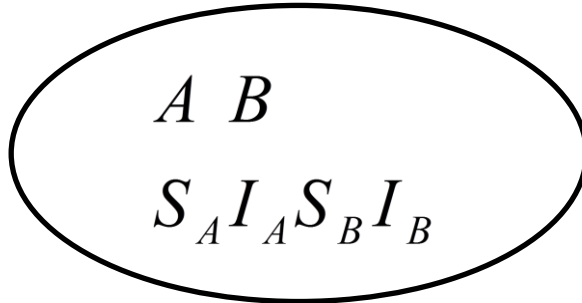
N كثافة الجسيمات

K_B ثابت بولتزمان

μ مقدار مغناطيسية الجسيمات ذات خاصية مغناطيسية مسايرة التي يتكون منها النظام وطبقا لقانون كيري تعتمد مغناطيسية الجسيمات على درجة الحرارة في أحوال كثيرة تعين القابلية المغناطيسية وثابت كيري بالنسبة للمولية بدلا من الصيغة الحجمية للمادة فنحصل على:

$$\chi_{mmol} = \frac{C_{mol}}{T} \quad (13)$$

لحاسبها نعتد على عدة نماذج نظرية التي تعتمد على التفاعلات نلخصها كما يلي
 نعتبر نموذجاً مبسطاً للأنظمة المدروسة التي يمكن تقسيها إلى قسمين A و B اللذين يرتبطان على التوالي
 بسببين الإلكترونين S_A و S_B واثنين من السبينات النووي I_A و I_B [10]

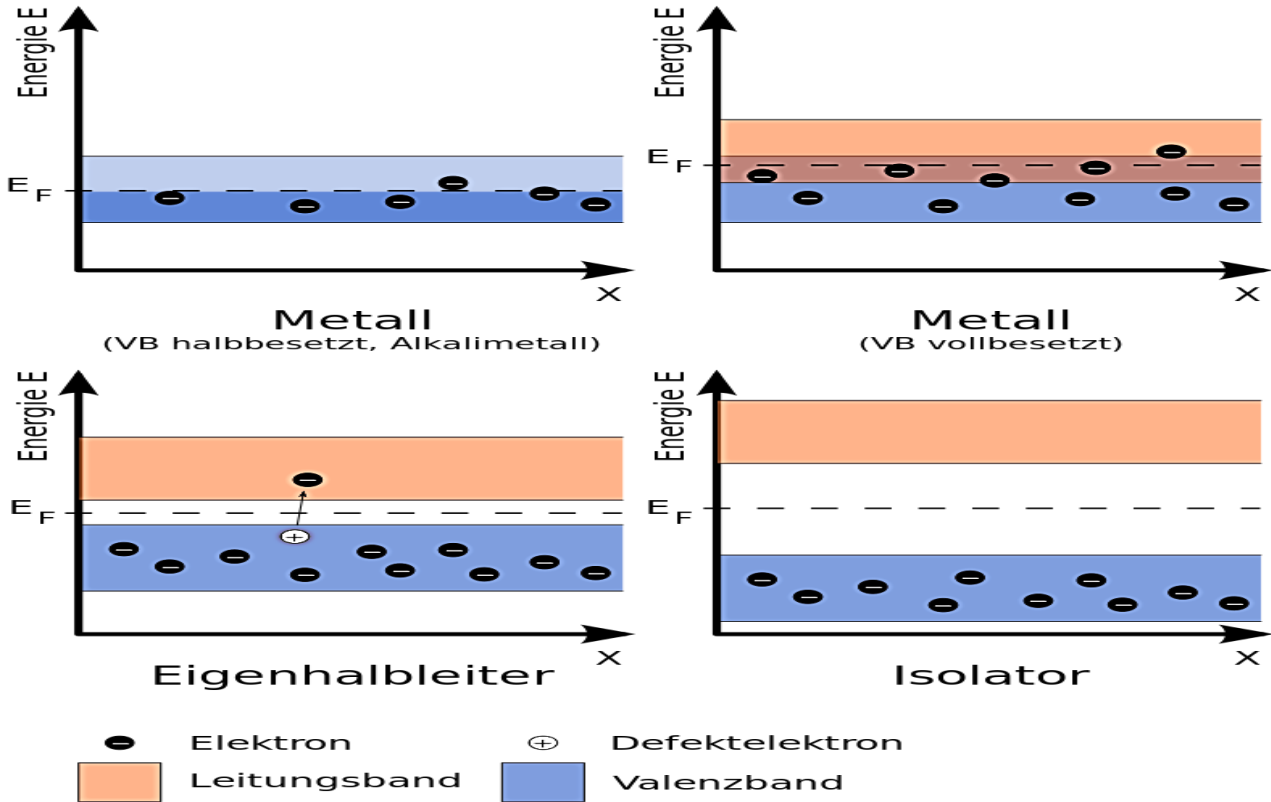


الشكل (3.I) : أنواع المختلفة من التفاعل في النظام. [20]

- التفاعلات التي يمكن أن تحدث في النظام AB هذا هي :
- ✓ تفاعل الحقل مع العزم المغناطيسية (تفاعل Zeeman)
 - ✓ تفاعل التبادل.
 - ✓ تفاعل الإلكترون مع النواة.
 - ✓ التفاعل السبين مع المدار [3].

2.I المعادن :

المعادن مواد صلبة متجانسة غير عضوية، تحدث طبيعياً، ولها بناء بلوري محدد وتركيب كيميائي معين. وفي عام 1995 وضعت منظمة المعادن العالمية تعريفاً آخر يقول أن "المعدن هو عبارة عن عنصر أو مركب كيميائي كريستالي بطبيعته متكون كنتاج عمليات جيولوجية". المعادن لها خواصها الفيزيائية المحددة التي تعد ثابتة لكل معدن ومعظمها تكون ناقلة جيدة للتيار الكهربائي ، توضح الصورة أنظمة طبقات الطاقة في المعادن



الشكل (4.I) : توضح طبقات الطاقة في المعادن واشباه المعادن

أنظمة طبقات الطاقة في المعادن وأشباه الموصلات وفي العوازل $E = -W$ الطاقة وهذا يعادل العمل W الذي يمكن أن يؤديه الإلكترون بالانتقال؛ و E_F طاقة التوصيل (أو حد التوصيل) وهي تسمى طاقة فيرمي لا بد أن يتعدى الإلكترون طاقة فيرمي ليقوم بالتوصيل الكهربائي. طبقات الطاقة في المعادن تكون متصلة ويمكن للإلكترونات التحرك ونقل التيار أما في العوازل فتوجد بين طبقات التوصيل طبقة عازلة لا تستطيع الإلكترونات أن تتخطاها إلا بعد الحصول على طاقة كبيرة (أو حرارة عالية). واما في أشباه الموصلات فتكون الطبقة العازلة بين طبقات التوصيل قليلة السمك بحيث يسهل للإلكترونات عبورها إلى طبقة التوصيل (العليا) عند اكتساب الإلكترونات طاقة ضئيلة إضافية [11].

3.I انصاف المعادن :

نصف المعادن عبارة عن مغناطيس حديدي مثالي مع وجود فجوة دوران في كثافة الأغلبية أو الأقلية للحالات [12-13] ونتيجة لذلك، فإنها تعرض لحظة دوران لكل وحدة صيغة متكافئة والتي هي عدد متكامل من مغناطيسات بور. تكون إلكترونات التوصيل مستقطبة تمامًا. من الواضح أن هذه المادة المثالية ذات أهمية بالنسبة للإلكترونات الدورانية [14] حيث يرتبط الاستقطاب العالي بالدوران بمقاومة مغناطيسية كبيرة في أجهزة الاستشعار وعناصر الذاكرة وبكفاءة عزم دوران عالية لنقل الدوران في المفاتيح المغناطيسية والمذبذبات. ومع ذلك، فإن نموذج استقطاب الدوران بنسبة 100% لا يتحقق أبدًا من

الناحية العملية. يمزج اقتران الدوران-المدار حتمًا بين حالات [15] ، ويؤدي اضطراب معين مضاد للسقوط إلى تدمير نصف معدنية [16] والإثارة الحرارية تقلل من استقطاب الدوران. انصاف المعادن التي كان لها أكبر تأثير على إلكترونيات الدوران حتى الآن هي سبائك هوسلر القائمة على الكوبالت مع درجة حرارة كيري عالية.

