

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: PH/MAT/25/2022

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): رفايسة أسماء

تحت عنوان

دراسة بعض المركبات المغناطيسية السبينية الأوكسيدية

تمت المناقشة يوم 28 / 06 / 2022 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. الربيع عماري
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. جمال علالي
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. صابر سعد السعود

السنة الجامعية : 2021 / 2022

تشكرات

أحمد الله عز وجل الذي وفقني في إتمام هذا العمل والذي ألهمني الصحة والعافية والعزيمة

فالحمد لله حمدا كثيرا

أتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى الأستاذ الفاضل جمال علالي الذي منحني الكثير من وقته وعلى ما قدمه

لي من نصائح وتوجيهات ومعلومات قيمة وعلى إخلاصه وحبه للعمل وصبره طيلة إنجاز هذه المذكرة،

أدعو الله عز وجل أن يحفظه بحفظه وأن يجازيه خير الجزاء.

كما أتقدم بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة والى كل من ساهم في إتمام هذا العمل.

إهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين نبينا محمد وعلى آله وصحبه
أجمعين

أهدي ثمرة جهدي إلى:

جوهره حياتي والذي حارب مشقة الحياة من أجل وصولي إلى أعلى المراتب... إلى من حصد الأشواك لكي
يمهد لي طريق العلم أبي الغالي رحمه الله، كم تمنيت أن تكون معي في هذا اليوم لكي أرى صورة الفرحه
والإفتخار في عينيك لكن للأسف الأيام سرقتك مني، أدعو الله عز وجل أن يتغمذك برحمته الواسعة ويحشرك
مع الشهداء والصديقين.

إلى لؤلؤة وبسمة الحياة ورمز العطاء ومنبع الحب والحنان، إلى من حملتني تسعا أشهر وسهرت الليالي...
إلى ينبوع الصبر والتفائل والأمل... إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي أمي الحبيبة
حفظها الله وأطال في عمرها

.... إلى سندي في الحياة إخوتي سفيان، عادل، أسامة، أكرم، إلى أختي الوحيدة يمينة إلى سر البهجة
والفرحة سيرين وعبودة

.... إلى جميع صديقاتي من الابتدائية إلى الجامعة إلى من علمني ولو حرف.

الفهرس

	تشكرات
	إهداء
01	مقدمة
09	الفصل الأول نظرية دالية الكثافة
10	1.1. مقدمة
11	2.1. المستوى الأول: تقريب بورن-ابنهايمر
11	3.1. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة
12	1.3.1. نظريتي هوهنبارغ وكوهن
13	2.3.1. معادلات كوهن شام
15	4.1. المستوى الثالث: حلول معادلات كوهن-شام
15	5.1. دالية تبادل-ارتباط
15	1.5. I. تقريب كثافة الموضع
15	2.5. I. تقريب التدرج المعمم
17	المراجع
18	الفصل الثاني طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل
19	1. II. مقدمة
19	2. II. طريقة الموجة المستوية المزادة
21	3. II. طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا
22	4. II. طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا مع المدارات الموضعية
22	5. II. طريقة الموجة المستوية المزادة مع المدارات الموضعية
23	6. II. برنامج WIEN2K
23	1.6. II. تحضير ملف البنية
23	2.6. II. برنامج الإعداد
24	3.6. II. دورة إعداد SCF calculation SCF

25	II .7. تفاصيل الحسابات
27	المراجع
28	الفصل الثالث النتائج والمناقشة
29	III .1. الخواص البنيوية
29	III .1.1. الخواص البنيوية للحالة الأساسية
33	III .2.1. دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثابت الشبكة البلورية والمعامل الأيوني
36	III .2. الخواص الالكترونية
36	III .1.2. شرائط الطاقة الالكترونية
41	III .2.2. كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية للمركب
45	III .3. الخواص المغناطيسية
45	III .1.3. السبين الالكتروني
46	III .2.3. العزم المغناطيسي
48	الخاتمة
49	المراجع

مقدمة

تهتم علوم فيزياء المواد وفيزياء المادة المكثفة بدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية في وقتنا الحاضر ومن أهمها الخصائص الحرارية والالكترونية والمغناطيسية، حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين والنظريين في هذا المجال. ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ارتباطاً وثيقاً ببنيتها الالكترونية، ولذلك فإن تحديد البنية الالكترونية للمواد الصلبة هي هدف رئيسي لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة. ويمكن الحصول نظرياً على البنية الالكترونية للمواد بحل معادلة شرودينغر حسب نظرية ميكانيكا الكم. لقد طور الكيميائيون والفيزيائيون النظريون العديد من الطرق والنماذج بحل معادلة شرودينغر الذرات والجزيئات والمواد والتي يمكن تصنيفها في صنفين. الصنف الأول ويشمل الطرق المسماة طرق شبه تجريبية وذلك لاحتواء هذه النماذج على بعض المعاملات التي لا يمكن تحديد قيمها إلا بالاستعانة ببعض المعطيات التجريبية. أما الصنف الثاني فيشمل الطرق المسماة طرق المبادئ الأولى والتي تمتاز بأنها أكثر دقة وعدم حاجتها للمعطيات التجريبية لحساب البنية الالكترونية للمادة ماعدا معرفة الطبيعة الكيميائية للعناصر المشكلة للمادة المدروسة. لقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتفسير وفهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل أنها استطاعت أن تحل محل التجربة في الكثير من الأحيان التي يصعب أو يستحيل فيها اجراء القياسات التجريبية.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة [1، 2] (Density Functional Theory (DFT)). تركز نظرية دالية الكثافة على نظرية هوهنبارغ و كوهن (Hohenberg and Kohn) [1]. وأساس هذه النظرية هو أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالية للكثافة الإلكترونية. ولقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. و من بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي و التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل

(Full potential Linearized Augmented plane Wave (FP-LAPW))

تتميز عائلة المواد السبينالية الأوكسيدية ذات الصيغة الكيميائية AB_2O_4 بالعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الملائمة لبعض التطبيقات التكنولوجية. تمتاز هذه المواد بإمتلاكها لنقطة انصهار عالية، انعكاسية عالية، استقرار كيميائي وحراري، صلادة عالية، فجوة نطاق أساسية واسعة، ناقلية كهربائية جيدة، وخصائص مغناطيسية ممتازة [3، 4]. ترشح هذه الخواص المذكورة أنفاً المواد السبينالية الأوكسيدية لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة [3] في مجال الجيوفيزياء والبيئة [5-9]، المواد المغناطيسية [10-15]، المحفزات والمحفزات الضوئية [16-19]، أنظمة المستشعرات الحيوية [21، 22]. عوامل التباين

بالرنين المغناطيسي (MRI) [23]، أنظمة مضادات الميكروبات [24]، علاج السرطان [25]، توصيل الأدوية [26]، مادة الأنود لبطاريات أيونات الليثيوم [27-30]، أجهزة الكهربية الإلكترونية [31] وأجهزة الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية [32] وما إلى ذلك. لقد تم دراسة المواد السبينية الأوكسيدية بشكل مكثف تجريبياً [33-37] ونظرياً [38-54] مع التركيز على الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الميكانيكية، الضوئية والديناميكية.

ومن بين عائلة المواد السبينية نجد فريت الأسبيل الذي يرشح في مجال التطبيقات المغناطيسية والإلكترونية، ولديه الكاتيونات التطبيقية الواسعة في أنظمة التوصيل والأدوية والتشخيصات الطبية [55]. ومن عائلة اسبينيل الفيريت، الفريت المغناطيسي وهو مادة شبه موصلة من النوع المغناطيسي الناعم [56] الذي يجد عدداً من التطبيقات في تكنولوجيا الاستشعار الحرارية، علاج التخثر حيث يتم تسخين الأورام عن طريق الكاتيونات التطبيقية من الحقول المغناطيسية بالتناوب [57]. تتم كتابة عبارة $MgFe_2O_4$ بصفة عامة على الشكل $(Fe^{3+})_A[Mg^{2+}+Fe^{3+}]_B O_4$. تكون الكاتيونات A و B للمواد السبينية الأوكسيدية ذات الصيغة AB_2O_4 إما ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ أو ثنائية التكافؤ ورباعية التكافؤ حيث يحاط الكاتيون A بأربعة أيونات أكسجين (O) مشكل رباعية السطوح AO_4 في حين يكون الكاتيون B محاطاً بستة أيونات أكسجين (O) مشكلة ثمانية السطوح BO_6 [58،59]. وفي السنوات الأخيرة قدمت عينات الأسبيل المطحونة بالنانو خصائص مغناطيسية وكهربائية مختلفة عن العينات السائبة في الحرارة والحجم الحبيبي [60،61] والاجهاد العالي [62]، حيث لوحظ وجود عزوم مغناطيسية [63،64] في فريت النانوي وتم إثبات أن درجة الحرارة ل Neel ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) من الفريت الأسبيل تزداد من 538K إلى 611K وذلك عند تقليل حجم الحبوب إلى 14 نانومتر باستخدام الطحن الكروي عالي الطاقة [65].

يتضح مما سبق أن هناك عدداً من الخواص الفيزيائية للمركب $MgFe_2O_4$ ، مثل الخواص الإلكترونية والضوئية والترموديناميكية والمغناطيسية لم تدرس باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (*Full potential Linearized Augmented plane Wave (FP-LAPW)*) رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية. لهذا فإن هدف مذكرتنا هذه هو دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية للمركب $MgFe_2O_4$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل. لقد تمت دراسة الخواص الفيزيائية لهذا المركب السبيني باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA [66] من أجل كمون تبادل-ارتباط.

تحتوي هذه المذكرة، إضافة على المقدمة العامة والخاتمة، على ثلاثة فصول:

✓ يقدم الفصل الأول مبادئ نظرية دالية الكثافة (DFT) و تقريباتها؛ تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA). و يبين الفصل الثاني مبادئ طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون

الكامل (FP-LAPW)، التي تركز على DFT و المدمجة في برنامج WIEN2k [67].

✓ يعرض الفصل الثالث النتائج الحسابية (المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في الفصل الثاني)، ومناقشتها مناقشة علمية، ومقارنتها مع الدراسات النظرية والتجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية، يحتوي هذا الفصل على خواص البنية البلورية والالكترونية والمغناطيسية للمركب $MgFe_2O_4$. وفي النهاية نختم بملخص عامة والتي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

المراجع

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [3] A. Bouhemadou, D. Allali, K. Boudiaf, B. Al Qarni, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, " Electronic, optical, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the spinel oxides $ZnRh_2O_4$ and $CdRh_2O_4$ " J. Alloys Compd. 774 (2019) 299-314
- [4] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran "Ab initio study of double oxides ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$) having spinel structure" J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3335-3341.
- [5] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C. N. R. Rao " An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$ " J. Mater. Res. 14 (1999) 2567
- [6] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno" Microstructure and Electrical Properties of $MgAl_2O_4$ Thin Films for Humidity Sensing" J. Am. Ceram. Soc. 6(1993) 743
- [7] N. J. Van der Laag "Environmental effects on the fracture of oxide ceramics" Doctoral Thesis Technical University, Eindhoven (2002).
- [8] T. Irifune, K Fujino, E. Ohtani "A new high-pressure form of $MgAl_2O_4$ " Nature 349(1991) 409.
- [9] R. J. Hill, J. R. Graig, G. V. Gibbs "Systematics of the Spinel Structure Type" Phys. Chem. Miner. 4(1979) 317.
- [10] M. Coisson, G. Barrera, F. Celegato, M. Luca, N. K. Shashank, S. Raghuvanshi, F. Vinai, P. Tiberto" Hysteresis losses and specific absorption rate measurements in magnetic nanoparticles for hyperthermia applications" BBA – Acta General Subjects (2016), 1861(2016)1545.
- [11] M. Satalkar, S. N. Kane, M. Kumaresavanji, P. Araujo " On the role of cationic distribution in determining magnetic properties of $Zn_{0.7-x}Ni_xMg_{0.2}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano ferrite. " Mater Res Bull 91(2017) 14.
- [12] S. N. Kane, M. Satalkar. " Correlation between magnetic properties and cationic distribution of $Zn_{0.85-x}Ni_xMg_{0.05}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano spinel ferrite: effect of Ni doping" J Mater Sci 52(2016) 3467.
- [13] M. A. Ahmed, H. E. Hassan, M. M. Eltabey, K. Latka and T. R. Tatarchuk. "Mössbauer spectroscopy of $Mg_xCu_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.2$ and 0.5) ferrites system irradiated by γ -rays " Physica B: Cond Matt 530 (2018) 195.

- [14] T. R. Tatarchuk, D. N. Paliychuk, M. Bououdina, B. Al-Najar, M. Pacia, W. Macyk, A. Shyichuk. "Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles " *J. Alloys. Compd.* 731 (2017) 1256.
- [15] T. Tatarchuk, M. Bououdina, W. Macyk, O. Shyichuk, N. Paliychuk, I. Yaremiy, B. Al-Najar, M. Pacia. "Structural, optical, and magnetic properties of Zn-doped CoFe_2O_4 nanoparticles " *Nanoscale. Res. Lett.* 12(2017) 141.
- [16] S. A. Kurta, I. M. Mykytyn, T. R. Tatarchuk "Structure and the catalysis mechanism of oxidative chlorination in nanostructural layers of a surface of alumina" *Nanoscale. Res. Lett.* 9(2014)357.
- [17] Y. Liu, J. Hsu, Y. Fu, T. Kuoan, "Preparation of Cu–Zn ferrite photocatalyst and it's application " *Int. J. Hydrog. Energy.* 41(2016)15696.
- [18] K. Karthik, S. Dhanuskodi, C. Gobinath, S. Prabukumar, S. Sivaramakrishnan. "Photocatalytic and antibacterial activities of hydrothermally prepared CdO nanoparticles" *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28(2017)11420.
- [19] Sato, J. Kobayashi, H. Ikarashi, K. Saito, N. Nishiyama, H.; Inoue, Y. "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO_2 -Dispersed Zn_2GeO_4 with d^{10} Configuration" *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 4369–4375.
- [20] D. H. K. Reddy, Y. S. Yun. " Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification" *Coord. Chem. Rev.* 315(2016) 90.
- [21] M.H. Yang, J. M. Jeong, K. G. Lee, D. H. Kim, S. J. Lee, B. G. Choi. "Hierarchical porous microspheres of the Co_3O_4 @graphene with enhanced electrocatalytic performance for electrochemical biosensors" *Biosens. Bioelectron.* 89(2017)612.
- [22] M. Zhao, S. Fan, J. Liang" Synthesis of mesoporous grooved ZnFe_2O_4 nanobelts as peroxidase mimetics for improved enzymatic biosensor" *Ceram. Int.* 41(2015)10400.
- [23] T. Ahmad, H. Bae, Y. Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee, D. Sohn. "Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging" *J. Magn. Magn. Mater.* 381(2015)151.
- [24] K. Kombaiyah, J. J. Vijaya, J. L. Kennedy, M. Bououdina, R. Jothi Ramalingam, H. A. Al-Lohedan. " Okra extract-assisted green synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties" *Mater Chem Phys* 204(2018)410.
- [25] Z. Abdel-Hamid, M. M. Rashad, S. M. Mahmoud, A. T. Kandil " Electrochemical hydroxyapatite cobalt ferrite nanocomposite coatings as well hyperthermia treatment of cancer" *Mater. Sci. Eng. C.* 76(2017)827.

