

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/21/2022

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): سواعدي لينة

تحت عنوان

تأثير العينة على الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد

الأحادية في النظام Fe/Rh

تمت المناقشة يوم / / 2022 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا  
مشرفا و مقررا  
ممتحنا

جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة

مزراق فضيلة  
بوصندل عبد المجيد  
بن يطو سامية

السنة الجامعية: 2022/2021

## كلمة شكر

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان العظيم والتقدير العميق إلى الأستاذ المشرف بوصندل عبد  
المجيد أستاذ محاضر بجامعة المسيلة لاقتراح هذا العمل وتوجيهه ومتابعته.

أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذة مزراق فضيلة أستاذة التعليم العالي بجامعة المسيلة على  
الشرف الذي قدمته لي بقبولها رئاسة لجنة التحكيم.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذة بن يطو سامية أستاذة محاضرة بجامعة المسيلة لموافقها على  
مراجعة العمل.

خالص شكري لجميع أفراد عائلتي.

كما نشكر كل من ساعدنا من قريب أو من قريب أو من بعيد ولو بكلمة أو دعوة صالحة.

# الفهرس

.....	مقدمة عامة
1.....	الفصل الأول
1.....	نظرية دالية الكثافة
2.....	1.1 مقدمة
3.....	2.1 نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory
4.....	3.1 تقريب بورن - اوينهايمر
5.....	4.1 تقريب هارترى
6.....	5.1 تقريب هارترى_فوك
8.....	6.1 نظرية دالية الكثافة
9.....	1.6.1 نظرية توماس- فيرمي
11.....	2.6.1 نظريتا هوهنبارغ وكوهن
12.....	3.6.1 معادلة كوهن-شام
14.....	4.6.1 حلول معادلة كوهن - شام
16.....	5.6.1 تقريب كثافة الموضع LDA
16.....	6.6.1 تقريب التدرج المعمم GGA
17.....	1. 7.6 تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA
18.....	8.6.1 تقريب هيبار
19.....	7.1 محدودية وآفاق نظرية دالية الكثافة
19.....	8.1 خاتمة
13.....	الفصل الثاني
13.....	طرق الحساب
13.....	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل
13.....	FP-LAPW
14.....	1.2 مقدمة
14.....	2.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة

16.....	3.2 مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل
18.....	4.2 التفاعل السبيني- المداري
20.....	الفصل الثالث
20.....	النتائج والمناقشة
21.....	1.3 مقدمة
21.....	2.3 تفاصيل الحساب
22.....	3.3 الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية Fe (001)
22.....	4.3 الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) في النظام Fe/Rh
24.....	5.3 كثافة الحالات (DOS)
26.....	6.3 تغيرات العزم المغناطيسي بدلالة k
28.....	الخلاصة العامة
29.....	المراجع

## مقدمة عامة

كانت البنية الإلكترونية والخصائص المغناطيسية للطبقات الأحادية الرقيقة (Les monocouches) للمعادن الانتقالية وخاصة طبقات الحديد نظرا لميزتها المغناطيسية (Ferromagnétique) وتمتلك مغناطيسية ذاتية (Aimantation spontanée) موضوعًا للعديد من مجموعات البحث النظرية والتجريبية على مدار العقد الماضي بسبب خصائصها الفيزيائية المختلفة المثيرة للاهتمام في المجال التكنولوجي الصناعي.

حيث كانت هذه النقطة موضوعًا لعدد كبير من التطورات النظرية التي أدت، في الواقع، إلى استنتاجات متوافقة حول وجود عزوم مغناطيسية على السطوح أو المساحات والطبقات الحديدية الأحادية أكبر من تلك الموجودة في الأشكال الحجمية (massif).