4.I المركب Mn_2RuGa

ينشأ احتمال مثير للاهتمام بالنسبة للمعادن ذات الشبكات الفرعية المغناطيسية غير المتكافئة من الناحية البلورية. قد تكون لحظات الشبكة الفرعية عكسية في بنية مغناطيسية حديدية، ومن الممكن أن تعوض بعضها البعض بدقة. يمكن أن يكون المغناطيس الحديدي نصف معدني إذا كانت هناك فجوة دوران في الكثافة الإجمالية للحالات، ولا يوجد شيء من حيث المبدأ يمنع النظام المغناطيسي مع عزم دوران صافي قدره $0 \mu B$ أو "نصف المعدن لحظة الصفر". كانت هناك العديد من الاقتراحات للمواد الاحدى عشر المرشحة، خاصةً بين مركبات هوسلر، ولكن بشكل عام تبين أنها غير مستقرة أو غير مغناطيسية أو متبلورة في بنية مختلفة بدون فجوة دوران، تحتوي جميع العناصر المرشحة المتوقعة تقريبًا على المنغنيز، مستغلة عزمها المغناطيسي العالي والمحلي [17].

في سنة 2014 تم الاستدلال تجريبيًا على وجود المادة التي طال انتظارها ، مع توليف أغشية رقيقة شبيهة مكعبة من Mn_2RuGa (MRG) ، و نادرًا ما يكون الواقع مثاليًا ، ونصف المعادن الحقيقية فوضوية أكثر من المثالية، يحدث التعويض الكامل فقط عند درجة حرارة واحدة $T = 0$ كلفن ، لأن الشبكتين الفرعيتين غير المتكافئتين تختبران تفاعلات تبادلية مختلفة ، ومغناطيسات الشبكة الفرعية لها تبعيات مختلفة لدرجة الحرارة. يمكن تعديل التعويض ليكون قريبًا من درجة حرارة الغرفة عن طريق تغيير طفيف في التركيب ، ولكن قد يكون هذا ضارًا لاستقطاب الدوران ما لم تكن فجوة الدوران واسعة [17].

5.I تصنيع أغشية Mn_2RuGa :

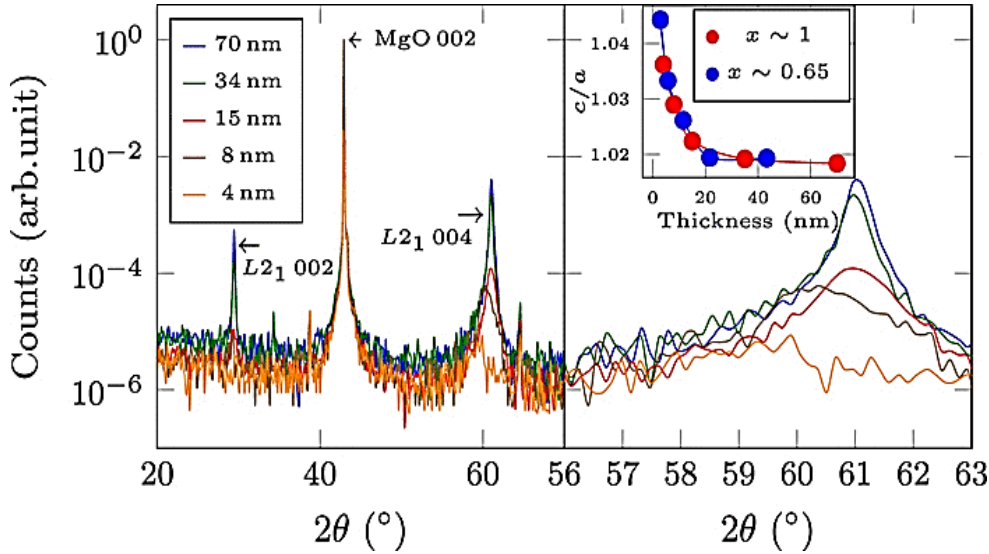
تزرع أغشية MRG بمحتوى Ru مختلف على ركائز MgO (001) عن طريق رش المغنطرون DC عند درجة حرارة ركيزة 250 درجة مئوية في نظام شامروك بضغط أساسي 2.10^{-8} تور. تم إطلاقهم بشكل مشترك من أهداف Ru و Mn_2Ga المتكافئة، تم التحكم في تركيز Ru عن طريق تغيير قوة البلازما المستهدفة Mn_2Ga أثناء تثبيت Ru واحد تم بعد ذلك توج العينات بطبقة واقية تبلغ 2 نانومتر من

Al_2O_3 . [27]

6.I بنية أغشية Mn_2RuGa :

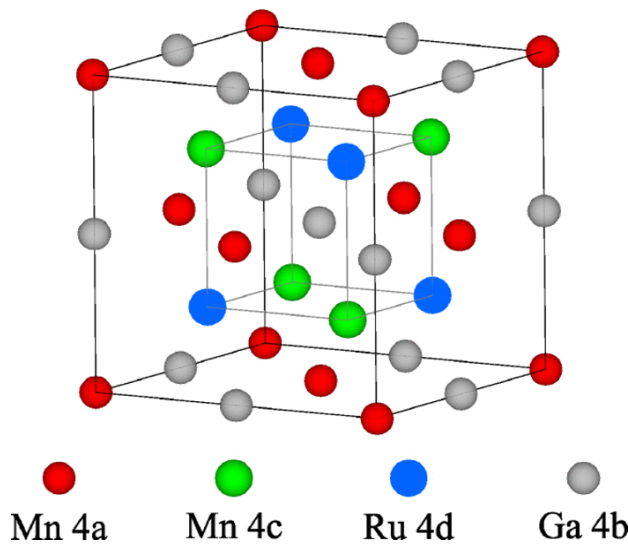
من بيانات حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل 5، وقد حددت هذه الدراسة قيمة معامل الشبكة في المستوى a عن طريق رسم خرائط الفضاء المتبادل (RSM) ، مما يعني أن المركب Mn_2RuGa ينمو

على MgO مع تدوير خلية الوحدة الخاصة به بزاوية 45 درجة. كما تؤكد هذه الدراسة التجريبية على الطابع التكميبي الأساسي سبائك MRG [27].



الشكل (5.1): يوضح بيانات حيود الأشعة السينية

عندما تتطور البلورة من بنية $C1_b$ (نصف هوسلر) إلى هيكل $L2_1$ (عكس هوسلر) الكامل (الشكل 6)، تحتل ذرات Mn المواقع غير المتكافئة 4a ، 4c ، بينما تحتل ذرات Ga المواقع 4b تملأ ذرات Ru المواقع 4d الفارغة بشكل متزايد مع زيادة x لذلك، يتم تنسيق Mn في 4a في زاوية مكعب MnGa كبير بشكل ثماني السطوح بواسطة Ga ، في حين يتم تنسيق Mn في المواقع 4c ثماني السطوح بواسطة Ru ويتم تنسيق رباعي السطوح بواسطة كل من 4b Ga و 4a Mn . [27].



الشكل (6.1): يوضح البنية البلورية لمركب Mn_2RuGa

من غير المحتمل أن تكون Mn_2RuGa (MRG) فريدة من نوعها حيث يمكن العثور على أغشية هوسلر الكاذبة الزائفة الأخرى المعوضة مع عدد الإلكترون الذي يضع طاقة Fermi في فجوة تدور، اذن لا يمكن مواجهة التحدي المتمثل في تحديد المواد المرشحة الجديدة وتوصيفها تجريبياً إلا بمساعدة الحسابات عالية الإنتاجية، جنباً إلى جنب مع حلقة تغذية مرتدة تجريبية قوية، هناك الكثير من العمل الذي يتعين القيام به لتحقيق هذه الإمكانيات واستغلال فوائد هذه الفئة الجديدة من المواد للإلكترونيات الدورانية و من اجل ذلك سنقوم بدراسة خصائص مركب المغناطيسية والالكترونية للمركب Mn_2RuGa .