- [26] G. Wang, D. Zhao, Y. Ma, Z. Zhang, H. Che, J. Mu, X. Zhang, Z. Zhang. "Synthesis and characterization of polymer-coated manganese ferrite nanoparticles as controlled drug delivery" *Appl. Surf. Sci.* 428(2018)258.
- [27] W. Wang, J.W. Qin, M.H. Cao "Structure Interlacing and Pore Engineering of Zn₂GeO₄ Nanofibers for Achieving High Capacity and Rate Capability as an Anode Material of Lithium Ion Batteries" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 1388–1397.
- [28] G.N. Suresh babu, D. Suriyakumar, N. Kalaiselvi "Synthesis of phase-pure Cd₂GeO₄/G nanorods for high capacity Na-ion battery anode" *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156894.
- [29] M. Li, Z. Zhang, X. Ge, Z. Wei, Y. Yao, H. Chen, C. Wang, F. Du, G. Chen "Enhanced electrochemical properties of carbon coated Zn₂GeO₄ micron-rods as anode materials for sodium-ion batteries" *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 203-210.
- [30] J. Han, J. Qin, L. Guo, K. Qin, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, F. He, L. Ma, C. He " Ultrasmall Fe₂GeO₄ nanodots anchored on interconnected carbon nanosheets as high- performance anode materials for lithium and sodium ion batteries" *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 670-679.
- [31] Wang, J. X.; Yan, C. Y.; Magdassi, S.; Lee, P. S " Zn₂GeO₄ Nanowires as Efficient Electron Injection Material for Electro-luminescent Devices" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5(2013) 6793–6796.
- [32] Yan, C. Y.; Singh, N.; Lee, P. S. " Wide-bandgap Zn₂GeO₄ nanowire networks as efficient ultraviolet photodetectors with fast response and recovery time" *Appl. Phys. Lett.* 96(2010) 053108.
- [33] A. Wanner. "Elastic modulus measurements of extremely porous ceramic materials by ultrasonic phase spectroscopy " *Mater. Sci. Eng. A.* 35(1998)248.
- [34] C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, P. D. Warren."Mechanical properties of magnesia-spinel composites". *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(2002) 745.
- [35] T. Suzuki, G. S. Murugan, Y. Ohishi. "Spectroscopic properties of a novel near-infrared tunable laser material Ni: MgGa₂O₄. " *J. Lumin.* 113(2005) 265.
- [36] I. V. Afanasyev-Charkin, D. W. Cooke, V. T. Gritsyna, M. Ishimaru, K. E. Sickafus "Effects of He⁺ ion implantation on optical and structural properties of MgAl₂O₄ " *Vacuum* 58(2000) 2.
- [37] A. Ibarra, R. Vila, F. A. Garner. "Optical and dielectric properties of neutron irradiated MgAl₂O₄ spinels" *J. Nucl. Mater.* 233(1996) 1336.
- [38] S. H. Wei, S. B. Zhang." First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell A^{II}B^{III}₂ O₄ and A^{IV}B^{II}₂ O₄ spinel oxides " *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.

- [39] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga. "Ab initio study of the structural and elastic properties of spinels MgX_2O_4 ($X= Al, Ga, In$) under pressure" *Eur. Phys. J. B.* 56(2007) 1
- [40] A. Bouhemadou, R. Khenata "Pseudo-potential calculations of structural and elastic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 ($X= Al, Ga, In$) under pressure effect" *Phys. Lett. A.* 360(2006) 339.
- [41] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga. "Prediction study of structural and elastic properties under pressure effect of CdX_2O_4 ($X=Al, Ga, In$) spinel oxides" *Comput. Mater. Sci.* 39(2007) 709
- [42] A. Bouhemadou, R. Khenata. "Calculated structural, elastic and electronic properties of SiX_2O_4 ($X=Mg, Zn, Cd$) compounds under pressure" *Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng.* 15(2007) 787.
- [43] A. Bouhemadou, "Theoretical study of the structural, elastic and electronic properties of the GeX_2O_4 ($X = Mg, Zn, Cd$) compounds under pressure" *Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng.* **16** (2008) 055007.
- [44] Mo Shang-D, W. Y. Ching. "Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the $MgAl_2O_4$ system" *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 16555.
- [45] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, H. Reshak Ali, Y. Al-Douri, B. Bouhafs. "Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ compounds" *Phys. Lett. A.* 344(2005) 271.
- [46] Xu Yong-Nian, W. Y. Ching. "Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO , $\alpha-Al_2O_3$ and $MgAl_2O_4$ " *Phys. Rev. B.* **43**(1991) 4461.
- [47] A. Martin Pendas, Costales Aurora, M. A. Blanco, J. M. Recio, V. Luana, "Local compressibilities in crystals" *Phys. Rev. B* 62(2000) 13970.
- [48] P. Thibaudeau, F. Gervais "Ab initio investigation of phonon modes in the $MgAl_2O_4$ spinel" *J. Phys. Condens. Matter.* 14(2002) 3543
- [49] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. Rérat "Optical properties of spinel oxides $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ under hydrostatic pressure" *Algerian. J. Adv. Mater.* 3(2006) 171.
- [50] J. M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petitet, A. S. Pereira, J. A. H. Jordana "Discovery of hardest known oxide" *Nature* 383(1996) 401
- [51] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, M. Maamache "Structural, electronic and optical properties of spinel oxides cadmium gallate and cadmium indate " *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38(2007) 203

- [52] D. Allali, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran " Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of SnB_2O_4 (B = Mg, Zn, Cd) " *Comput. Mat. Sci.* 51(2012) 194.
- [53] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , *Solid. State. Sci.*, 13(2011)1638.
- [54] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran "FP-LAPW study of the structural, elastic and thermodynamic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 (X = Al, Ga, In) *Comput. Mat. Sci.* 50(2011) 2651.
- [55] Q.A. Pankhrust, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R167.
- [56] R.J. Willey, P. Noirclerc, G. Busca, *Chem. Eng. Commun.* 123 (1993) 1.
- [57] K. Konishi, T. Maehara, T. Kamimori, H. Aono, T. Naohara, H. Kikkawa, Y. Watanabe, K. Kawachi, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 2428.
- [58] T. Sonehara, K. Kato, K. Ozaka, M. Takata, T. Katsufuji, *Phys. Rev. B* 74 (2006)104424.
- [59] U.O. Okeke, J.E. Lowther, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 094129.
- [60] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R. Justin Joseyphus, B. Jeyadevan, K. Tohji, *J. Magn. Magn. Mater.* 238 (2002) 281.
- [61] V. Sepelák, D. Schultze, F. Krumeich, U. Steinike, K.D. Becker, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 677.
- [62] Y. Shi, J. Ding, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4078.
- [63] S.A. Oliver, V.G. Harris, H.H. Hamdeh, J.C. Ho, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2761.
- [64] J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys: Condens. Mater.* 11 (1999) 4063.
- [65] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, J.-M. Greneche, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 4688.
- [66] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [67] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة

DENSITY FUNCTIONAL THEORY

I. 1. مقدمة

نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory (DFT)) هي احدى الطرق الحسابية الأكثر استعمالا في ميدان فيزياء المادة المكثفة من أجل إيجاد القيم الفيزيائية الكمية لنظام معين يحتوي على عدد كبير من الالكترونات، ولدراسة الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة فقد قاموا بدراسة النظام المتعلق بسلوك الالكترونات فيما بينها مع الأنوية حيث تتعلق خواص المادة الصلبة بحركة هذه الجسيمات الخفيفة. توصف هذه الجملة في قوانين الميكانيك الكمي بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن والتي تعطى بالعبارة التالية [2،1]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (I. 1)$$

حيث Ψ هي دالة الموجة للبلورة و E هي طاقة الحالة الأساسية للبلورة.

\hat{H} هو الهاملتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (الأنوية والالكترونات) داخل البلورة:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{T}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (I. 2)$$

حيث أن:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات}) \quad (I. 3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية}) \quad (I. 4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون - إلكترون}) \quad (I. 5)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة - نواة}) \quad (I. 6)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة - إلكترون}) \quad (I. 7)$$

m : كتلة الإلكترون الحر.

e : الشحنة العنصرية.

M : كتلة النواة وتساوي من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m .

\vec{r}_i و \vec{r}_j : متجها موضعي الالكترونين (i) و (j)، على الترتيب.

\vec{R}_k و \vec{R}_l : متجها موضعي النواتين (k) و (l)، على الترتيب.

\vec{Z}_k و \vec{Z}_l : العدد الذري للنواتين (k) و (l)، على الترتيب.

تحتوي معادلة شرودينغر (I.1) على $N(3Z+1)$ متغيرا، N عدد الذرات في البلورة. اذا كان يوجد

في كل واحد cm^3 من البلورة الصلبة حوالي 5×10^{22} ذرة وبوضع $Z=14$ فإن عدد المتغيرات سيكون

مساويا 2×10^{24} متغيرا [3]. يستحيل إيجاد حل عام تحليلي أو رقمي للمعادلة هذه. لا توجد أي طريقة عامة في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات. تدخل العديد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (1.I) حتى تصبح قابلة للحل. عموماً، يتم إدخال ثلاثة تقريبات على ثلاثة مستويات مختلفة.

I. 2. المستوى الأول : تقريب بورن-ابنهايمر *Born-Oppenheimer Approximation*

ينص هذا التقريب أن كتلة الأنوية ثقيلة مقارنة بالنسبة لكتلة الإلكترونات (كتلة النواة M تساوي بالتقريب من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m)، و بالتالي حركة الإلكترونات أسرع بكثير من حركة الأنوية. وعليه تقريب أولي يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات [4]. وكنتيجة لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية (T_N) ويؤخذ حد التفاعل الأنوية فيما بينها (V_{N-N}) كثابت. وبالتالي تبسط المعادلة (2.1) إلى النحو التالي:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (I. 8)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I. 9)$$

حيث \hat{H}_e هو الهاملتونيان الإلكتروني. ينحصر المشكل الآن في البحث عن القيم والدوال الذاتية من أجل الإلكترونات، أي حل المعادلة التالية:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (I. 10)$$

لقد تم تطوير العديد من الطرق من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر متعددة الإلكترونات نذكر منها طريقة هارتري (*Hartree*)، و هارتري-فوك (*Hartree-Fock*) ونظرية دالية الكثافة حيث تم تبسيط المسألة من جملة $(Z+1)N$ جسيما إلى مسألة ZN جسيما وذلك بفضل تقريب بورن-ابنهايمر ومع ذلك يبقى حل المعادلة (10.1) غير ممكن لا تحليليا ولا رقميا. وعلى هذا الأساس يمكن الاكتفاء بالمبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة.

I. 3. المستوى الثاني : نظرية دالية الكثافة *Density Functional Theory*

بفضل العالمان توماس وفارمي (*Thomas-Fermi*) ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) عام 1927 [5,6] اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية الكثافة الإلكترونية. لقد تم تطوير ال DFT على مرحلتين:

- نظرية هوهنبارغ وكوهن (*Hohenberg and Kohn*)، عام 1964 [7]
- معادلات كوهن وشام (*Kohn-Sham equations*)، عام 1965 [8]. قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير ال DFT.

I. 1.3. Theorems of Hohenberg and Kohn وكوهن

قام العالمان هوهنبارغ وكوهن بتأسيس نظرية دالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتين لهوهنبارغ وكوهن [7]. تعتمد هاتين النظريتين لهوهنبارغ وكوهن على أنها قابلة للتطبيق على $3N$ من الإلكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن الأنوية (V_{ext}).

❖ **النظرية الأولى First Theorem**

تنص هذه النظرية على تخفيض عدد الإحداثيات الفضائية من $3N$ إلى 3 باستعمال دالية الكثافة الإلكترونية، كذلك تبرهن هذه النظرية أن خواص الحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بواسطة الكثافة الإلكترونية $\rho(\vec{r})$ التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة. تعطى قيمة كل مرصودة للحالة الأساسية \hat{O} كدالية وحيدة للكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (I. 11)$$

❖ **النظرية الثانية Second Theorem**

تظهر هذه النظرية أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق القيمة الصغرى للطاقة للجمله.

ليكن H هاملتونيان الجمله الإلكترونية داخل كمون خارجي V_{ext} ، فإن الطاقة الكلية للحالة الأساسية للجمله تعطى كالتالي:

$$H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho] \quad (I. 12)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (I. 13)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I. 14)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (I. 15)$$

حيث:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$$
 هي دالية هوهنبارغ وكوهن في نظام متعدد الإلكترونات.

$E_{V_{ext}}[\rho]$: هي الطاقة الكلية لـ N جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي V_{ext} والتي تعطي القيمة الصغرى للطاقة الكلية المقابلة لكثافة الحالة الأساسية أي الطاقة الكلية للحالة الأساسية.

إن دالية الكثافة F_{HK} هي دالية لنظام متعدد الإلكترونات، لا تحتوي أي معلومات حول النواة و مواقعها. وباستعمال مبدأ التباين لـ *Rayleigh-Ritz* يمكن إيجاد قيمة الطاقة الكلية للحالة الأساسية. و القيمة الصغرى

للطاقة الكلية $E_{V_{ext}}[\rho]$ توافق كثافة الحالة الأساسية في وجود كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ [7].

I. 2.3. معادلات كوهن وشام Kohn-Sham equation

قام العالمان كوهن وشام عام 1965 [8] بدراسة تغيير دالية الكثافة بطريقة عملية للحصول على الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي، حيث تلخصت فكرتهما بتحويل جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها ضمن الكمون الخارجي إلى جملة الإلكترونات غير المتفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في وجود كمون فعال ولقد برهن كوهن وشام أنه بالإمكان حساب كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ لجملة متكونة من N إلكترون متفاعل بوجود كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ باستعمال العلاقة.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (I.16)$$

حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي الدوال الذاتية لهاملتونيان كوهن-شام \hat{H}_{KS} :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (I.17)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (I.18)$$

حيث:

$T_0(p)$: الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة (Kinetic energy of the non-interacting electron)

V_H : كمون هارترتي (Hartree Potential)

V_{xc} : دالية كمون تبادلي-ارتباط (Exchange-correlation Potential Functional)

ϵ_i : القيمة الذاتية المقابلة للدالة الذاتية $\phi_i(\vec{r})$

يمكننا صياغة نظرية كوهن وشام كما يلي: كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ في نظام متعدد الإلكترونات (N -electron system) هي $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r})$ ، حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي حلول معادلة كوهن-شام المقابلة ل N أدنى قيمة ذاتية:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (I.19)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترتي \hat{V}_H ومؤثر تبادلي-ارتباط \hat{V}_{xc} على دالية الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، والتي بدورها تتعلق ب $\phi_i(r)$ ، وهذه الأخيرة هي المجهول الذي نبحث عنه. هذا يعني أننا أمام مسألة تماسك ذاتي (self-consistency). نحتاج لحل المعادلة (I.17) إلى طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بإدخال قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية ρ^0 والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^1 . بحل المعادلة (I.17) نحصل على $\phi_1^1(r)$ والتي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية $\rho^1(\vec{r})$ والتي تكون في أغلب الحالات تختلف عن

الكثافة الابتدائية ρ^0 . ندخل الكثافة الجديدة $\rho^1(\vec{r})$ والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^2 . تحسب الكثافة $\rho^2(\vec{r})$ بعد حساب $\phi_i^2(r)$. وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها ونحسب دالة الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة $\rho^f(\vec{r})$ تحقق التقارب المحدد والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^f . يبين الشكل (1.1) مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي.

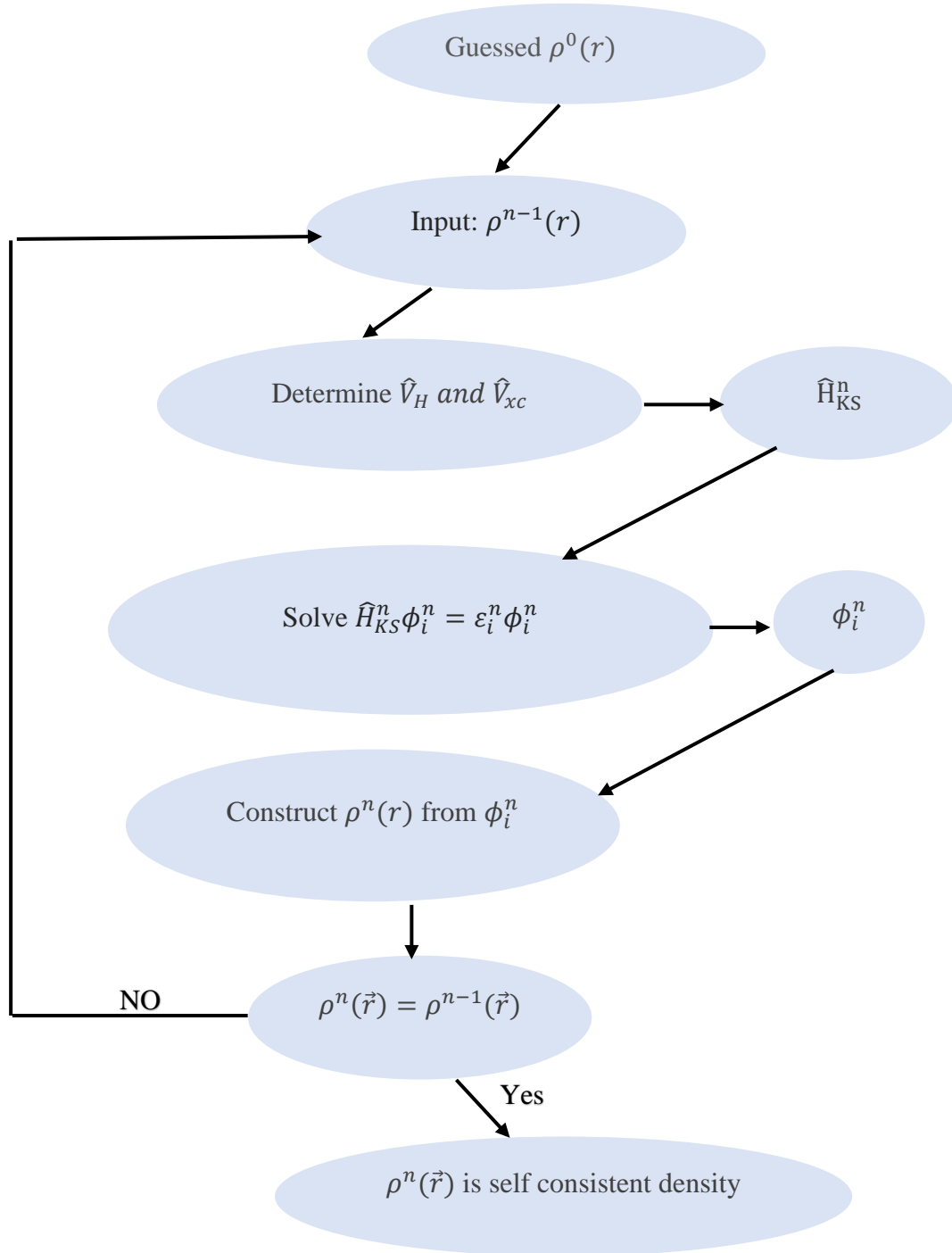


Figure I.1: Flow chart for iterative solution of the Kohn-Sham equation.

I. 4. المستوى الثالث : حلول معادلات كوهن-شام Solving Kohn-Sham equations

يتطلب منا اختيار الأساس ϕ_p^b والتعبير عن دالة الموجة ϕ_m بحل معادلات كوهن-شام بالشكل التالي:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b \quad (I. 20)$$

وبهذا يختصر حلول معادلات كوهن-شام في إيجاد المعاملات C_p^m المطلوبة للتعبير عن ϕ_m في مجموعة الأساس المختار.

I. 5. دالية تبادل-ارتباط Exchange-Correlation Functional

لا توجد هناك عبارة رياضية محددة لدالية تبادل-ارتباط $E_{xc}(p(\vec{r}))$. ويعتبر هذا موضوع بحث لإيجاد صيغة لدالية تبادل-ارتباط. يوجد حاليا عدة اختيارات متاحة لمعالجة كمون تبادل-ارتباط، سنذكر هنا أهمها.

I. 1.5. I. تقريب كثافة الموضع Local Density Approximation

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام (Kohn and Sham) سنة 1965 [9]، وقد اعتبرنا نظام الالكترونات غير المتجانس كنظام متجانس محليا، بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب ب:

$$E_{wx}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (I. 21)$$

هي طاقة تبادل-ارتباط لغاز الالكترون المتجانس ρ تكون بالصيغة التالية:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[p(r)]}{\partial p(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I. 22)$$

في حالة المواد المغناطيسية ، وباستخدام مبدأ السبين الالكتروني، يصبح تقريب كثافة الموضع (LDA) من الشكل تقريب كثافة السبين الموضعي ((Local Spin Density Approximation (LSDA))، طاقة تبادل-ارتباط E_{xc} تقسم الكثافة إلى كثافة سبين فوق وسبين تحت.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow (r)] dr^3 \quad (I. 23)$$

I. 2.5. I. تقريب التدرج المعمم Generalized Gradient Approximation

على الرغم من سهولة تقريب ال LDA إلا أنه قدم نتائج متوافقة جيدا مع النتائج التجريبية في الكثير من الحالات، ولكن هناك الكثير من الحالات حيث تكون النتائج المتحصل عليها باستعمال ال LDA غير متوافقة كما يجب مع النتائج التجريبية. لهذا السبب تم ادخال التدرج في كثافة الالكترونات مما يقودنا إلى تقريب التدرج المعمم ((Generalized Gradient Approximations(GGA)) أين الطاقة E_{xc} تكون بدلالة الكثافة الالكترونية وتدرجها:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (I. 24)$$

هناك عدد من النسخ لتقريب ال GGA نذكر منها تلك المقترحة من طرف بيك (*Beck*) والتي يرمز لها ب B88 [10]، بارديو وونغ (*Perdew and Wang*) والتي يرمز لها ب GGA-PW أو GGA [11]، بارديو وبيرك وارنزهوف (*pedew, Burke and Ernzerhof*) والتي يرمز لها بالرمز GGA-PBE أو GGA96 [12]، هامر ومساعدوه (*Hammer et al.*) والتي يرمز لها ب GGA-RPBE [13]، وو وكوهن (*Wu and cohen*) والتي يرمز لها ب GGA-WC أو GGA06 [14] وبارديو مساعدوه (*Perdew et al.*) والتي يرمز لها ب GGA-PBEsol أو GGA08 [15]. بصفة عامة، تحسن ال GGA عددا من الخواص الفيزيائية مقارنة بال LDA، مثل الطاقة الكلية وطاقة الارتباط. استعملنا في هذا العمل تقريب التدرج المعمم GGA-PBE، المقترح من طرف بارديو وبيرك وارنزهوف [12] والذي أعطى نتائج جد مرضية.

المراجع

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, la physique des semi-conducteurs (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1989) 3098.
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev. B 59 (1999) 7413.
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [15] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا
مع الكمون الكامل

**FULL-POTENTIAL LINEARIZED
AUGMENTED PLANE WAVE METHOD**

II.1. مقدمة

لقد أدى البحث عن إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن و شام للمواد الصلبة و الجزيئات:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r)$$

إلى تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة و فعالية لحساب البنية الإلكترونية، مثل طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo - Potential Plane - Wave (PP - PW)*) وطريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل... إلخ.

لقد أصبحت الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية وفعالة لحساب البنية الإلكترونية للذرات و الجزيئات و المواد و منه التنبؤ بخواصها البنوية و الإلكترونية و الميكانيكية و الضوئية و المغناطيسية و غيرها. لقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتفسير و فهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل أنها حلت محل التجربة في كثير من الأحيان التي يصعب أو يستحيل فيها إجراء القياسات التجريبية.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة. لقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. و من بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي و التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW)*) والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية.

II.2. طريقة الموجة المستوية المزادة (*Augmented Plane Wave (APW)*)

لقد طور أندرسون (Andersen) [1] طريقة الموجة المستوية المزادة خطياً (*LAPW*) انطلاقاً من طريقة الموجة المستوية المزادة (*APW*) لسليتر (Slater) [2]. لقد اقترح سليتر في سنة 1937 [2] طريقة الموجة المستوية المزادة (*APW*) من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر لإلكترون واحد. تعتمد هذه الطريقة على فكرة أن الإلكترونات تتصرف بالقرب من الأنوية تصرفاً مشابهاً لتصرفاتها داخل الذرات الحرة و تتصرف تصرفاً مشابهاً للإلكترونات الحرة في المناطق البعيدة نسبياً عن الأنوية داخل المادة. ووفقاً لهذه الفكرة تقسم خلية الوحدة إلى منطقتين (الشكل II.1):

(i) المنطقة I: تشغلها كرات غير متداخلة فيما بينها تسمى كرات ميفينتن (*Muffin - tin spheres (MT)*)

بحيث تحيط كل كرة بذرة (α ذرة α تحيط بها كرة نصف قطر R_α).

(ii) المنطقة II (المنطقة البينية) و هي المنطقة المحددة بالفضاء غير المشغول بالكرات.

- يستعمل نوعين من الاسس في هاتين المنطقتين لنشر الدوال الموجية.
1. الدوال القطرية المضروبة بالدوال الهرمونية الكروية في المنطقة I
 2. الامواج المستوية في المنطقة II

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(r') & r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & r \in II \end{cases} \quad (II.1)$$

حيث $\varphi(\vec{r})$ ، Ω ، $u_l^{\alpha}(r, E)$ ، $Y_m^l(\vec{r})$ ، C_G ، a_{lm}^{α} ، \vec{r}' ، r' ، \hat{r}' ، R_{α} ، R_{β} ، \vec{k} و \vec{G} يمثل على الترتيب، الدالة الموجية، حجم خلية الوحدة، الدالة القطرية، الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية، معاملات النشر في الامواج المستوية و الدوال الهرمونية الكروية، الموضع داخل الكرة و المعطى بالنسبة لمركز كل كرة ب $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ (الموضع الذري في الخلية الاساسية)، طويلة الشعاع \vec{r}' ، يبين اتجاه الشعاع \vec{r}' في أساس الاحداثيات الكروية (r' ، θ' and ϕ')، نصف قطر الكرة α ، نصف قطر الكرة β ، شعاع الموجة في المنطقة الأولى الغير قابلة للتقسيم لبريلوان (IZB) و شعاع الشبكة المعكوسة.

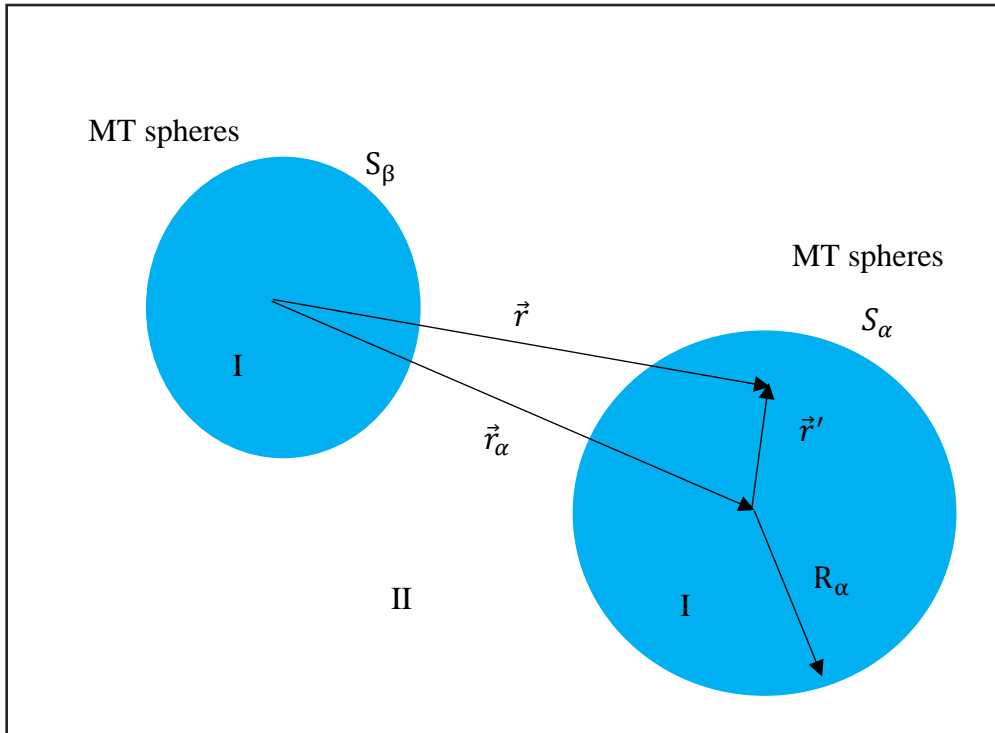


Figure II.1: Distribution of chemical unit cell spheres: muffin tin region (I) and interstitial region (II).

الدالة $u_l^\alpha(r, E)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر من أجل الجزء القطري في حالة ذرة حرة α تكتب بالشكل التالي:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.2})$$

$V^\alpha(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي داخل كرة ميفينتن «Muffin-tin» و E_l تمثل الطاقة الخطية. برر سليتر استعمال دالة الموجة المستوية لإيجاد حلول لمعادلة شرودينغر عندما يكون الكمون ثابت. في حين أن الدالة القطرية هي حل في حالة الكمون الكروي و الطاقة الخطية E_l تساوي القيم الذاتية. يتم تحديد المعاملات a_{lm}^α باستعمال شرط استمرارية دالة الموجة عند حدود كرة ميفينتن «Muffin-tin». تجدر الإشارة إلى أن طريقة ال APW بصيغتها هذه غير مستعملة في البرامج الحسابية و ذلك لبطنها و تكلفتها الزمنية. و لقد أدخل أندرسون [1] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المزادة (APW) التي تركز أساسا على تمثيل الدالة الموجية $\varphi(\vec{r})$ داخل كرة ميفينتن «Muffin-tin» بترتيبات خطية للدالة القطرية u_l^α و مشتقاتها بالنسبة للطاقة \dot{u}_l^α ، سميت بطريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا LAPW.