قائمة المراجع:

- [1] Hurlbut, Cornelius Searle; W. Edwin Sharp; Edward Salisbury Dana (1998), *Dana s minerals and how to study them*, John Wiley and Sons, pp. 96. ISBN 0-471-15677-9 .
- [2] Knight, Jones, & Field, "College Physics" (2007) p. 815
- [3] فوزي غالب عوض – الفيزياء الصلب الجزء الثاني (2012-2011)
- [4] "Magnetism." *DISCovering Science*. Gale Research, 1996. Reproduced in Discovering Collection. Farmington Hills, Mich.: Gale Group. December, 2000.
- [5] Chikazumi, Sōshin (2009). Physics of ferromagnetism. English edition prepared with the assistance of C.D. Graham, Jr (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press. p. 118. ISBN 9780199564811.
- [6] Bozorth, Richard M. *Ferromagnetism*, first published 1951, reprinted 1993 by IEEE Press, New York as a "Classic Reissue." ISBN 0-7803-1032-2.
- [7] Shull, C. G.; Strauser, W. A.; Wollan, E. O. (1951-07-15). "Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances". *Physical Review*. American Physical Society (APS). **83** (2): 333–345
- [8] Hummel, Rolf E. (2005). *Electronic Properties of Materials*, Fourth Edition. Chapter 15, pages 347-371. Springer
- [10] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. Wiley page 304. ISBN 0-471-41526-X, 17 december 2019
- [11] Peter W. Atkins, Julio De Paula: *Physikalische Chemie*. John Wiley & Sons, 2013, ISBN 978-3-527-33247-2, S. 764,765 .
- [12] J. M. D. Coey and S. Sanvito, Journal of Physics D: Applied Physics **37**, 988 (2004).
- [13] M. I. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot, Rev. Mod. Phys. **80**, 315 (2008)
- [14] A. Hirohata, H. Sukegawa, H. Yanagihara, I. Zutic, T. Seki, S. Mizukami, and R. Swaminathan, Magnetism, IEEE Transactions on **51**, 1 (2015) .

-
- [15] P. Mavropoulos, I. Galanakis, V. Popescu, and P. H. Dederichs, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, S5759 (2004).
- [16] K. Özdoğan and I. Galanakis, *Journal of Applied Physics* **110**, 076101 (2011)
- [17] Betto et al. *AIP Advances* **6**, 055601 (2016).

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة

مقدمة

لا يوجد تعريف بسيط للمعادن إلا أنه لأي عنصر خصائص معدنية يمكن تصنيفه كمعدن وتشتمل هذه الخصائص على اللعان، التوصيل الحراري والكهربائي المغنطة، بسببولة التشكيل في درجة حرارة عادية والتغير في هذه الخصائص يؤدي إلى تغير الاستخدامات ونظرا لأهمية المعادن في الصناعة والتكنولوجيا فإن لدراسة خصائصها أهمية كبيرة أيضا وذلك لمعرفة الاستخدام الصحيح لها وقد تطرقنا في مذكرتنا هذه إلى دراسة الخواص الكترونية والمغناطيسية للمركب Mn_2RuGa وذلك باستعمال نظرية الكثافة الدالية DFT وبرنامج حزمة المحاكات الأولية فيينا VASP.

نظرية الكثافة الدالية DFT:

اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص المواد باستخدام معادلة شرودنجر وحلولها لعدد محدد من الذرات والجزيئات أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الكثافة الدالية DFT وتهدف الى إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية. وتهدف الفكرة الرئيسية الى التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة "الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها معمليا. والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب. لنعطي مثالا إذا أردنا التعامل مع ذرة كذرة كربون، التي تحتوي على ست إلكترونات، فإن الدالة الموجية للذرة سيكون بها ثمانية عشر متغيرا (متغير X ومتغير Y ومتغير Z لكل إلكترون بالذرة). ولذا، فإن حل معادلة شرودنجر (الضروري لحساب طاقة الذرة وبيان شكل مداراتها) سيتطلب حل مصفوفة حجمها ثمانية عشر صفا وثمانية عشر عمودا. لكن باستخدام نظرية دالية الكثافة DFT، سيمكننا من الحصول على نفس الحل باستخدام ثلاث متغيرات فقط. [18]

1.11 معادلة شرودنجر للبلورة

تعتبر معادلة شرودنجر بداية كل دراسة كمية لنظام بلوري، يتم وصف نظام الجسيمات (أيونات+ الكترونات) المتفاعلة بمعادلة شرودنجر التالية:

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(1)$$

H الهاملتونيان

Ψ الموجية الدالة

E طاقة النظام

الهميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهميلتونيان:

$$H = T_e + V_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \dots \dots \dots (2)$$

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2)$$

$$T_N = \sum_i \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2)$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]$$

$$V_{eN} = \sum_{i,\alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - R_\alpha|} \right]$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات

المعاملات α و β خاصة بالأنوية

m و M كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية

$$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$$

في حالة السكون معادلة شرود ينغر تكون مستقلة عن الزمن.

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \dots \dots \dots (3)$$

بحيث تمثل Ψ دالة الموجة وتتعلق بكل احداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية)، E تمثل القيم الذاتية الموافقة و معادلة شرود ينغر لـ N ذرة تحتوي $3(Z+1)N$ متغير ، مثلا عند $Z=14$ في 1cm^3 يصبح لدينا $2 \cdot 10^{24}$ مجهول تقريبا، أي أن معادلة شرود ينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل ، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها.

2. II تقريب بورن اوپنهايمر (Born et Oppenheimer):

سمية هذا التقريب على اسميهما حيث فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، حيث أخذنا بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية، واعتبرا ان كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [19] ، معناه اهمالا الطاقة الحركية للنواة بحيث اعتبرها ساكنة أمام الإلكترونات واخذ أحد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي ان:

$$T_{NN} = 0, \quad V_{NN} = \text{cte}$$

يصبح هميلتونيان الكلي للجملة مؤلف من هملتونيان الكتروني و نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \dots \dots \dots (4)$$

بحيث :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \dots \dots \dots (5)$$

ويسمى H_e هميلتونيان الالكترونات.

اذن معادلة شرود ينغر للإلكترونات هي:

$$H_e \Psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \Psi_e(r, R) \dots \dots \dots (6)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هرتري- فوك.

3. II تقريب هرتري – فوك:

يعتمد تقريب هارترى [20] ، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من العدد كبير من الإلكترونات الى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب الهيلتونيان للجملية بـ:

$$H = \sum_i H_i$$

مع أن:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots \dots \dots (7)$$

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{4\pi |\vec{r}_i - R_k^0|}$$

R_k^0 يمثل موضع الأنوية

$$V_i(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_k \frac{e^2 Z_k}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

وتكتب المعادلة (7) بـ :

$$H_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \dots \dots \dots (8)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملية كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \dots \dots \dots (9)$$

وتكتب الكلية للجملية كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \dots \dots \dots (10)$$

اذن تصبح معادلة شرود ينغر للإلكترونات كالتالي :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \dots \dots \dots (11)$$

حسب فوك [21] ، قاما بتعديل تقريب هار تري وذلك بإدخال مبدأ السببين لنظام الإلكترونات بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون موضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ مثلا :
 أول امكانية هي:

$$\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \dots \dots \dots (12)$$

ثاني امكانية هي:

$$\Psi_1(r_1)\Psi_3(r_2)\Psi_2(r_3) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \dots \dots \dots (13)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على $N!$ لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى محدد سلاتر.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \dots & \dots & \Psi_1(r_1) \\ \Psi_1(r_1) & \dots & \dots & \dots & \Psi_1(r_1) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (14)$$

والمعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد

ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

4.π نظرية دالية الكثافة DFT:

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة، وذلك بحساب الطاقة الكلية للنظام E ، فيما نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون ودالة الموجة لتحديد الطاقة E عنصر الكثافة الالكترونية $\rho(r)$ ، والتي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z) .
 أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E=E \rho(r) \dots \dots \dots (15)$$

II. 1.4 نظرية توماس-فارمي :

في عام 1927 صاغ توماس فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس حسب المرجعين [22-23] ، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين ، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوين المقسمة. و تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \dots\dots(16)$$

تعطى كثافة غاز متجانس بـ:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} E_f^{3/2} \dots\dots(17)$$

E_f طاقة فارمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \dots\dots(18)$$

من المعادلتين (17) و(18) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \text{ و } E_f = \frac{\rho^{2/3}}{2m_e/h^2} (3\pi^2)^{2/3} \dots\dots(19)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{5/3} dr \dots\dots(20)$$

نظرية توماس-فارمي هي تقريبا موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، اذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فارمي تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r)}{|r-r|} drdr \dots\dots(21)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

أولاً- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD}=E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \dots\dots(22)$$

ثانياً - فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز :

$$E_c[\rho]=-\frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079+\rho^{1/3}} \dots\dots(23)$$

نعود لذكر أن تقريب توماس-فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

II . 2.4 نظرية هوهنبارغ- كوهن:

أخذ هوهنبارغ- كوهن [24] ، الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي:

$$E=E[\rho] \dots\dots(24)$$

حيث قام ببرهان أن كثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط لا، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي :

$$E(\rho_0)=\text{Min}E(\rho) \dots\dots(24)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho)=\langle \psi | H | \psi \rangle \dots\dots(25)$$

و

$$F_{H.k}(\rho)=\langle \psi | T + U | \psi \rangle \dots\dots(26)$$

T و U يمثلان كمون تفاعل الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H.k}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \dots (27)$$

$$= F_{H.k}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr$$

حيث $G(\rho)$ تمثل طاقة الإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقي وطاقة تفاعل هرتري، كما أثبت هونبارغ- كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى $F_{H.k}$.