3.II. طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا (LAPW) Linearized Augmented Plane Wave

في طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا تكون الدالة الأساسية داخل كرة ميفينتن على شكل ترتيبات خطية للدالة القطرية $u_l^\alpha(r, E)$ ومشتقاتها بالنسبة للطاقة $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$. يكون لهذه الدوال $Y_m^l(\hat{r}) u_l^\alpha(r, E)$ نفس الصيغة المعروفة في طريقة APW (المعادلة 2.II)، لكن الطاقة E_l تكون ثابتة و تخضع الدوال $u_l^\alpha(r, E)$ لشرط التالي:

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (\text{II.3})$$

والدوال الأساسية تعطى بـ:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

حيث أن $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{G}}$ المعاملات الموافقة للدالة u_l^α ولها نفس طبيعة معاملات $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{G}}$. نستعمل في طريقة LAPW الموجة المستوية في منطقة الفراغات البيئية. بينما نستعمل في منطقة كرة ميفينتن الموجة المستوية المزادة خطيا.

- فيما يلي نلخص ايجابيات طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا بالنسبة لطريقة الموجة المستوية المزادة:
- يمكن الحصول على شرائط الطاقة لعدد نقاط (k) في طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا. لكن في طريقة الموجة المستوية المزادة نحسب طاقة كل شريط.
- ينقص زمن الحساب في حساب شرائط الطاقة في طريقة LAPW و بالتالي فهي اسرع كثيرا مقارنة بطريقة ال APW.
- التقارب أصبح سريع في طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا مقارنة مع طريقة الموجة المستوية المزادة APW.

4.II. طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا مع المدارات الموضعية LO

Linearized Augmented Plane Wave with the Local Orbitals (LAPW+LO)

يحدث أحيانا أن تكون لحالات إلكترونية تكافؤية نفس العدد الكمي الزاوي l و لكن لها عددين كمين رئيسين n مختلفين. أي طاقة $E_{1,l}^\alpha$ يجب أن نختار في هذه الحالة؟ يتم في هذه الحالة دعم ال LAPW بأساس جديد يسمى المدار المحلي (*local orbital (LO)*) و الذي يعطي كما يلي:

$$\varphi_{\alpha, LO}^{lm} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (II.5)$$

حيث $E_{1,l}^\alpha$ هي أعلى طاقة و $E_{2,l}^\alpha$ هي أخفض طاقة للحالات الإلكترونية للذرة α التي ادخل من أجلها

المدارات LO. تحدد المعاملات $A_{lm}^{\alpha, LO}$ و $B_{lm}^{\alpha, LO}$ و $C_{lm}^{\alpha, LO}$ بفرض الشرطين:

- يجب ان تكون المدارات الموضعية LO مقننة
- يجب ان تكون للمدارات الموضعية LO قيمة وميلا مساويان للصفر عند حدود كرة ميفينتن S_α .

5.II. طريقة الموجة المستوية المزادة مع المدارات الموضعية lo

Augmented Plane Wave Plus local Orbitals (APW +lo)

تمتاز طريقة ال APW+lo بجمعها لمميزات طريقة ال APW، عدد قليل من عناصر الأساس، و طريقة ال LAPW+LO، عدم الارتباط بالطاقة E ، في أن واحد و تعرف كما يلي:

$$\varnothing_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

المدعمة بالمدارات المحلية l_0 :

$$\varnothing_{\alpha, l_0}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha, l_0} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, l_0} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

يتم تحديد المعاملات A_{lm}^{α, l_0} و B_{lm}^{α, l_0} بفرض الشرطين:

- يجب أن تكون المدارات الموضعية l_0 مقننة
- يجب أن تكون قيمة المدارات الموضعية l_0 مساوية للصفر عند حدود كرة ميفينتن S_α .

6.II. برنامج WIEN2K

لقد استخدمنا في حساباتنا طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج WIEN2k. لقد تم تطوير برنامج WIEN2k في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف بلاها و مساعدوه (Blaha et al.) [3]. يسمح هذا البرنامج بدراسة خواص البلورات. لقد كتب البرنامج الحسابي WIEN2k بلغة الفورترون (FORTRAN90) وهو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية المرتبطة مع بعضها. لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية باستعمال برنامج WIEN2k نتبع الخطوات التالية:

1.6.II. تحضير ملف البنية Structure generator

في هذه المرحلة، نقوم بإنشاء الملف الرئيسي المسمى "case.struct" والذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (space group)، معاملات البنية البلورية (ثوابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات) و نصف قطر كرة ميفينتن (R_{MT}) لكل ذرة.

2.6.II. برنامج الإعداد Initialization

يقوم هذا البرنامج بتحضير كل المقادير والمعطيات اللازمة لحل معادلة كوهن وشام بطريقة التماسك الذاتي ويتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة.

1.2.6.II. برنامج حساب البعد NN

يقوم بحساب المسافات بين الذرات، انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب الأول، وكشرط أساسي يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما، وذلك من خلال استعمال ملف البنية.

2.2.6.II. برنامج المجموعة الفضائية SGROUP

يحدد الزمرة الفضائية للبنية المعطاة

3.2.6.II. برنامج التناظر SYMMETRY

يسمح هذا البرنامج بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (عمليات الانعكاس، الدوران... إلخ) باستخدام معلومات ملف البنية لأجل تقليص مدة الحساب، اعتمادا على عمليات التناظر.

4.2.6.II. برنامج LSTART

يسمح لنا بتوليد الكثافة الذرية؛ ويحدد كذلك كيف تعالج مختلف المدارات الذرية في حساب شرائط الطاقة.

5.2.6.II. برنامج KGEN

يقوم هذا البرنامج بتوليد الشبكة k في منطقة برييلوان الأولى.

6.2.6.II. برنامج DSTART

يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTART.

3.6.II. إعداد دورة SCF calculation

في هذه المرحلة، تحسب الطاقة والكثافة الالكترونية للحالة الأساسية، وفقا لمعيار التقارب (الطاقة، كثافة الشحنة والقوة). وذلك باستعمال البرامج الفرعية التالية:

- LAPW0: يولد كمون بواسون انطلاقا من الكثافة الالكترونية.
- LAPW1: حساب شرائط التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.
- LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE: حساب الحالات و الكثافة القلبية.
- MIXER: يمزج الكثافة الداخلية و الخارجية.

يبين الشكل 2.II خوارزمية عمل برنامج WIEN2k

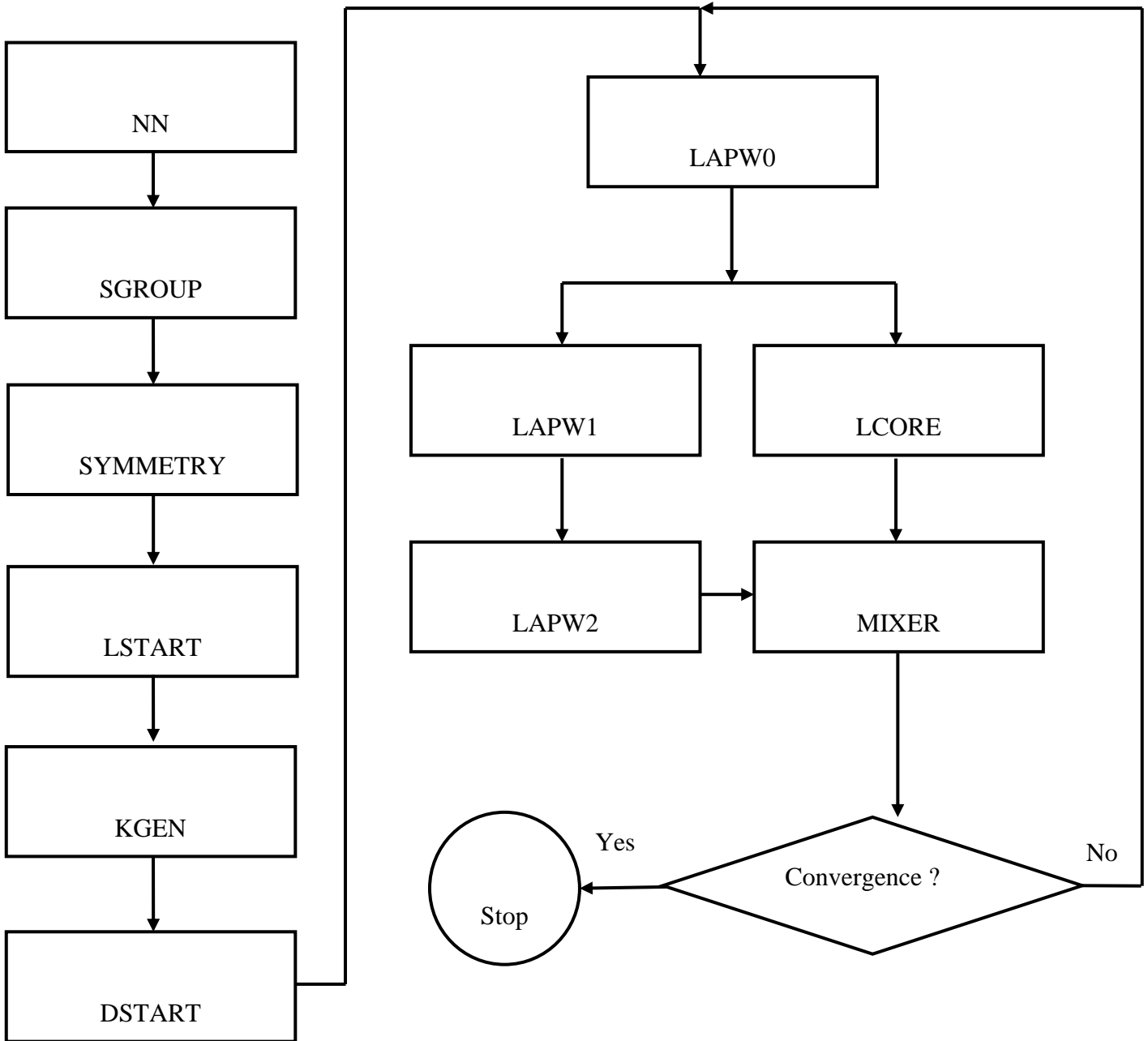


Figure II.2: The structure of the program WIEN2k.

7. II تفاصيل الحسابات

لقد تمت كل الحسابات المنجزة في إطار تحضير هذه الرسالة باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل [4-6] المؤسسة على نظرية دالية الكثافة (DFT) [7، 8] والمدمجة في البرنامج الحسابي WIEN2k [3]. تجدر الإشارة هنا أن دقة نتائج الحسابات باستعمال هذه الطريقة تتعلق بحسن اختيار عدد من معاملات و مدخلات الحسابات نذكر منها داليات معالجة كمون التبادل والارتباط

الإلكتروني، أنصاف أقطار كرات ميفينتن (Muffin – tin sphere (MT)) ، عدد نقاط منطقة بريلوان، طاقة القطع التي تحدد عدد الأمواج المستوية المختارة لنشر دالة الموجة ... الخ.

1. لا توجد دالية محددة لكمون التبادل والارتباط الإلكتروني لهذا يعالج هذا الكمون باستعمال داليات تقريبية نذكر منها تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). لقد تم استعمال التقريبات التالية لمعالجة كمون التبادل والارتباط:

- تقريب كثافة الموضع (LDA) المدرج من طرف بارديو و ونغ (Perdew and Wang) [9].

- تقريب التدرج المعمم المدرج من طرف بارديو و بورك و أرنازار هوب (Perdew, Burke and Ernzerhop)

، و الذي يرمز له عادة GGA-PBE و أحيانا GGA96 [10].

2. تختار انصاف اقطار كرات ميفينتن R_{MT} بحيث تحقق الشروط التالية:

(i) تكون كرات ميفينتن أكبر ما يمكن مع عدم تداخلها

(ii) تشمل كل الإلكترونات القلبية

3. من أجل الحساب الدقيق للخواص الفيزيائية للمادة يجب الأخذ بعين الاعتبار مساهمة كل حالة إلكترونية في الخاصية المعتمدة. تحدد الحالة الإلكترونية في المادة بمتجه \vec{k} في منطقة بريلوان وبرقم شريط الطاقة. بما أنه لا يمكن عمليا إجراء الحسابات إذا أخذنا مساهمة كل الحالات الإلكترونية فإنه يتم أخذ عدد محدود من الحالات التي يمكنها تمثيل بقية الحالات وفق خوارزمية معينة أخذين بعين الاعتبار تناظر البنية البلورية للمادة. طبعاً كلما ازداد عدد الحالات المختارة أكبر كلما كانت دقة الحسابات أكبر ولكن كانت مدة الحسابات أطول. لهذا يجب القيام باختبارات تسمح بتحديد أحسن عدد من النقاط (k – points) في منطقة بريلوان التي تعطي دقة كافية للحسابات ومدة زمنية معقولة لإتمام الحسابات. من جهة ثانية يتطلب نشر دالة موجية الكترونية نظريا عدد لا نهائي من الأمواج المستوية لكن عمليا قد نكتفي بعدد محدود من الأمواج المستوية للحصول على الدقة المقبولة. طبعاً يتم اختيار هذا العدد من الأمواج المستوية بعد إجراء اختبار تقارب الطاقة الكلية. يحدد عدد الأمواج المستوية لنشر الدوال الموجية بالمعامل $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$ ، حيث يمثل R_{MT}^{\min} اصغر نصف قطر لكرات ميفينتن و K_{\max} يمثل أطول متجه للأمواج المستوية في الشبكة المعكوسة .

نعطي فيما يلي قيم معاملات الحساب المستعملة في العمل الحالي:

- l_{\max} (يحدد عدد الدوال الهرمونية المستخدمة في نشر الدوال الموجية) كان مساويا 10
- \vec{G}_{\max} متجه الموجة المستعمل من أجل تطوير الموجة المستوية في الكثافة المشحونة.
- أنصاف أقطار كرات ميفينتن كانت كما يلي: $R_{MT}(Mg) = 1.4 \text{ Bohr}$ ، $R_{MT}(Fe) = 2.2 \text{ Bohr}$ و

$$R_{MT}(O) = 1.2 \text{ Bohr}$$

المراجع

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [4] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [5] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [6] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

الفصل الثالث

النتائج الحسابية ومناقشتها

III.1. الخواص البنيوية

III.1.1. الخواص البنيوية للحالة الأساسية

تتبلور المركبات السبينية المكعبة، ذات الصيغة الكيميائية AB_2O_4 في بنية بلورية مكعبة مركزية الوجوه (FCC : Face-centered cubic) ذات تعبئة متراسة، في الزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$ (رقم 227 في الجداول البلورية) [1]. يمثل الشكل III.1 البنية البلورية لخلية أولية للمركب $MgFe_2O_4$ كنموذج للبنية البلورية للمواد السبينية العادية المكعبة. تحتوي الخلية الأولية للمواد السبينية المكعبة العادية على 8 جزيئات AB_2O_4 ، أي 32 أنيون من O و 8 كاتيونات من A و 16 كاتيون من B. توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبينية العادية المكعبة. تشغل الكاتيونات A ثمن (1/8) ال 64 فجوة رباعية السطوح، في حين تشغل الكاتيونات B نصف 1/2 ال 32 فجوة ثمانية السطوح [2]. تتعلق احداثيات الذرات داخل البلورة الأولية للمواد السبينية المكعبة بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إمكانيات لاختيار مبدأ الخلية الأولية وهما نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي $4\bar{3}m$ وتكون في موقع الكاتيون A أما الثانية ذات تناظر نقطي $3\bar{m}$ وتكون في موقع فجوة رباعية السطوح. في حالة اختيار مبدأ الخلية الأولية في النقطة ذات التناظر النقطي $3\bar{m}$ ، تكون احداثيات الذرات كما يلي: الكاتيون A تشغل موقع فيكوف (Wyckoff position) $8a(0.125,0.125,0.125)$ والكاتيون B يشغل الموقع $16d(0.5,0.5,0.5)$ والأنيونات تشغل الموقع $32e(u,u,u)$ ، حيث u يدعى الإحداثية الداخلية للأيون O وتكون قيمتها عادة محصورة بين 0.24 و 0.27 أما قيمتها المثالية (u_{ideal}) تكون مساوية ل 0.25 [2]. عندما تتزايد قيمة u يقترب الأنيون O من الكاتيون A في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى ازدياد حجم الفجوة رباعية السطوح A ونقصان حجم الفجوة ثمانية السطوح B. أما في حالة اختيار المبدأ ذو التناظر $4\bar{3}m$ ، تكون الاحداثيات الذرية كما يلي: $A(0,0,0)$ ، $B(5/8, 5/8, 5/8)$ و $O(u,u,u)$ ، والقيمة المثالية u_{ideal} تكون في هذه الحالة مساوية 0.375.

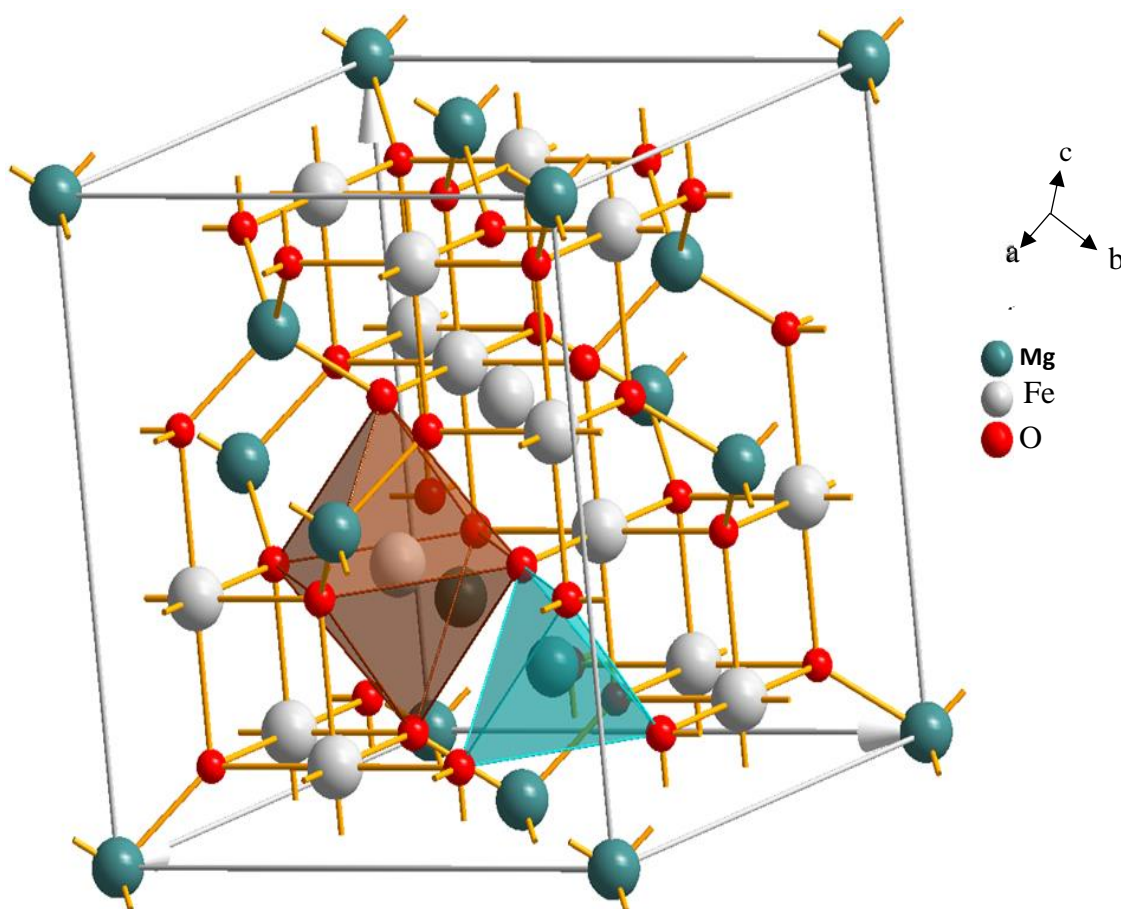


Figure III.1: A schematic representation of the cubic spinel structure of MgFe_2O_4 . The oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Mg and Fe are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively. The origin of the unit-cell is chosen at the B (i.e., Mg) position.

من أجل تحديد معاملات البنية البلورية في حالة التوازن الستاتيكي، والتي تشمل ثابت الشبكة البلورية a_0 والمعامل الداخلي الايوني u ومعامل الانضغاط B_0 ومشتقه بالنسبة للضغط B' ، اتبعنا الخطوات التالية: حسبنا الطاقة الكلية للخلية الأساسية من أجل الحجم: $0.9V_{exp}$ ، $0.95V_{exp}$ ، V_{exp} ، $1.05V_{exp}$ ، $1.10V_{exp}$ بحيث تسترخي ذرة الأكسجين من أجل كل حجم. بعد ذلك كيفت نتائج حسابات الطاقة الكلية كتابع لحجم الخلية الأساسية بمعادلة الحالة لمورنغان (Murnaghan's equation of state (EOS)) [3]:

$$E_{tot}(V) = E_0(0) + \frac{B_0V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (III. 1)$$

لاستخراج قيم ثابت الشبكة البلورية a_0 واحداثيات ذرة الاكسجين (u,u,u) ومعامل الانضغاط B_0 ومشتقه بالنسبة للضغط B' الموافقة للحالة الأساسية (حالة التوازن الستاتيكي). V_0 : حجم الخلية الأساسية في حالة التوازن الستاتيكي و E_0 : الطاقة الكلية للخلية الأساسية في حالة التوازن. يعرف معامل الانضغاط B بالعلاقة:

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (III. 2)$$

لقد تمت هذه الحسابات باستعمال تقريب GGA. يبين الشكل 2.III تغيرات الطاقة الكلية مع حجم الخلية الأساسية لمركب موضوع الدراسة باستعمال تقريب GGA وملائمته بمعادلة مورنغان للحالة (الخط المستمر) يلخص الجدول 1.III القيم المتحصل عليها للمعاملات البنيوية (ثابت الشبكة البلورية a_0 ، المعامل الداخلي الايوني u ، معامل الانضغاط B_0 ومشتقه بالنسبة للضغط B') للحالة الأساسية للمادة السبينية: $MgFe_2O_4$ ، وذلك برفقة القيم التجريبية والنظرية السابقة الموجودة بالمنشورات العلمية قصد المقارنة. لقد تم حساب قيمة u للحالة الأساسية للمركب المدروس حسب الطريقة الآتية رسمت تغيرات u مع حجم الخلية الأساسية V وتم ملائمة تغيرات u مع V بكثير حدود من الدرجة الثانية من الشكل:

$$u = u_0 + \alpha(V - V_0) + \beta(V - V_0)^2 \quad (III. 3)$$

حيث: V_0 هي حجم الخلية الأساسية في حالة التوازن الستاتيكي و u_0 هي قيمة V الموافقة.

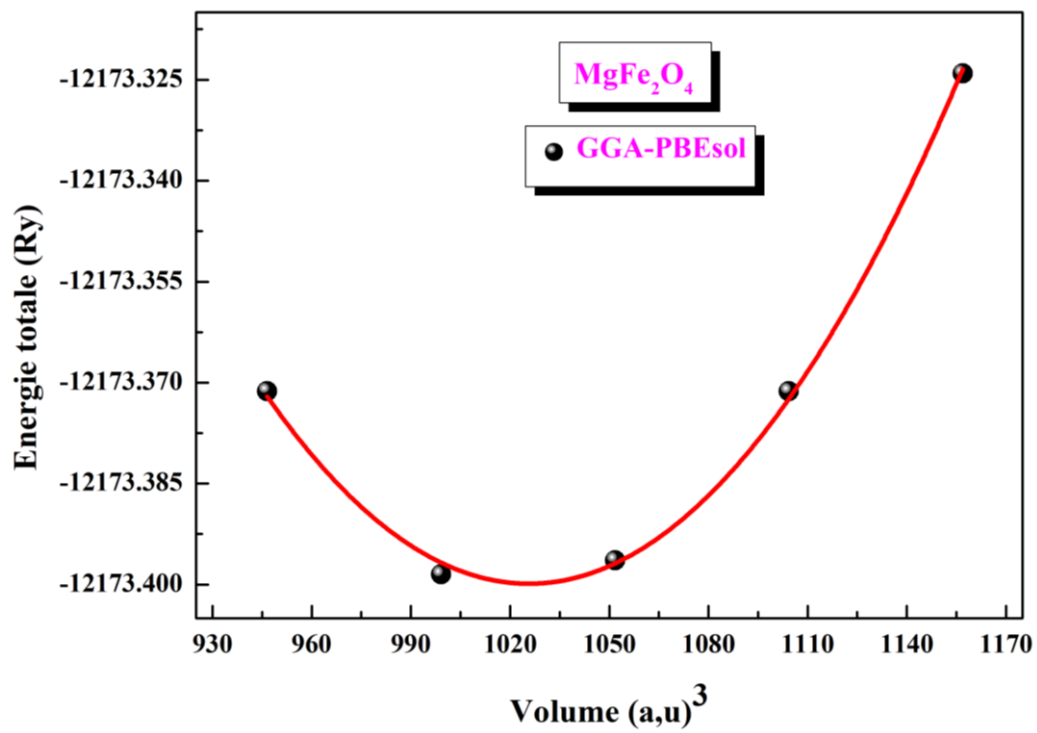


Figure III.2: Total energy versus primitive cell volume for MgFe_2O_4 using the GGA.

Table III.1: Calculated lattice constant (a_0 , in Å) internal structure parameter (u), bulk modulus (B_0 , in GPa) and its pressure derivative (B') for the $MgFe_2O_4$, compared with available experimental data and previous theoretical calculations.

MgFe ₂ O ₄			
	Present	Expt.	Others
a_0 (Å)	8.4623 ^A	8.4210 ^a	//
u	0.2608615 ^A	8.387 ^b	
B_0 (GPa)	143.6116 ^A		
B'	1.9573 ^A		
V_0 (Å ³)	1022.2872 ^A		
E_0 (Ry)	-12173.40084 ^A		

^A present work using GGA-PBEsol; ^aRef. [4] ; ^bRef. [5].

يبين الجدول 1.III التوافق الجيد بين نتائجنا والنتائج التجريبية حيث لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين القيم المتحصل عليها في عملنا هذا والقيم التجريبية لثابت الشبكة البلورية a_0 للمركب $MgFe_2O_4$ في حدود 0.93% باستعمال تقريب GGA-PBEsol [5,4]. حيث كانت قيم ثابت الشبكة البلورية المتحصل عليها في عملنا هذا أكبر بقليل من النتائج المتوفرة في المنشورات العلمية، أما المعامل الداخلي u ومعامل الانضغاط B ومشتقه بالنسبة للضغط B' تجدر الإشارة إلى غياب القياسات التجريبية والحسابية للمقارنة.

III. 2.1. دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثابت الشبكة البلورية والمعامل الأيوني

قمنا بحساب تغيرات ثابت الشبكة البلورية a و المعامل الداخلي الأيوني u للمركب $MgFe_2O_4$ مع الضغط الهيدروستاتيكي باستعمال تقريب ال GGA-PBEsol و الممثلة في الأشكال 3.III و 4.III، على الترتيب. يبين الشكل 3.III تناقص ثابت الشبكة البلورية مع ارتفاع الضغط الهيدروستاتيكي و هذا يعني تناقص حجم الخلية الأولية مع ارتفاع الضغط للمركب $MgFe_2O_4$. يبين الشكل 4.III تزايد المعامل الداخلي الأيوني مع زيادة الضغط الهيدروستاتيكي. عندما تتزايد قيمة u يقترب الأنيون O من الكاتيون Mg في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى ازدياد حجم فجوة رباعي السطوح Mg و نقصان حجم فجوة ثماني السطوح Fe . تمت ملائمة تغيرات ثابت الشبكة البلورية a و المعامل الأيوني u مع الضغط P بكثير حدود من الدرجة الثانية من الشكل:

$$\begin{cases} a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2 \\ u(P) = u_0 + qP + rP^2 \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

يعرض الجدول 2.III قيم معاملات الضغط الخطي (α و q) و الرباعي (β و r) لثابت الشبكة البلورية و المعامل الداخلي الايوني للمركب MgFe_2O_4 .

Table III.2: Calculated linear and quadratic pressure coefficients of the lattice constant a_0 ($a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ and internal parameter u ($u(P) = u_0 + qP + rP^2$) for MgFe_2O_4 .