II. 3.4 معادلة كوهن- شام:

في 1965 كتب كوهن- شام [25] كثافة الإلكترونات كمجموعة كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغاير للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحن بـ:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \dots (28)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.k}(\rho)$ طاقة هرتري - فوك تعطى بـ:

$$E_e = T + V \dots (29)$$

$$E_{H.k} = T_0 + (V_H + V_X) \dots (30)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_X كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_C = V - V_H$

وتعطى الدالية $F_{H.k}$ هي:

$$F_{H.k} = T + V + T_0 - T_0 \dots (31)$$

$$= T_0 + V_H + (V_X + V_C)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل-ارتباط

دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(r) \dots \dots (32)$$

و تعطى معادلة كوهن-شام كما يلي:

$$[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)]\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \dots \dots (33)$$

II. 4.4 حل معادلة كوهن-شام:

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون مدارات كوهن-شام [26] ، الطريقة الموجبة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجبة الأساسية هي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \dots \dots (34)$$

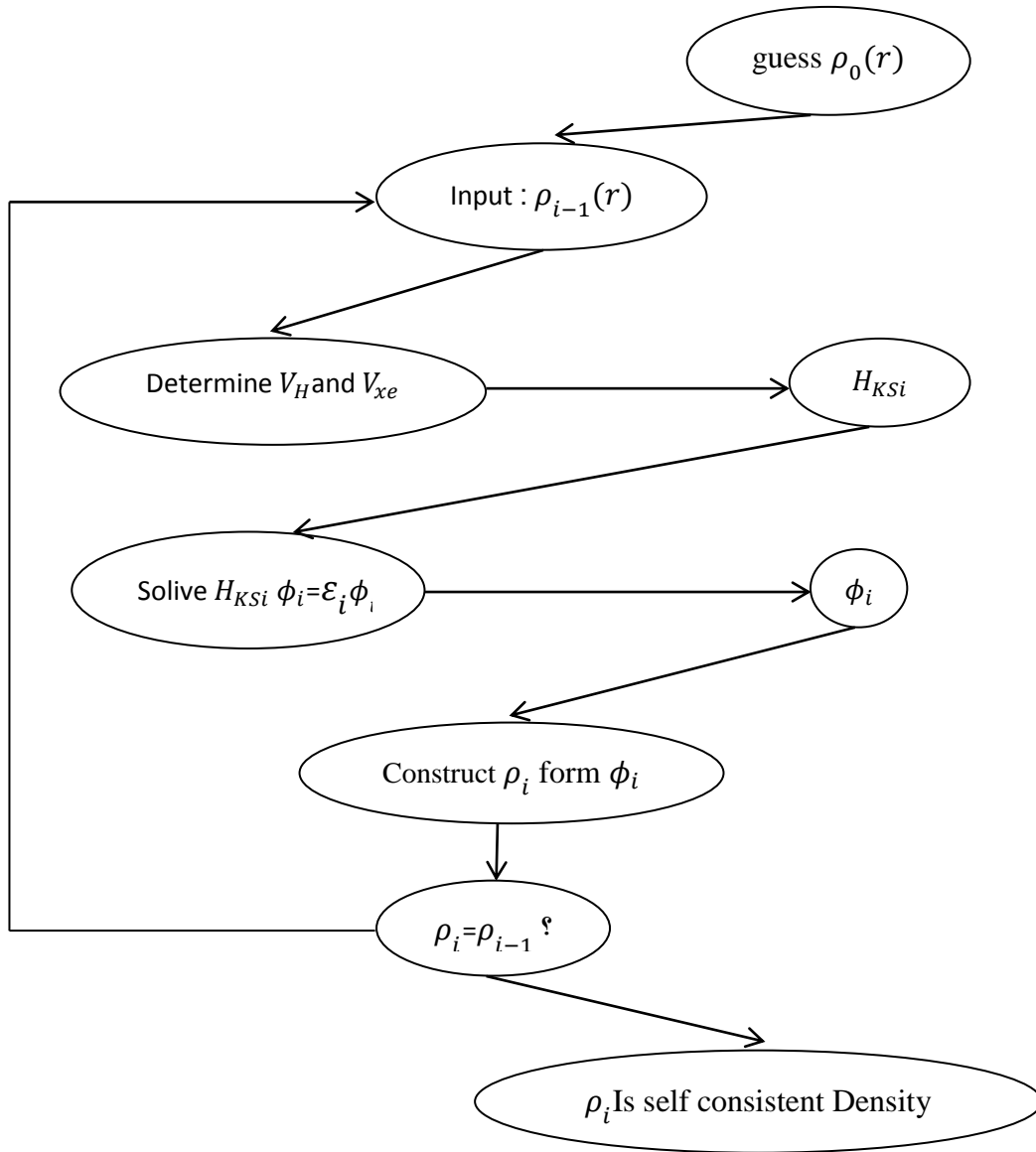
بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجبة.

عملياً لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية:

$$(H - \epsilon_i O)C_i = 0 \dots \dots (35)$$

H هميلتونيان كوهن-شام.

O مصفوفة التغطية .



الشكل (1.11) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

II. 5.4 تقريب كثافة الموضع LDA :

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعياً متجانس [27]، بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \dots\dots(37)$$

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل-ارتباط بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \dots\dots(38)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-ارتباط تقسم إلى قسمين

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \dots\dots(39)$$

طاقة التبادل هي: $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1}$

طاقة ارتباط هي: $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$.

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \dots\dots(40)$$

II. 6.4 تقريب التدرج المعمم GGA:

تصححات LDA المستخدم حالياً أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla \rho(r)$ [28 – 29] ، أي أن النتيجة المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع L(S)DA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم L(S)DA. إذن: طاقة تبادل-ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \dots\dots (41)$$

$\nabla \rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية.

5. II برنامج الـ Vasp

مقدمة

حزمة Vienna Ab initio Simulation Package أو VASP هي حزمة لأداء الديناميات الجزيئية لميكانيكا الكم (MD) باستخدام إمكانات زائفة وقسم موجة سلس. يعتمد النهج المطبق في VASP على تقريب كثافة درجة الحرارة المحلية مع درجة حرارة محدودة (مع الطاقة المجانية كقيمة متغيرة) وتقييم دقيق للحالة الأرضية الإلكترونية اللحظية في كل مرحلة MD باستخدام مخططات المصفوفة الفعالة ونظام خط Pulay تتجنب هذه التقنيات جميع المشكلات في طريقة Car-Parrinello الأصلية، والتي تعتمد على التكامل المتزامن للإلكترونات والمعادلات الأيونية للحركة. تم وصف التفاعل بين الأيونات والإلكترونات باستخدام أشباه إمكانات فاندربيلت فائقة النعومة (US-PP) أو طريقة موجة الإسقاط المتقدمة (PAW). تسمح كلتا الطريقتين بتخفيض كبير في عدد الموجات لكل ذرة للمعادن الانتقالية والعناصر من الدرجة الأولى. [30]

II. 1.5 استعمال برنامج الـ vasp :

- حسابات إحصائية
- حساب الطاقة
- تحسينات هيكلية للبنية المادة
- يستعمل أيضا لدراسة الخواص الإلكترونية والمغناطيسية والضوئية والمرنة
- حساب الخواص الطيفية
- حسابات الديناميكية الجزيئية

II. 2.5 خصائص برنامج الـ VASP :

- حل معادلة شرودنجر باستخدام نظرية دالية الكثافة.
- يستخدم قاعدة الأمواج المستوية المعززة.
- يستخدم الكمون الزائف.
- استخدام شروط الحدود الدورية (ثلاثي الأبعاد فقط).

II. 3.5 ملفات الإدخال والإخراج في برنامج الـ vasp:

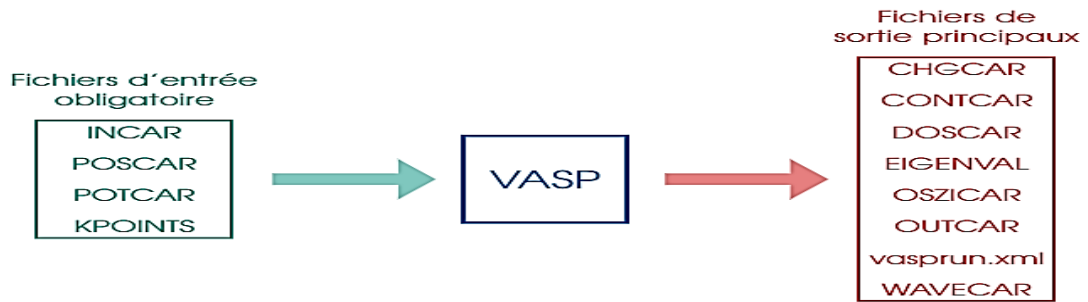
في برنامجنا هذا يشمل عدة ملفات اساسية هي:

INCAR : هذا ملف يتم في ادخال نوع الحساب ومعلومات الحساب

POSCAR : هذا الملف يتم فيه ادخال المواضع الأولية للذرات وأماكنها

KPOINTS يتم فيه ادخال نقاط الشبكة K

POTCAR : تم استخدام الإمكانيات (امواج) الزائفة. [31]



الشكل (2.II) : توضح مداخل ومخارج في برنامج الـ VASP

II. 4.5 ملف INCAR :

فيما يلي ثلاثة أمثلة نموذجية لملفات INCAR توضح صورة (2) ذلك:

Documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/INCAR_file.html

<pre> Ionic relaxation Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 200 ISIF = 2 IBRION = 2 EDIFFG = -0.01 smearing ISMEAR = 0 SIGMA = 0.05 </pre> <p>INCAR</p>	<pre> Single Point Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 0 smearing ISMEAR = -5 </pre> <p>INCAR</p>	<pre> DOS calculation Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 ICHARG = 11 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 0 DOS parameters EMIN = -40. EMAX = 10 NEDOS = 600 smearing ISMEAR = -5 </pre> <p>INCAR</p>
---	--	--

- choix de la fonctionnelle de la densité ■
- base d'ondes planes : *cutoff* ■
- Précision du calcul ■

ensemble des mots clefs
<http://cms.mpi.univie.ac.at/wiki/index.php/Category:INCAR>

الشكل (3.II) : توضح ثلاث امثلة موجودة في ملف INCAR

5.5. II ملف POSCAR (الهيكلة الأولية) :

في ما يلي نموذج للنافذة POSCAR الصورة التالية نوضح ذلك .

documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POSCAR_file.html

POSCAR			
Li2O CFC			titre
1.0			scaling factor
4.619	0.0	0.0	} vecteurs de la maille dans un repere cartésien
0.0	4.619	0.0	
0.0	0.0	4.619	
Li O			types d'atomes
4 8			nombre d'atomes de chaque type
Direct			Systeme de coordonnees
0.0	0.0	0.0	} 4 atomes de lithium
0.5	0.5	0.0	
0.0	0.5	0.5	
0.5	0.0	0.5	
0.25	0.25	0.25	} 8 atomes d'oxygène
0.25	0.75	0.25	
0.75	0.25	0.25	
0.75	0.75	0.25	
0.25	0.25	0.75	
0.25	0.75	0.75	
0.75	0.25	0.75	
0.75	0.75	0.75	

En sortie le fichier CONTCAR est écrit avec le même format.

الشكل (4.II) : صورة توضيحية لنافذة POSCAR

6.5. II ملف KPOINTS :

ادخال نقاط الشبكة K

يتم الحصول على إجمالي الطاقة عن طريق التكامل فوق منطقة Brillouin يجب أن تقوم شبكة النقاط k بتقسيم منطقة Brillouin بالفسيفساء حتى يكون التكامل دقيقاً ولكن يجب ألا يكون جيداً جداً للحد من وقت الحساب، الصورة التالية توضح نافذة KPOINTS:

documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/KPOINTS_file.html

KPOINTS	
grille 6x6x6	titre
0	0 = grille automatique
Gamma	centre sur le point gamma
6 6 6	nombre de points par direction
0 0 0	decalage vs origine

الشكل (5.II) : توضح نافذة KPOINTS

7.5. II : ملف POTCAR

بشكل افتراضي، يتم استخدام الحد الأقصى الموصى به من النطاق (ENMAX) المقدم من POTCAR .

The image shows a POTCAR file with several parameters and their corresponding French descriptions:

- PAW_PBE O 08Apr2002**: pseudo potentiel PAW de l'oxygène
- 6.0000000000000000**: (value associated with PAW_PBE)
- parameters from PSCTR arc:**
- VRHFIN = O: s2p4**: (value associated with VRHFIN)
- LEXCII = PE**: (value associated with LEXCII)
- EATOM = 432.3788 eV, 31.7789 Ry**: Nombre d'électrons de valence
- TITEL = PAW_PBE O 08Apr2002**: (value associated with TITEL)
- LULTRA = F use ultrasoft PP ?**: configuration électronique de valence
- IUNSCR = 0 unscr: d-lin 1-nolin 2-no**: (value associated with IUNSCR)
- RPACOR = .000 partial core radius**: (value associated with RPACOR)
- POMASS = 16.000; ZVAL = 6.000 mass and valence**: (value associated with POMASS)
- RCORE = 1.520 outmost cutoff radius**: (value associated with RCORE)
- RWIGS = 1.550; RWIGS = .820 wigner-seitz**: fonctionnelle utilisée pour construire le pseudopotential
- ENMAX = 400.000; ENMIN = 300.000 eV**: (value associated with ENMAX)
- ICORE = 2 local potential**: (value associated with ICORE)
- LCOR = T correct aug charges**: (value associated with LCOR)
- LPAW = 1 paw PP**: (value associated with LPAW)
- EAUG = 605.392**: cutoff minimal conseillé pour cet atome
- DEXC = .000**: (value associated with DEXC)
- RMAX = 2.264 core radius for proj-oper**: (value associated with RMAX)
- RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere**: (value associated with RAUG)
- RDEP = 1.550 radius for radial grids**: (value associated with RDEP)
- QCUT = -5.520; QGAM = 11.041 optimization parameters**: (value associated with QCUT)

الشكل (6.II) : توضح المعلومات الموجودة في نافذة POTCAR

8.5. II الطبيعة وقابلية التنفيذ في برنامج الـ VASP Environment et exécutable

يتم تحميل الوحدات مرة واحدة فقط عند بدء التشغيل. يتيح لك أمر قائمة الوحدات معرفة الوحدات التي تم تحميلها حالياً ، الصورة التالية توضح تنفيذ العملية [31]

The image shows three terminal windows with the following commands:

- Pseudopotential PAW PBE de VASP**:


```
# gvallver@pyrene ~/pyrene/gvallver/Li
> module load pseudoVASP/04.05.2012/paw/PBE

# gvallver@pyrene ~/pyrene/gvallver/Li
> cp $PAWROOT/Li/POTCAR .
```
- VASP séquentiel sur pyrene**:


```
# gvallver@pyrene ~/pyrene/gvallver/Li
> module load vasp/5.3.2-seq

# gvallver@pyrene ~/pyrene/gvallver/Li
> vasp
```
- VASP parallèle sur pyrene**:


```
# gvallver@pyrene ~/pyrene/gvallver/Li
> module load vasp/5.3.2

# gvallver@pyrene ~/pyrene/gvallver/Li
> $MPI_RUN -np 2 vasp
```

الشكل (7.II) : توضح عملية التنفيذ في برنامج الـ VASP

بعد دراستنا لنظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج VASP واهميتها الكبيرة ونجاحهما في دراسة خواص الفيزيائية والكيميائية لبعض المواد ارتأينا الى تطبيق ما درس في هذا الفصل على مركب Mn_2RuGa لدراسة خواصه الالكترونية والمغناطسية وهذا ما سنراه في الفصل الثالث.

قائمة المراجع:

- [18] S. Kurth, ... E.K.U. Gross, in Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2005
- [19] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [20] D.R. Hartree, Proc. Combridge philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [21] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930) 795.
- [22] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [23] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [24] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136 (1964) B864.
- [25] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [26] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep, introduction BelguimAugust 6, 2004.
- [27] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [28] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [29] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [30] Georg, Kresse (March 31, 2010), "VASP Group, Theoretical Physics Departments, Vienna". Retrieved February 21, 2011.
- [31] Prise en main du code VASP , Germain Vallverdu Université de Pau et des pays de l adour 27 Janvier 2014 .