	$\alpha(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	$\beta(10^{-5} (\text{ \AA/GPa})^2)$	$q (10^{-4} \text{ GPa}^{-1})$	$r (10^{-6} \text{ GPa}^{-2})$
SnMg₂O₄	-1915	10.55	5.9039	-3.2534

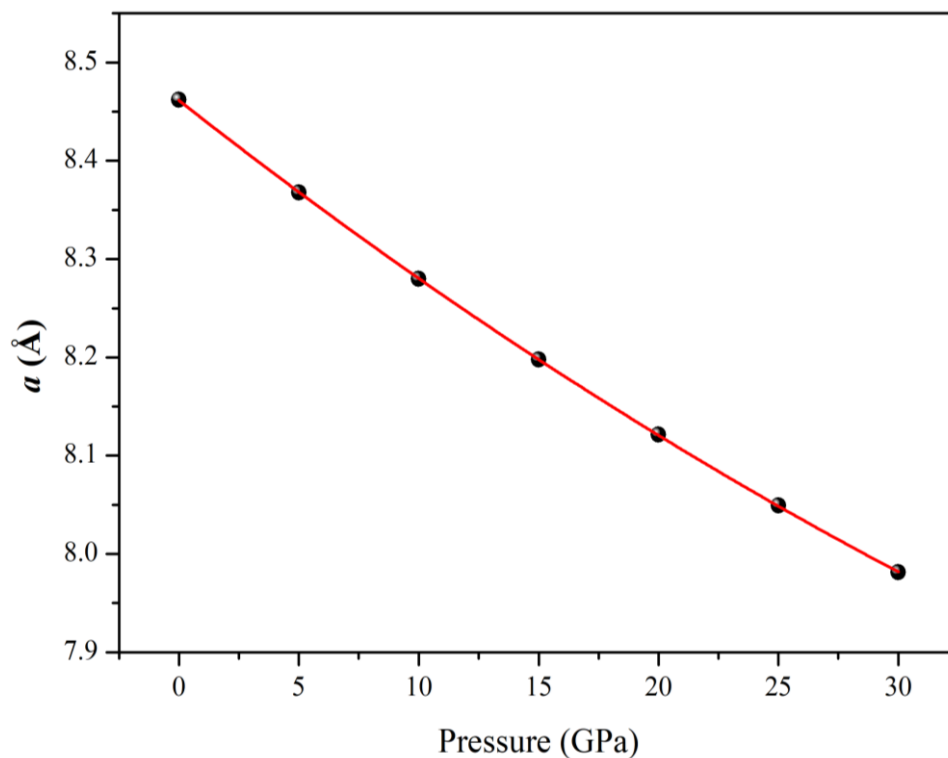


Figure III.3: Lattice constant-pressure relation ($a - p$); the solid line is a quadratic least-squares fit: $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ using the using the GGA-PBEsol for MgFe_2O_4 .

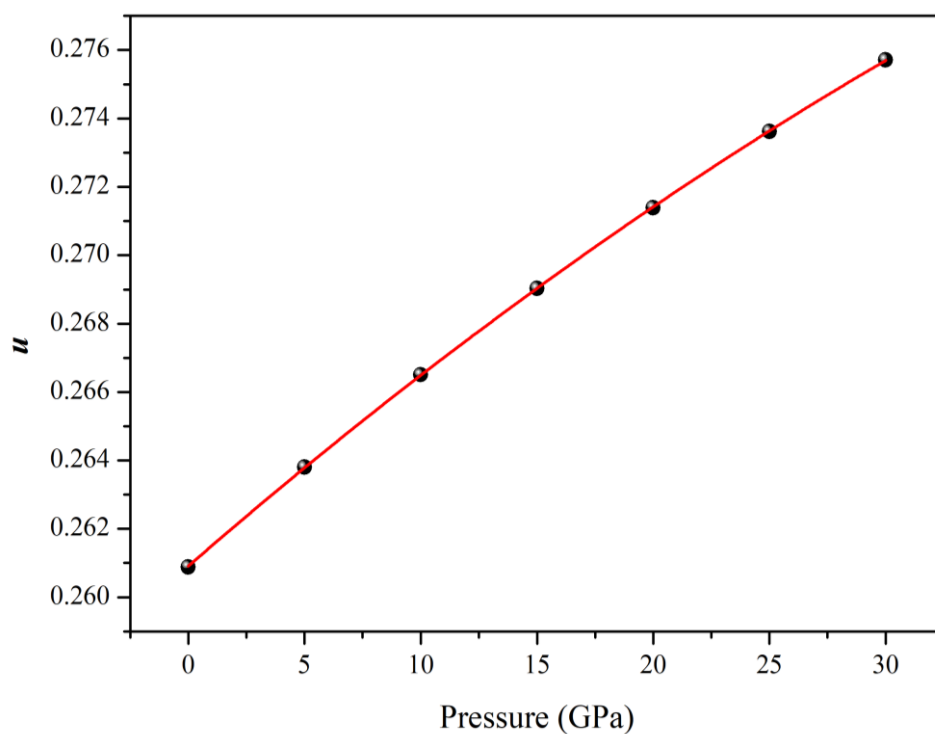


Figure III.4: Internal parameter-pressure relation ($u - p$); the solid line is a quadratic least-squares fit: $u(P) = u_0 + qP + rP^2$ using the GGA-PBEsol for MgFe_2O_4 .

2.III. الخصائص الالكترونية

يُعرف مانع الطاقة (فجوة الطاقة) بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الالكترونات من قمة شريط التكافؤ (*Valence band maximum (VBMa)*) إلى أسفل شريط النقل (*Conduction band minimum (CBMi)*)، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين شريطي التكافؤ والنقل، وقد سميت بالممنوعة لأنها مكان خالي من الحالات الالكترونية ولا تستقر فيها الالكترونات في أنصاف النواقل النقية. تسمح قيمة المانع الطاقوي من التمييز بين العوازل، أنصاف النواقل، أنصاف المعادن، المعادن والنواقل. تعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت الضوئية في فيزياء أنصاف النواقل التي تحدد صلاحية أنصاف النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الالكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف والثنائيات الضوئية وغيرها.

في هذا الجزء سنقوم بعرض ومناقشة شرائط الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $MgFe_2O_4$ مع تحديد الطبيعة الالكترونية لهذه المادة، ولدراسة الطبيعة الالكترونية لهذا المركب سنقوم بتحديد مساهمة كل من المدارات الالكترونية لذرات المشكلة لهذا المركب في المجال الطاقوي المحصور بين -8.0 إلى 10.0 eV.

1.2.III. شرائط الطاقة الالكترونية *Electronic band structure*

تحصلنا باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل على شرائط الطاقة وفق خطوط واصله بين نقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى للمركب $MgFe_2O_4$. يبين الشكل 5.III منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة ممرزة الوجوه (*FCC*) المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة و المميزة بنقاط عالية التناظر: $W (1/2, 1/4, 3/4)$ ، $L (1/2, 1/2, 1/2)$ ، $\Gamma (0, 0, 0)$ ، $X (1/2, 0, 1/2)$ و $K (3/8, 3/8, 3/4)$.

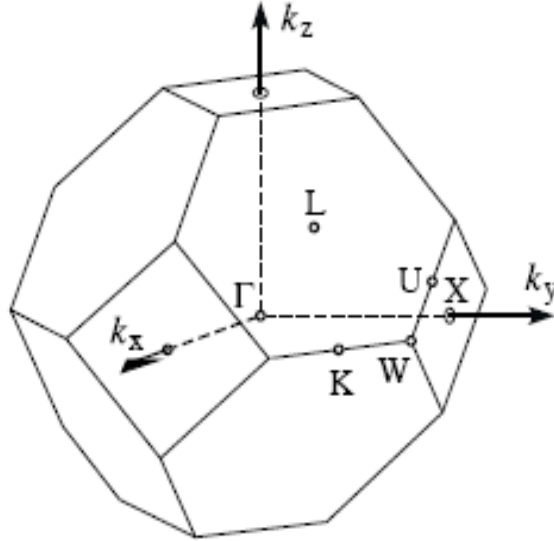


Figure III.5: First Brillouin zone of the FCC lattice, the high symmetry points are indicated.

لقد حسبنا شرائط الطاقة للمركب سبينالي $MgFe_2O_4$ باستعمال تقريب لكمون تبادل-ترابط وهو تقريب ال $GGA-PBE$. لا نلاحظ وجود فروقات في مظاهر شرائط الطاقة المتحصل عليها لسبين أعلى (majority-spin (spin-up)) وسبين أسفل (minority-spin (spin down))، ولكن هناك فروقات واضحة في قيم موانع الطاقة كما هو موضح بالأشكال 6.III و 7.III، التي تعطي شرائط الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريب ال $GGA-PBEsol$ والجدول 3.III، الذي يعطي قيم موانع الطاقة المتحصل عليها باستعمال التقريب سابق الذكر. يتموضع كلا من قمة شريط التكافؤ وقعر شريط النقل للمادة المدروسة بنفس النقطة Γ في منطقة بريلوان مما يدل على ان لهذه المادة موانع طاقي أساسي مباشر $\Gamma-\Gamma$. يلخص الجدول 3.III قيم موانع الطاقة المباشرة $\Gamma-\Gamma$ و $L-L$ و $X-X$ و $K-K$ و $W-W$ والغير مباشرة $L-\Gamma$ و $X-\Gamma$ عند الضغط الهيدروستاتيكي المعدوم ($P = 0$ GPa) باستعمال تقريب ال $GGA-PBEsol$ للمادة السبينالية $MgFe_2O_4$. تجدر الإشارة إلى غياب القيم التجريبية والنتائج النظرية لمقارنة الموانع الطاقي للمادة المدروسة. وجدنا أن المركب السابق هو مركب نصف ناقل سواء بالنسبة للسبين أعلى أو سبين أسفل أي عدم الالتحام في كل من شريطي النقل والتكافؤ.

Table III.3: Some direct ($\Gamma-\Gamma$, $L-L$, $X-X$, $K-K$, $W-W$, in eV) and indirect ($X-\Gamma$, $L-\Gamma$, in eV) band gaps for $MgFe_2O_4$.

	X- Γ	L- Γ	$\Gamma-\Gamma$	L-L	X-X	K-K	W-W
MgFe₂O₄							
$E_g(0)$ (GGA-PBEsol)	2.57	2.48	2.40	4.82	5.60	5.64	6.03

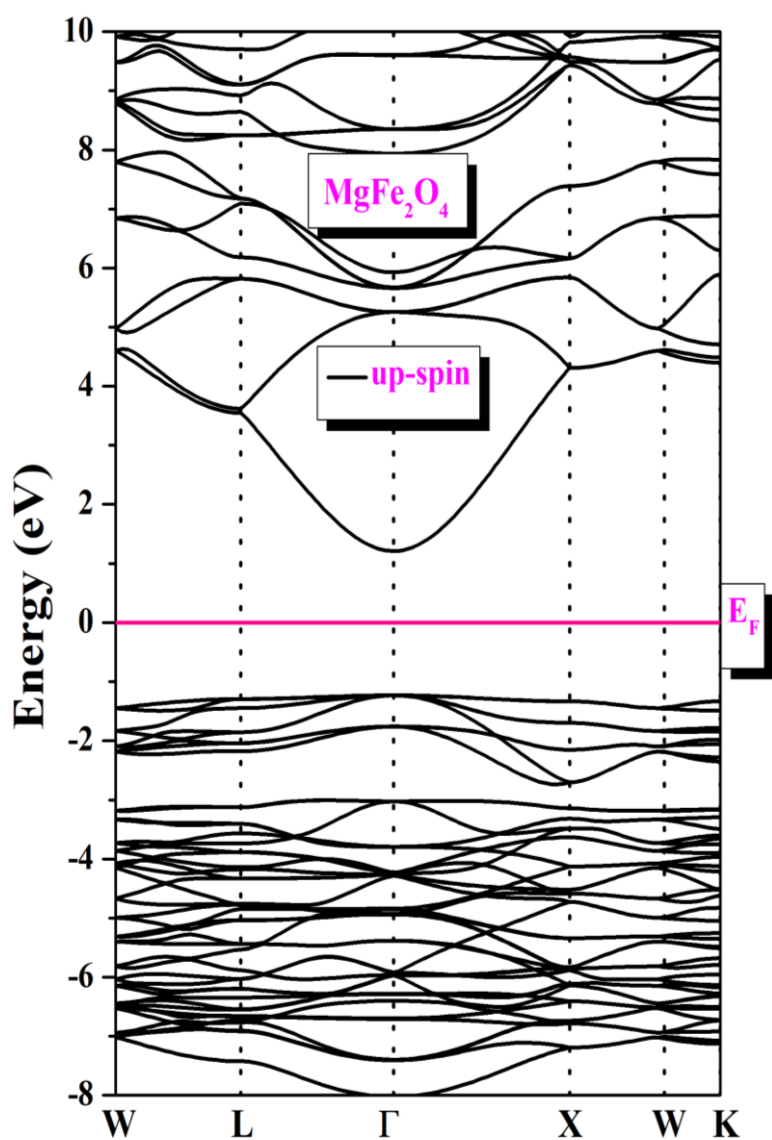


Figure III.6: The up-spin band structures for MgFe₂O₄ along the high-symmetry axes of the Brillouin Zone using GGA-PBEsol.

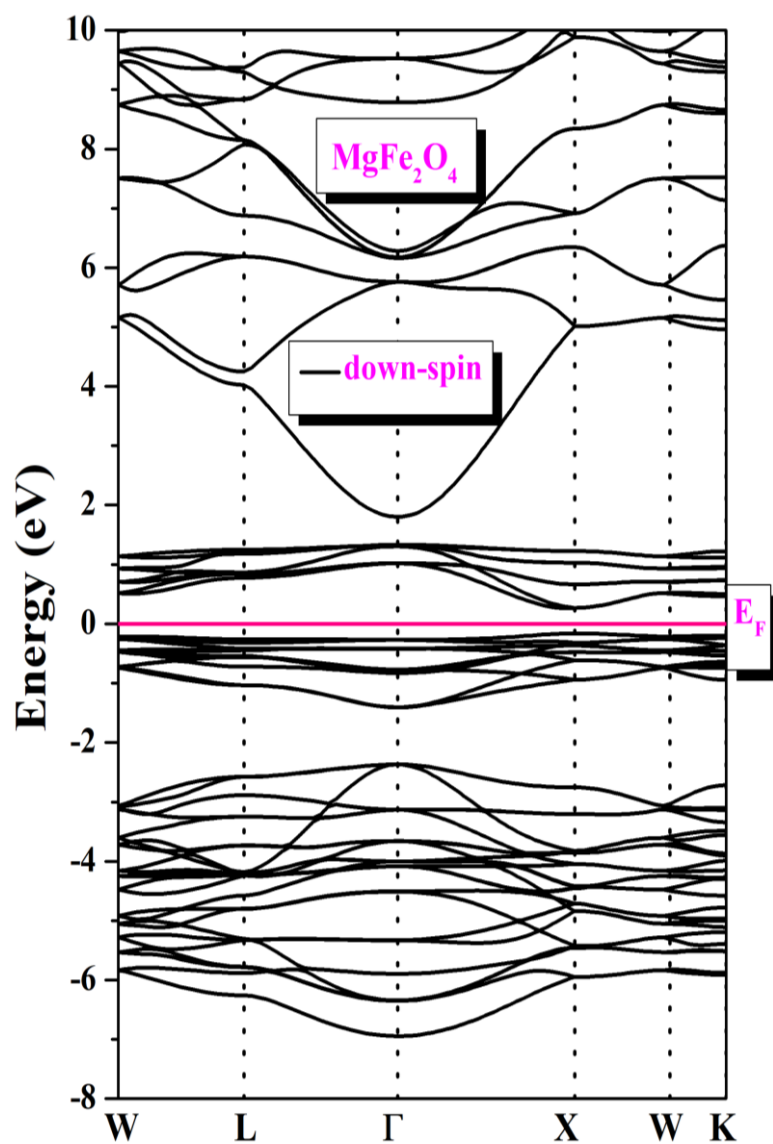


Figure III.7: The down-spin band structures for MgFe₂O₄ along the high-symmetry axes of the Brillouin Zone using GGA-PBEsol.