الفصل الثالث

تحليل ومناقشة النتائج

مقدمة

اهتم كثير من الباحثين في السنوات الاخيرة بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركبات هسلر التي اكتشفت سنة 1898 م وهي ذات الصيغة الكيميائية X_2YZ ، حيث العنصرين X و Y ينتميان الى المعادن الانتقالية ، و Z هو عنصر لا مغناطيسي [32] ، لتمييزها عن الكثير من المركبات بخاصية السببين الالكتروني [33-34] ، والتي وجدت ايضا حقل المواد المصنفة من رتبة النانو وبعض الجزيئات مركبات هسلر استعملت في بناء الاجهزة الحساسة للحقل المغناطيسي مثل المقاومات المغناطيسية وبناء خلايا الذاكرة مثل المركبات Ni_2FeGa ، Mn_2RuGa كما أنها تتميز ايضا بخاصية الانفاق الكمومية .

كما وجدت هذه المركبات على انها فائقة الناقلية ان كان العنصر Y من العناصر الارضية النادرة [35]

عموما تتبلور مركبات هسلر في بنية مكعبة متماسكة ومستقرة L_2 [36-37] .

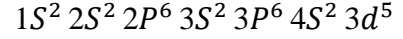
في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية والمغناطيسية لمركب Mn_2RuGa التي تم الحصول عليه من مركب Mn_3Ga من خلال استبدال ذرة Mn بذرة Ru ونتوقع ان تحتل ذرة Ru مكان ذرة Mn ونتوقع أنها تؤثر على الخصائص المغناطيسية والالكترونية لهذا المركب .

لدراسة الخصائص الالكترونية والمغناطيسية لمركب Mn_2RuGa استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW والمدمجة في برنامج VASP وتم اجراء هذه الحسابات في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT حيث أنه تم حساب كمون تبادل- ارتباط استخدمنا تقريبات : GGA

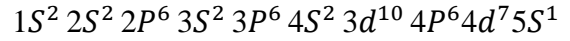
الذي يأخذ الكثافة الالكترونية كالتدرج ، واستخدمنا تقريب GGA لانه الأحسن لوصف المركبات التي تحتوي على معادن انتقالية أو العناصر الترابية النادرة.

III.1 التوزيع الالكتروني للعناصر الكيميائية المكونة للمركب Mn_2RuGa :

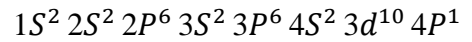
بالنسبة لعنصر Mn التوزيع الالكتروني هو :



بالنسبة لعنصر Ru التوزيع الالكتروني هو :



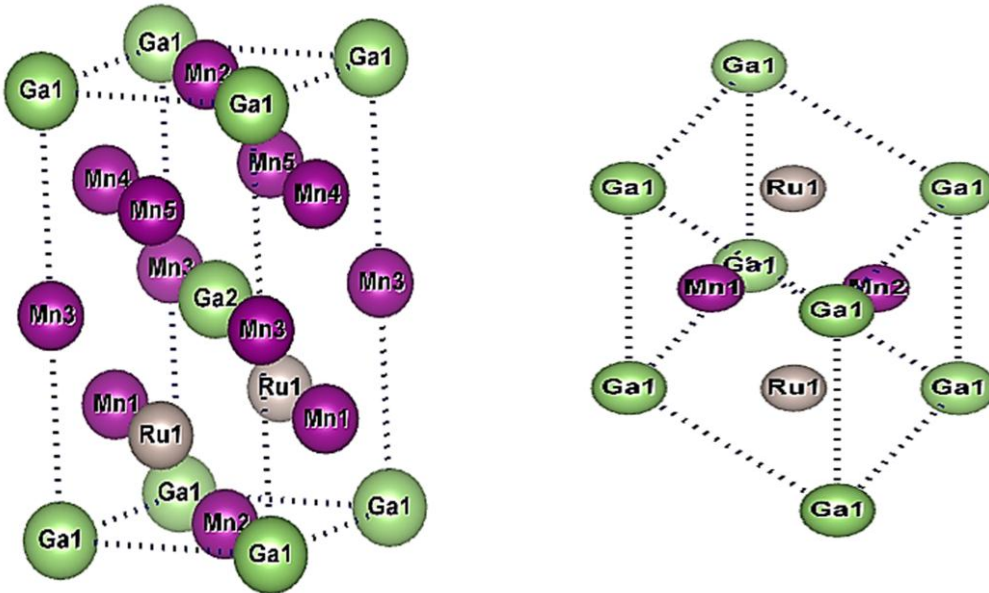
بالنسبة لعنصر Ga التوزيع الالكتروني هو :



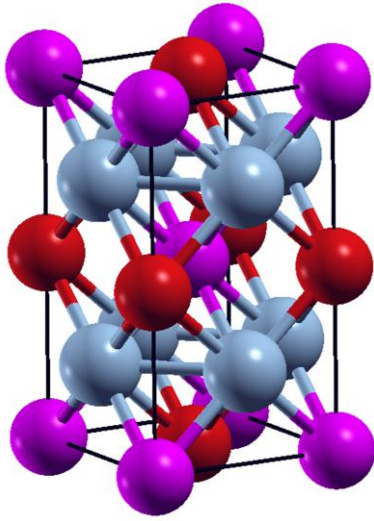
III.2 البنية البلورية للمركب Mn_2RuGa

يمتلك مركب Mn_2RuGa بنية من نوع tetragonal يوضح الشكلين التاليين بنيته البلورية تم الحصول عليهما

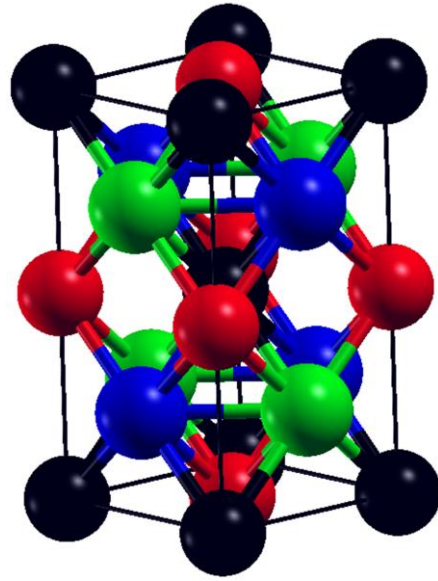
باستعمال برنامج VISTA



الشكل (III.1) : البنية البلورية للمركب Mn_2RuGa



الصورة 01



الصورة 02

عنصر 01 ■
 العنصر 02 ■
 العنصر 03 ■

عنصر 04 ■
 العنصر 05 ■
 العنصر 06 ■

الشكل (2.III) : بنية البلورية للمركب

3.III تحليل البنية البلورية للمركب

في حالة اذا كانت كل العناصر Mn فان المركب لا مغناطيسي NM
 في حالة كان العنصر 01 هو ذرة Ga والعنصر 02 هو ذرة Mn والعنصر 03 هو Ru فان المركب
 يكون AFM
 في حالة كان العنصر 04 هو ذرة Ru والعنصر 05 هو ذرة Ga والعنصر 06 هو Mn فان المركب
 يكون FERM

الجدول التالي يمثل نتائج تغيرات طاقة الحالة الاساسية تم الحصول عليها عند تغيير مواقع الذرات :

الجدول (1.III) : تغيرات طاقة الحالة الاساسية عند تغيير مواضع الذرات

الخاصية المغناطيسية	طاقة الحالة الأساسية بـ E(eV)
NM	0.000
AFM	-0.0668
MIX FM	-0.1520
MIX AFM	-0.686

حسب النتائج المدونة في الجدول فان البنية البلورية لمركب Mn_2RuGa هي موجودة في الصورة 02 .

4.III الخصائص الهيكلية والمغناطيسية لمركب Mn_2RuGa

الخصائص الالكترونية

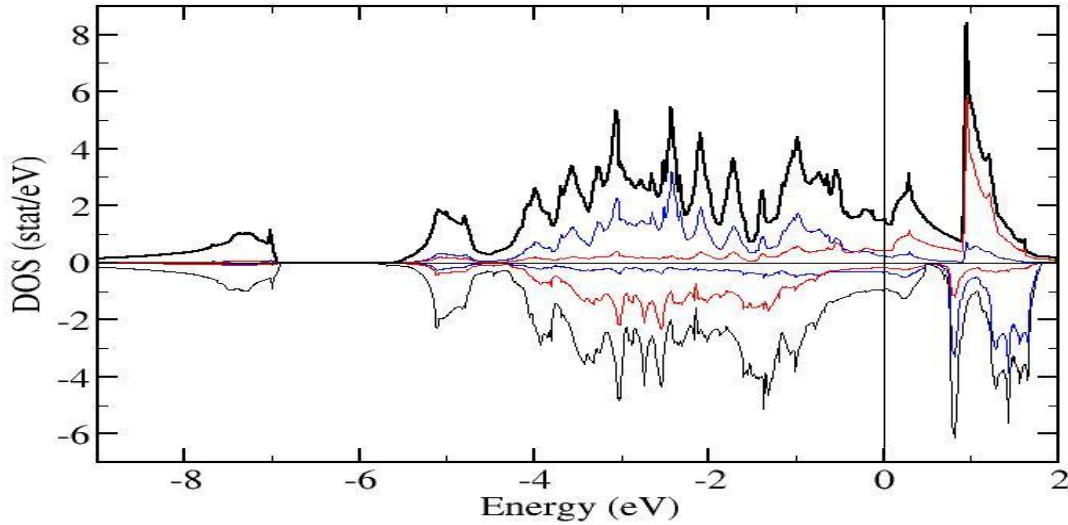
في هذا الجزء سنقوم بعرض ومناقشة عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Mn_2RuGa ، مع تحديد الطبيعة الالكترونية لهذا المركب ولدراسة الطبيعة الالكترونية لهذه المركب سنقوم بتحديد مساهمة كل من المدارات الالكترونية لذرات المشكلة لهذا المركب في المجال الطاقى المحصور بين -6.0 الى 2ev .

عصابات الطاقة :

وجدنا ان المركب Mn_2RuGa هو مركب معدني (ناقل) سواء بالنسبة لسببين أعلى وأسفل أي التحام كل من عصبتي النقل والتكافؤ .

كثافة الحالات الكلية و الجزئية:

كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركب Mn_2RuGa (Tetrahedron) بطريقة حيث استخدمنا لحسابها عدد من النقاط الخاصة ، يبين الشكل كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Mn_2RuGa وذلك في التقريب التدرج المعمم GGA .



الشكل (3.III) : كثافة الحالات الكلية لمركب Mn₂RuGa وذلك في التقريب التدرج المعمم GGA

نلاحظ من الشكل مساهمة المستويات الذرية 3d و 4d و S في حالة السبين الاعلى والاسفل في البناء الالكتروني لمركب Mn₂RuGa ،

كما نلاحظ من الشكل عدم وجود تكافؤ بالنسبة الكترونيات سبين اعلى والاسفل على مستوى فارمي وهذا يدل على ان مركب من فئة النواقل

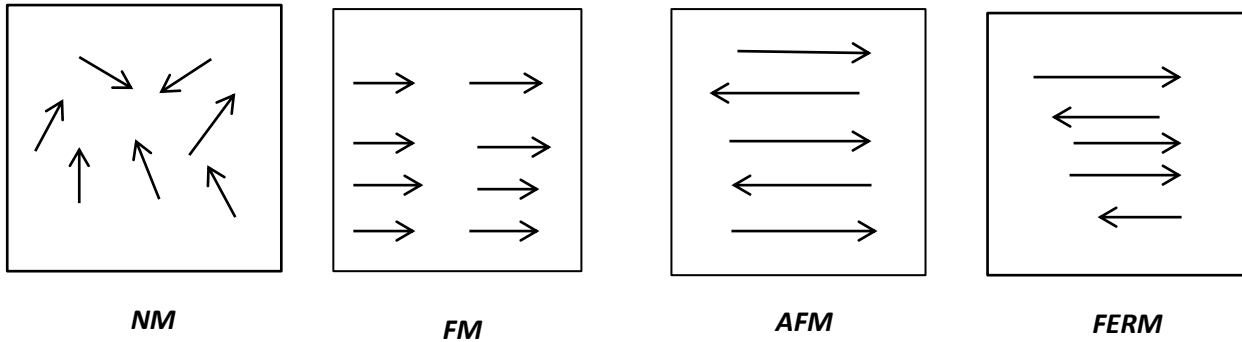
5.III الخصائص المغناطيسية :

1.5.III السبين الالكتروني :

في السنوات الأخيرة ظهر في مجال التكنولوجيا مصطلح السبين الالكتروني، الذي لا يدرس شحنة الإلكترون فقط ولكن يهتم بمجال المعلومات الناتجة عن سبين الإلكترونات بحيث يكشف علاقة التفاعل بين الكترونيات الناقل و الخصائص المغناطيسية للمواد على مستوى الميكروالالكتروني، أي يضم درجة حرية السبين للقاعدة التقليدية لالكترونيات أنصاف النواقل، و يظهر ذلك في الدمج بين المجال الالكتروني، الضوئي و المغناطيسي (أي السبين متعدد الدوال)، وأمثلة على جهاز التجاوب النفقي ، spin-LED مصدر ضوء الديود، spin-FET ذلك حقيقة حقل الترانسيستور أجهزة ، Decoders جهاز حل الشفرة ، encoders جهاز تحويل الرسالة الى رموز، spin RTD وسائل الاتصال عموماً، وفي أجهزة حفظ المعلومات.

واحد من العوائق التقنية للأجهزة السابقة هو التصنيع الجسيمي للنواقل وانصافها بقاعة السبين الالكتروني ، البحث في المواد المغناطسية يعتبر من بين اعظم التحديات للاختلاف الموجود في البنية البلورية ، فكثر من نواقل وأنصاف النواقل صنعت بطريقة التطعيم ، ومن عوائق بعد التصنيع هو درجة الحرارة لامكانية العبور من حالة المادة المغناطسية الى حالة المادة اللامغناطسية والمعروف بدرجة حرارة كوري .

ان الكثير من المركبات الموجودة في الطبيعة تتميز بالخاصية اللامغناطسية وعند تطبيق حق مغناطيسي خارجي تكتسب البعض منها خاصية التمغنط ، على المستوى الالكتروني تصطف الالكترونات باتجاه الحقل المغناطيسي الخارجي فترتب على ثلاث طرق والموضحة في الشكل 04



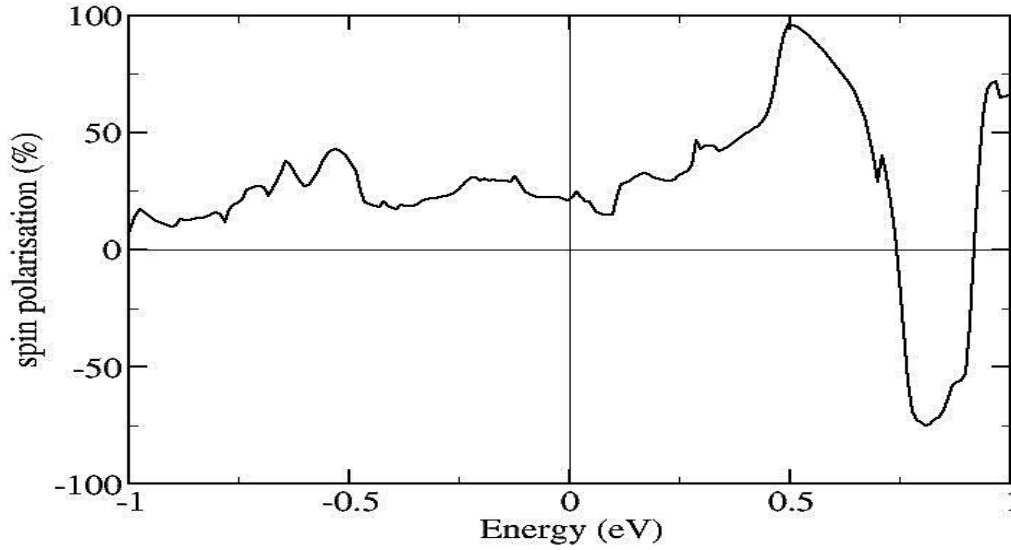
الشكل (4.III) : يوضع اتجاه سبين الالكتروني في الخواص

2.5.III العزم المغناطيسي :