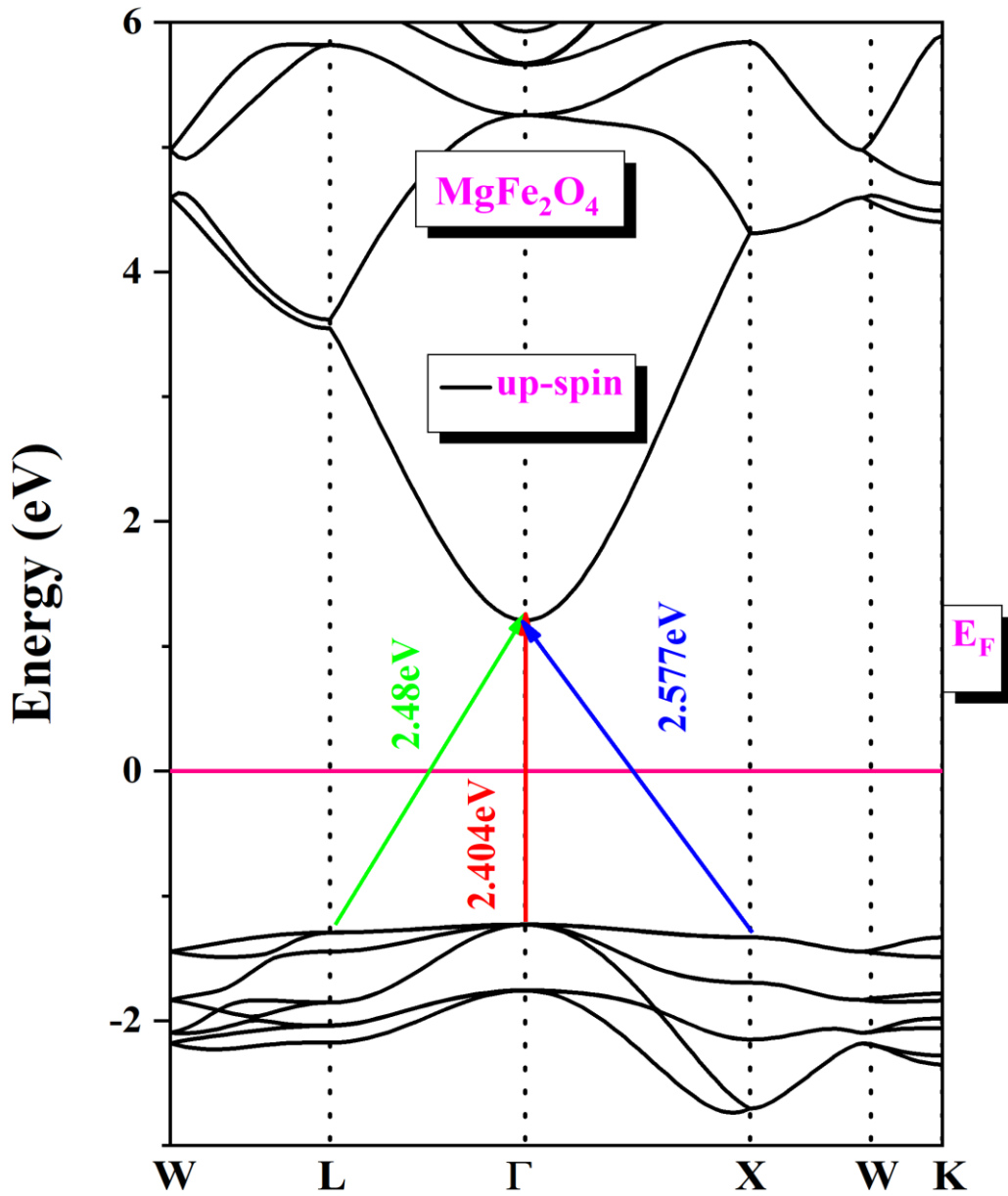


Figure III.8: Enlarged view of the band structure around the fundamental band gap with indication of the values of the fundamental energy band Γ - Γ , energy of the direct transition Γ - Γ and energy of the indirect transition $X - \Gamma$ and L - Γ for the MgFe₂O₄ materials gap.

2.2.III. كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركب

لتوضيح طبيعة شرائط الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية (TDOS: Total density of states) و الجزئية (PDOS: Partial density of states) للمركب $MgFe_2O_4$. تبين الأشكال 9.III، 10.III، 11.III و 12.III كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمادة السبينية $MgFe_2O_4$ ، على الترتيب، باستعمال تقريب ال GGA-PBEsol. يبين الشكل 9.III كثافة الحالات الكلية للمركب المدروس وذلك بتقريب GGA-PBEsol بوجود شريط التكافؤ وحيد، أي المجال الطاقى من -7eV إلى مستوى فارمى E_F يعود تشكل هذا الشريط إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى p لذرات Mg والتحامه مع السوي الطاقى p لذرات O و $4d$ سبين أعلى لذرات Fe (كما تظهره كثافة الحالات الجزئية الأشكال 10.III، 11.III و 12.III) من مستوى فارمى إلى باقى المجال الطاقى فى شريط النقل بالقرب من مستوى فارمى يظهر جليا تواجد السوي الطاقى $4d$ سبين أسفل للذرات Fe ، أما فى باقى شريط النقل فتكون مساهمة المستويات s و p لذرات Fe سبين أعلى و سبين أسفل

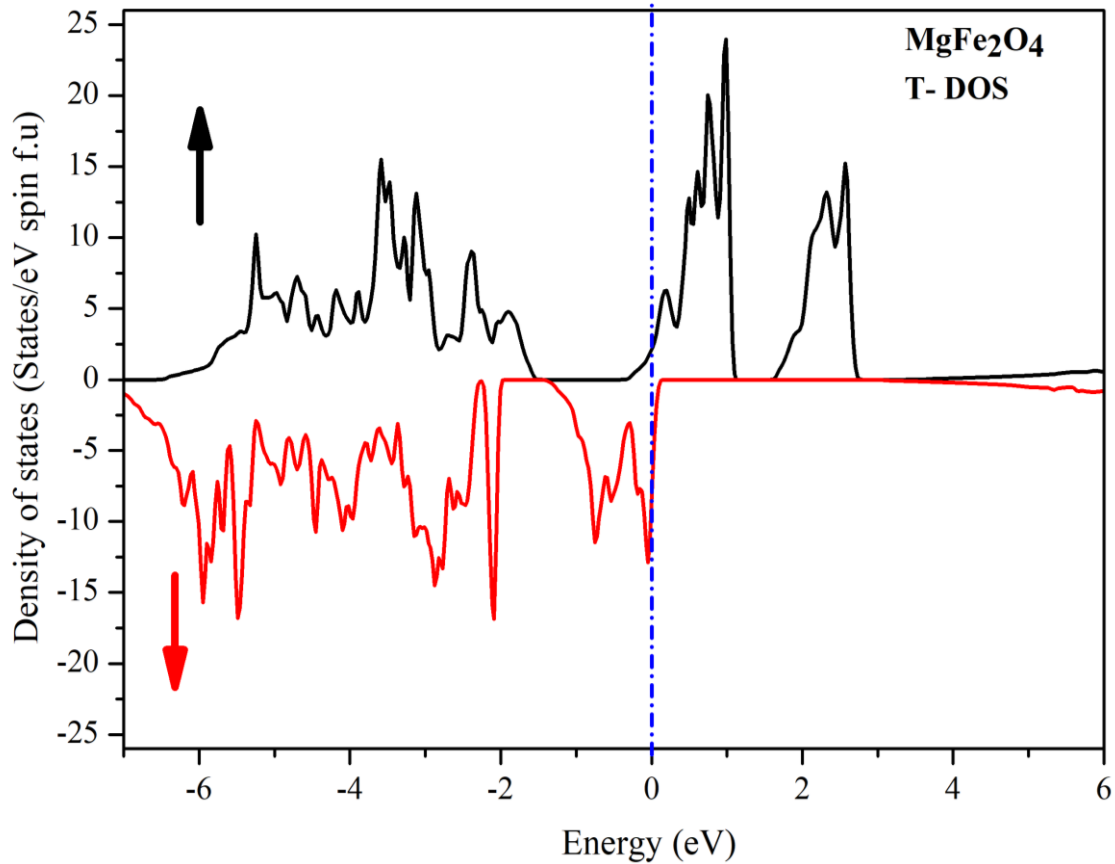


Figure III.9: The total density of states (TDOS) of $MgFe_2O_4$ using GGA-PBEsol.

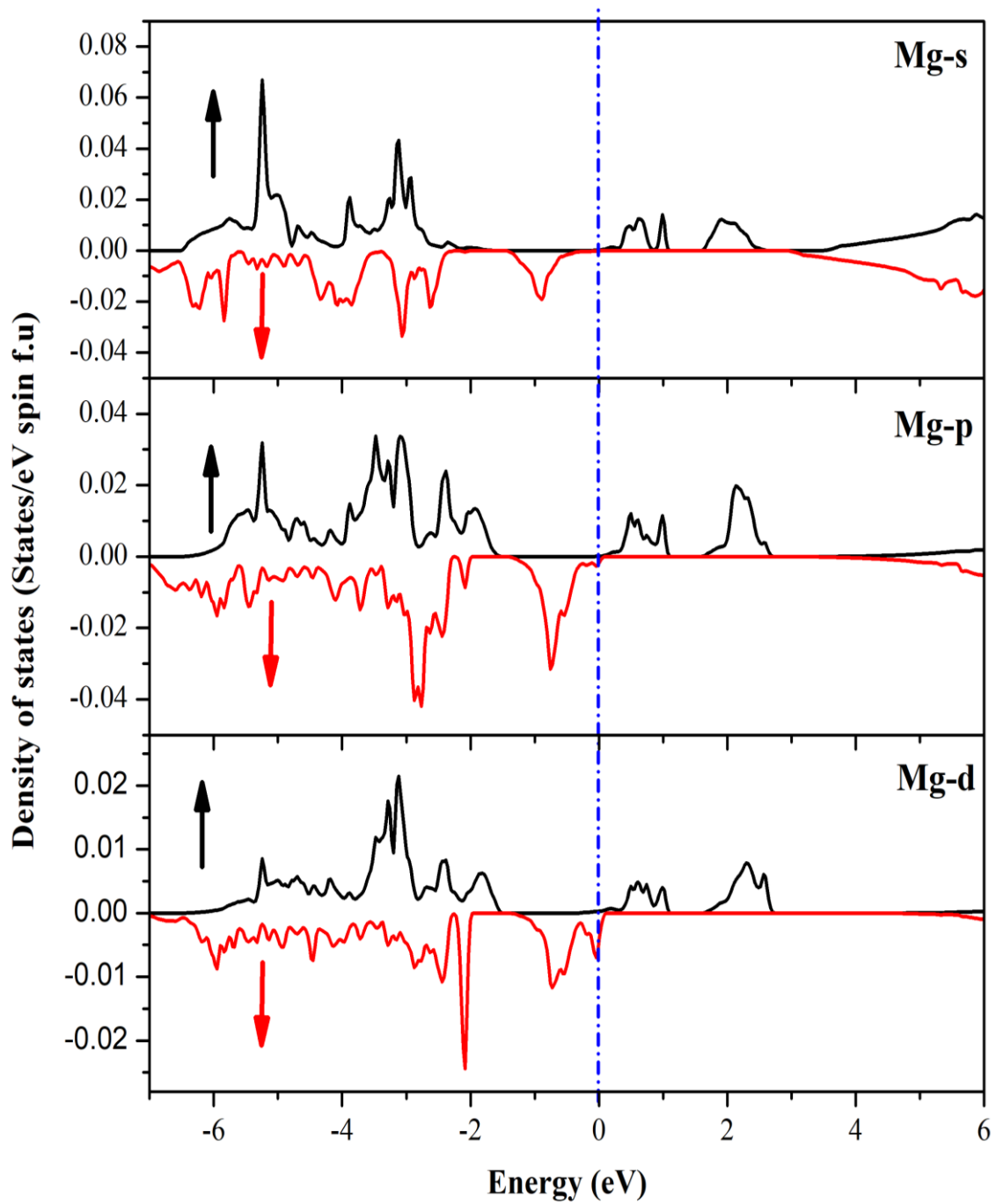


Figure III.10: The spin-polarized partial density of states (PDOS) of MgFe_2O_4 using GGA-PBEsol.

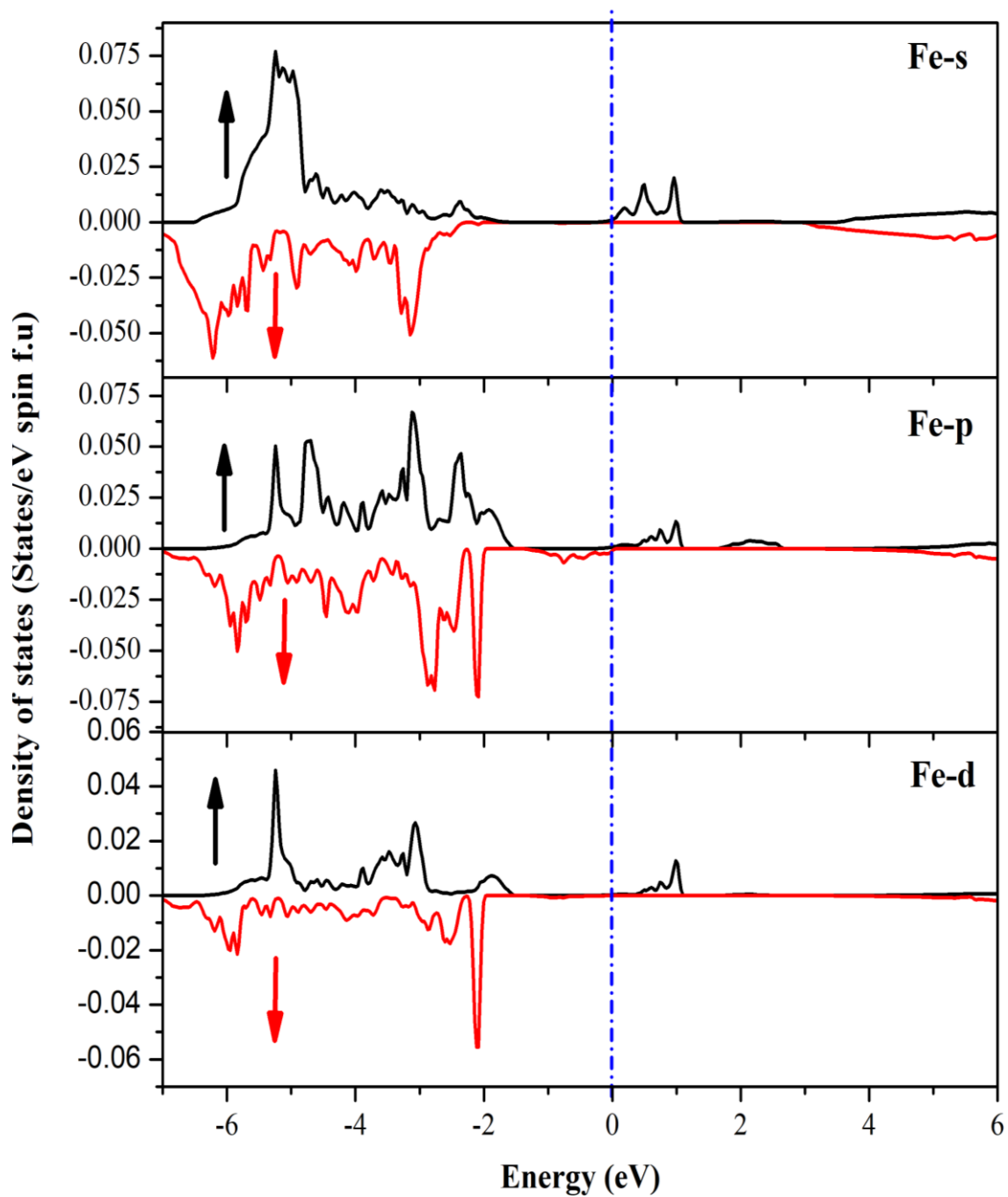


Figure III.11: The spin-polarized partial density of states (PDOS) of MgFe_2O_4 using GGA-PBEsol.