ان جهة استقطاب الالكترونات P عند مستوي فرمي E_F للمواد تعرف بالعلاقة

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)}$$

اي يعرف $\rho \uparrow (E_F)$ و $\rho \downarrow (E_F)$ بدلالة كثافة حالات السبين المشغولة على مستوي فارمي E_F السهمين \uparrow و \downarrow اشارة سبين أعلى وسبين الأسفل على التوالي وقيم P تؤول الى الصفر في حالة المواد اللامغناطسية والمواد ضد المغناطسية وتؤول للصفر عند العبور من الحالة المغناطسية الى الحالة اللامغناطسية باستخدام درجة حرارة كوري T_C الالكترونات المستقطبة كلها عند مستوي فارمي E_F اذا كانت الحالتين $\rho \uparrow (E_F)$ و $\rho \downarrow (E_F)$ معدومة الشكل 03 يوضح تغيرات نسبة حالة كثافة السبين المشغولة على مستوي فارمي بدلالة الطاقة



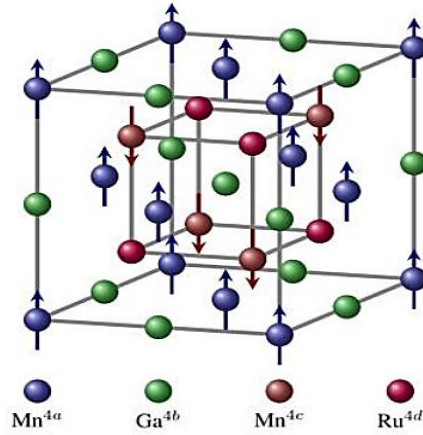
الشكل (5.III) : تغيرات نسبة حالة كثافة السبين المشغولة على مستوى فارمي بدلالة الطاقة

نلاحظ من البيان ان كثافة سبين الالكتروني عند مستوي فارمي $\rho \uparrow(E_F)$ أكبر من كثافة سبين الالكتروني $\rho \downarrow(E_F)$ دلالة على ان خاصية الاستقطاب في المركب موجودة . كما أنه في عملنا هذا تم دراسة الحالة المغناطسية حيث تم حساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي والخاص بمركب Mn₂RuGa في حالة الدالة الموجية وباستخدام تقريب GGA والمبينة في الجدول التالي :

يوضح الجدول التالي العزم المغناطيسي للذرات المكونة للمركب Mn₂RuGa

الجدول (2.III) : العزم المغناطيسي للذرات ، لعزم الكلي والجزئي المكونة للمركب Mn₂RuGa

العزم المغناطيسي μ_B تقريب (GGA)	العنصر
0.02	ذرة Ga
3.12	ذرة Mn1
-3.04	ذرة Mn2
-0.21	ذرة Ru
-0.1164	المركب (العزم الكلي) Mn ₂ RuGa



الشكل (6.III) : الخصائص الهيكلية والمغناطيسية لـ Mn₂RuGa

بالنسبة للمركب Mn₂RuGa في تقريب GGA كانت قيمة العزم المغناطيسي الكلي تساوي $\mu_B = -0.1164$ وهي قيمة صغيرة جدا ، في المركب Mn₂RuGa اساس العزم المغناطيسي هو ذرات Mn وهي الأكبر المساهمة في العزم المغناطيسي الكلي لذلك تؤخذ ذرات Ru و Ga على انها غير مغناطيسية اذن هذا المركب هو مركب فيريمغناطيس ومستقطب .

قائمة المراجع :

[32] P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck 1988 Magnetic Alloy and Compounds of d- Elements with Main Group Elements (Landolt-Börnstein New Series Group III, vol 19c) , ed H P J Wijn (Berlin: Springer) p 75 (1988).K. R. A. Ziebeck and K-U. Neuman

Magnetic Properties of Metals (Landolt-Börnstein New Series Group III,vol 32) ed H P , J Wijn (Berlin: Springer) p 64 (2001).

[33] S. A. Wolf, D.D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L.

Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger. Science 294 (2001)1488.

[34] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, Nature. 392, (1998) 794.

[35] M. Ishikawa, J. L. Jorda, A. Junod, Superconductivity in d- and f-band metals 1982, W. W. Buckel and W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1982.

[36] R. M. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A.P. Murani, J. Less-Common Met. 97 (1984) 151.

[37] Z. M. Pu Wang, J. Stadnik, Phys.: Condens Matter 19 (2007) 346235.

خاتمة عامة:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية لمركب Mn_2RuGa معتمدين برنامج VASP وتم اجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT حيث أنه تم حساب كمون تبادل- ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA الذي يأخذ الكثافة الالكترونية كالتدرج، واستخدمنا تقريب GGA لأنه الأحسن لوصف المركبات التي تحتوي على معادن انتقالية أو العناصر الترابية النادرة.

بالنسبة الخواص المغناطيسية لمركب Mn_2RuGa هو مركب مغناطيسي (فيريمغناطيسية) يمتلك عزم مغناطيسي ضعيف $\mu_B = -0.1164$ ويمتلك خاصية استقطاب وهذا انطلاقا من النتائج المحصل عليها، اما بالنسبة للخصائص الالكترونية فوجدنا ان مركب Mn_2RuGa من فئة معادن النواقل في حالة السبين الأعلى والأسفل.

لقد أجرينا حسابات المبادئ الأولى لشرح السلوك المغناطيسي الشاذ الذي قدمه مركبات Mn_2RuGa مؤخرًا تشير دراستنا إلى أن السلوك المغناطيسي الملحوظ يرتفع من الاضطراب بسبب توزيع الذرات خاصة Mn atoms في المواقع المختلفة التي تنحرف عن الهياكل الشبكية المثالية C1b و XA لمركبات Heusler المثالية علاوة على ذلك ، مركبات Mn_2RuGa ليست نصف معدنية كما هو مفترض في مركبات Heusler ، توفر نتائجنا شرحًا قويًا للنتائج المقدمة في الكمبيوتر ويمكن أن يؤدي في النهاية إلى مزيد من الدراسات التجريبية التي تركز على دور الاضطراب في الخصائص المغناطيسية لمركبات Heusler وتأثيرها على نصف معدنية . من غير المحتمل أن تكون MRG فريدة من نوعها. يمكن العثور على أغشية هوسلر الزائفة الأخرى مع عدد الإلكترون الذي يضع طاقة Fermi في فجوة تدور، لا يمكن مواجهة التحدي المتمثل في تحديد المواد المرشحة الجديدة وتوصيفها تجريبيًا إلا بمساعدة الحسابات عالية الإنتاجية، جنبًا إلى جنب مع حلقة تغذية مرتدة تجريبية قوية، هناك الكثير من العمل الذي يتعين القيام به لتحقيق هذه الإمكانيات واستغلال فوائد هذه الفئة الجديدة من المواد للإلكترونيات الدورانية.

ملخص

ان العمل المعروف في المذكرة الهدف منه دراسة الخواص الالكترونية والمغناطيسية للمركب Mn_2RuGa وذلك من اجل استعماله في عدة مجالات وخاصة الصناعات التكنولوجية لما يحتويه من خواص فيزيائية فأغشية Mn_2RuGa ستساعدنا في زيادة سعة ذاكرة جهاز كمبيوتر ROM من خلال خاصية استقطاب الالكتروني الموجودة فيه و عدة صناعات اخرى.

ان شرائح Mn_2RuGa تعتبر من المواد المرشحة الجديدة وتوصيفها تجريبياً يؤدي الى مساعدتنا في الحسابات عالية الإنتاجية، جنباً إلى جنب مع حلقة تغذية مرتدة تجريبية قوية هناك الكثير من العمل الذي يتعين القيام به لتحقيق هذه الإمكانيات واستغلال فوائد هذه الفئة الجديدة من المواد للإلكترونيات الدورانية.

Abstract

The work presented in the memorandum aims to study the electronic and magnetic properties of the compound Mn_2RuGa from its use in several fields, especially the technology industries because of its physical properties. In it and several other industries. The Mn_2RuGa chips are a novel candidate material and their empirical characterization leads to our aid in high-throughput calculations, and together with a robust experimental feedback loop there is much work to be done to realize this potential and exploit the benefits of this new class of materials for electronics. Rotational.

Résumé

Le travail présenté dans le mémorandum vise à étudier les propriétés électroniques et magnétiques du composé Mn_2RuGa à partir de son utilisation dans plusieurs domaines, notamment les industries technologiques en raison de ses propriétés physiques. Les membranes de Mn_2RuGa vont nous aider augmenter la capacité de mémoire d'une ROM d'ordinateur grâce à la fonction de polarisation électronique dans elle et dans plusieurs autres industries. Les puces Mn_2RuGa sont un nouveau matériau candidat et leur caractérisation empirique conduit à notre aide dans les calculs à haut débit, et avec une boucle de rétroaction expérimentale robuste, il y a beaucoup de travail à faire pour réaliser ce potentiel et exploiter les avantages de cette nouvelle classe de matériaux pour l'électronique.