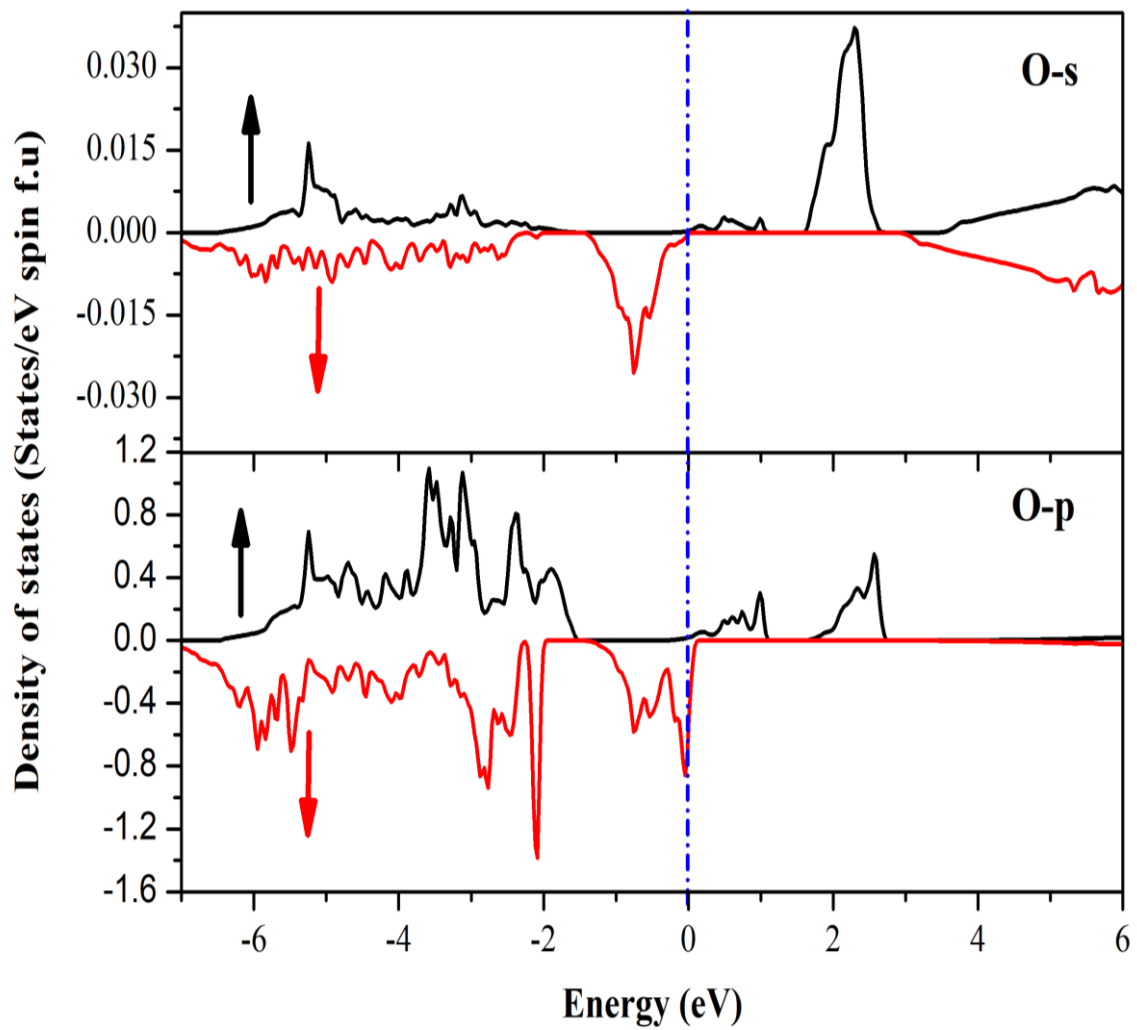


Figure III.12: The spin-polarized partial density of states (PDOS) of MgFe_2O_4 using GGA-PBEsol.

3.III. الخصائص المغناطيسية

1.3.III. السبين الالكتروني

تم اكتشاف في السنوات الأخيرة مصطلح السبين الالكتروني في مجال التكنولوجيا، الذي لا يدرس شحنة الالكترون فقط ولكن يهتم بمجال المعلومات الناتجة عن سبين الالكترونات [6].

بحيث يكشف علاقة التفاعل بين الالكترونات الناقلة والخصائص المغناطيسية للمواد على مستوى الميكروالكتروني، أي يضم درجة حرية السبين للقاعدة التقليدية لإلكترونات أنصاف النواقل، ويظهر ذلك في الدمج بين المجال الالكتروني، الضوئي المغناطيسي (أي السبين متعدد الدوال)، وكمثال على ذلك حقيقة حقل الترانسيستور spin-FET، مصدر ضوء الديود spin-LED، جهاز التجاوب النفقي spin RTD، جهاز تحويل الرسالة إلى رموز encoders، جهاز حل الشفرة Decoders، أجهزة وسائل الاتصال عموماً، وفي أجهزة حفظ المعلومات [6].

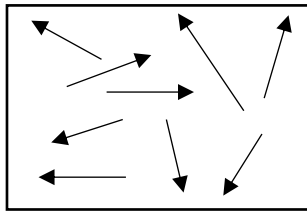
تصنيع الأجهزة سألقة الذكر عن طريق التصنيع الجسيمي لأنصاف النواقل بقاعدة سبين الالكتروني يعتبر واحد من العوائق التقنية، يتطلب البحث في المواد المغناطيسية و أنصاف النواقل تحديات كبيرة و ذلك للاختلاف الموجود في البنى البلورية والروابط الكيميائية [7،8]، معظم أنصاف النواقل المغناطيسية صنعت عن طريق التطعيم، ومن العوائق بعد التصنيع هو درجة الحرارة لإمكانية العبور من الحالة المغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية والمعروفة بدرجة حرارة كيري T_c ، سنذكر على سبيل المثال درجة حرارة كيري لبعض مركبات هسلر $T_c=228K$ للمركبين Mn_2FeSi و Fe_2MnSi ، $T_c=863K$ لمركب Fe_2FeSi ، $T_c=1023K$ لمركب Fe_2CoSi و $T_c=1100K$ لمركب Co_2FeSi حسب المرجعين [9،10].

إن كثير من المواد الموجودة في الطبيعة هي مركبات لامغناطيسية وعند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي تكتسب البعض منها خاصية التمغنط، على المستوى الالكتروني تصطف الالكترونات باتجاه الحقل المغناطيسي الخارجي فترتب على طريقتين والموضحة في الشكل III. 13:

الطريقة الأولى تسمى الحالة المغناطيسية الحديدية وتكون جهة الالكترونات كلها في جهة الحقل (سبين أعلى)، ومن بين الأمثلة مركبات هسلر التالية: Mn_2NiAl ، Mn_2NiSb ، Mn_2NiSn ، Mn_2NiIn ، Mn_2NiGa [11،12].

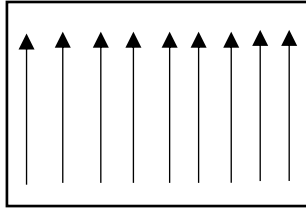
الطريقة الثانية تسمى الحالة ضد المغناطيسية الحديدية وتكون جهة الالكترونات في جهة وعكس جهة الحقل التداول بالترتيب، ومن بين الأمثلة: Pd_2CeIn [13] و $AlSi_2Ce$ [14].

كما يجدر بالذكر أن كل المركبات السابقة يمكنها العبور من الحالة المغناطيسية وال ضد مغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية إذا استخدم معامل درجة الحرارة.



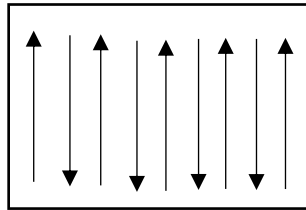
الحالة اللامغناطيسية

(NM)



الحالة المغناطيسية الحديدية

(FM)



الحالة ضد المغناطيسية الحديدية

(AFM)

Figure III.13: The states of the existence of spin electrons material

2.3.III. العزم المغناطيسي:

إن جهة استقطاب الإلكترونات (p) عند مستوي فارمي (E_F) للمواد تعرف بالعلاقة [15]:

$$P = \frac{\rho \uparrow(E_F) - \rho \downarrow(E_F)}{\rho \uparrow(E_F) + \rho \downarrow(E_F)} \quad (III. 5)$$

أين يعرف $\rho \uparrow(E_F)$ و $\rho \downarrow(E_F)$ بدالة كثافة حالات السبين المشغولة عند مستوي فارمي (E_F)، السهمين \uparrow و \downarrow إشارة سبين أعلى وسبين أسفل على التوالي، قيم P تؤول للصفر في حالة المواد اللامغناطيسية و المواد ضد المغناطيسية وتؤول للصفر عند العبور من الحالة المغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية باستخدام درجة حرارة كيري (T_c) [16]، الإلكترونات مستقطبة ($P=100\%$) عند مستوي فارمي (E_F) إذا كانت الحالتين $\rho \uparrow(E_F)$ أو $\rho \downarrow(E_F)$ معدومة.

في مذكرتنا هذه تم دراسة الحالة المغناطيسية، حيث تم حساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي والخاص بالمنطقة البينية للمركب $MgFe_2O_4$ في حالة دالة الموجة النسبية، وباستخدام تقريب GGA-PBE والمبين في الجدول 4.III.

بالنسبة للمركب المدروس في تقريب GGA كانت قيمة العزم المغناطيسي الكلي تساوي

$$\mu = 19.9198 \mu_B$$

Table III.4: Calculated total and partial magnetic moment (in μ_B) for $MgFe_2O_4$ compounds.

Compound	Interstitial region	Mg	Fe	O	Total magnetic moment	
$MgFe_2O_4$	GGA-PBE	1.4592	0.0046	4.0587	0.277	19.9198

الخاتمة

قمنا في هذه المذكرة بدراسة الخواص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية للمادة السبينالية $MgFe_2O_4$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، المدمجة في برنامج WIEN2K. ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط (XC) وذلك من أجل حساب الخواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية.

فيما يخص الخواص البنيوية هناك تقارب جيد بين نتائج حسابات المعاملات البنيوية (ثابت الشبكة البلورية a ، المعامل الداخلي u ، معامل الانضغاط B ومشتق معامل الانضغاط B') مع النتائج التجريبية الموجودة في المنشورات العلمية. حيث قيم ثابت الشبكة البلورية المتحصل عليها باستعمال تقريب ال GGA متوافقة مع القيم التجريبية في حين قيم معامل الانضغاط المتحصل عليه باستعمال تقريب GGA متوافق كذلك مع القيم التجريبية.

أما فيما يخص الخواص الالكترونية فوجدنا نتائج الحسابات للمادة المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة أساسية مباشرة $\Gamma - \Gamma$ ، حيث تتزايد قيم موانع الطاقة مع زيادة الضغط. بالنسبة للخواص المغناطيسية تم تحديد العزم الكلي والجزئي للمركب $MgFe_2O_4$ باستعمال تقريب GGA فوجدنا أن هذا المركب يمكن استعماله في مجال السبين الالكتروني والالكترونات المغناطيسية.

المراجع

- [1] H. Sawada, *Materials Research Bulletin* 30 (1995) 341.
- [2] S.M. Hosseini, *Phys. Stat. Sol. B* 245 (2008) 2800.
- [3] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [4] Mohamed I. M. Omer, A.A. Elbadawi, O. A. Yassin, *Journal of Applied and Industrial Sciences*, 1 (4) (2013) 28-31.
- [5] A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 2774– 2779.
- [6] S. Berri, thèse de doctorat, Université de Sétif 1- Sétif, Algérie, (2013).
- [7] M. Tanaka, *J. Cryst. Growth* 202 (1999) 660.
- [8] G. Prinz and K. Hathaway, *Phys. Today* 48 (1995) 24.
- [9] L. Hongzhi, Z. Zhiyong, M. Li, X. Shifeng, L. Heyan, Q. Jingping, L. Yangxian, W. Guangheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7121.
- [10] B. Balke, S.Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, *Sci. Technol. Adv.Mater.* 9 (2008) 014102.
- [11] S.R. Barman, A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 176401.
- [12] H. Luo, et al., *Physica B: Condens. Matter* 15 (2010) 405.
- [13] A.D. Bianchi, E. Felder, A. Schilling, M.A. Chernikov, F. Hulliger, H.R. Ott, *Z. Phys. B* 99 (1995) 69.
- [14] H. Flandorfer, D. Kaczorowski, J. Grbner, P. Rogl, R. Wouters, C. Godart, A. Kostikas, *J. Solid State Chem.* 137 (1998) 191.
- [15] R.J. Soulen Jr., et al., *Science* 282 (1998) 85.
- [16] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, arXiv:cond-mat/0611179v1 [cond- matm-matrlsci] (2006).

ملخص

قمنا في هذه المذكرة بدراسة الخواص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية للمادة السبينالية $MgFe_2O_4$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، المدمجة في برنامج WIEN2K. ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط (XC) وذلك من أجل حساب الخواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية. هناك تقارب جيد في قيم معاملات البنية البلورية مع النتائج التجريبية المتوفرة. إن دراسة الخواص الالكترونية بينت أن المادة المدروسة تنتمي إلى عائلة أنصاف النواقل ولقد تم تحديد العزم الكلي والجزئي بواسطة الخواص المغناطيسية.

Abstract

In this note, we have studied the structural, electronic, and magnetic properties of the spinel material $MgFe_2O_4$ by using the linearly augmented plane wave method with full potential (FP-LAPW) within the framework of the density function theory (DFT), which is integrated in the program WIEN2K. We have used the generalized gradient approximation (GGA-PBE) to manipulate the exchange-correlation potential (XC) in order to calculate the structural, electronic and magnetic properties. There is a good convergence in the values of the crystal structure coefficients with the available experimental results. The study of the electronic properties showed that the studied material belongs to the family of semiconductors, and the total and partial moments were determined by magnetic properties.