إن نجاح ما يسمى بطرق *ab-initio* القائمة على نظرية دالية الكثافة (DFT)، في استنتاج وشرح الخصائص الفيزيائية للمواد، يعكس فعاليتها ويبرر استخدامها على نطاق واسع. تسمح هذه الأساليب على وجه الخصوص بفهم أفضل لفيزياء المعادن الانتقالية. في الواقع، أثبتت طرق حساب البنية الإلكترونية في تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) فعاليتها في تحديد خصائص الحالة الأرضية. تمت دراسة الأفلام المعدنية الرقيقة بشكل خاص لخصائصها الفيزيائية المحددة للغاية والتي أثبتت أنها مفيدة جدًا في مجموعة متنوعة من التطبيقات الصناعية. ومنها على سبيل المثال، تخزين وتسجيل المعلومات على الأقراص (cartes mémoires, CD, DVD, DD,.....) على الأقراص وصناعة رؤوس التسجيل المغناطيسية (Les têtes magnétiques) وما إلى ذلك. يتضمن العمل الذي نقدمه في هذه المذكرة ثلاثة فصول: في الفصل الأول، نقدم بشكل مفصل عن نظرية دالية الكثافة DFT وكذلك تقريب الكثافة المحلية (LDA)، ثم تقريب التدرج المعمم (GGA) لتحسين هذه الطريقة الأخيرة، وبشكل موجز عن التقريبات السابقة لها انطلاقًا من معادلة شرودينغر. الفصل الثاني مخصص لشرح طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً (FLAPW) وهي المستعملة لحساب البنية الإلكترونية في هذه المذكرة. في الفصل الثالث قمنا بدراسة الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية مع تحليل ومناقشة النتائج وانهيينا بملخص عامة.

# الفصل الأول

## نظرية دالية الكثافة

## 1.1 مقدمة

منذ عشرينيات القرن الماضي تم التوصل الى انه يمكن التعبير عن التفاعل الحادث بين نظام مكون من  $N$  جسيم بعبارة رياضية متمثلة في عبارة شرودينغر والتي تعرف بدالة الموجة وهي أساس الفيزياء الكمية.

هناك عدة طرق وأساليب متبعة في حل معادلة شرودنغر لنظام كمومي والتي يمكن تصنيفها في صنفين:

**الصنف الأول:** ويشمل الطرق المسماة طرق شبه تجريبية ( semi empirical )

وذلك لاحتواء هذه النماذج على بعض المعاملات التي لا يمكن تحديد قيمها إلا بالاستعانة ببعض المعطيات التجريبية.

**الصنف الثاني:** فيشمل الطرق المسماة طرق المبادئ الأولى ab-initio ، هذه الطرق تجعل من الممكن تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لنظام ما كهيكلة الالكتروني وطاقة التأين ... الخ.

في الواقع اتاحت هذه الطرق دراسة وتصنيف البنى وتحولات الطورالمستحث تحت ضغط المعادن البسيطة، لكن هذا ليس هو الحال بالنسبة للمركبات التي تحتوي على معادن اكثر تعقيدا مثل المعادن الانتقالية ذات المدارات  $d$  و  $f$  (اللانتانيدات أو الأتربة النادرة (4f) والأكتينيدات (5f). من ناحية أخرى دراسة الخواص الفيزيائية لهذا النوع من المواد.

أول استغلال لحسابات ab-initio في عام 1985 من قبل م. برينلو ور. كار. Parrinello. and R Car [1] M، ومنذ ذلك الحين أصبح لدراسة الديناميك الجزيئية لأساليب ab-initio صدى كبير وأثمرت هذه الطريقة وانتشرت في العديد من اتجاهات البحث.

لمعرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة نظام الإلكترونات في التفاعل مع بعضها البعض وتفاعلها مع الأيونات.

إن إيجاد خصائص الحالة الأساسية يكون صعب جدا لنظام مكون من  $N$  إلكترون في بلورة، لأن هذه المواد تحتوي على أنوية وإلكترونات تتفاعل كهربائيا فيما بينها ، ولهذا تكون معادلة شرودينغر مستعصية الحل حسابيا، لذلك وضعت عدة تقريبات من بينها، طريقة دالية الكثافة DFT.

## 2.1 نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات، وهي جسيمات سالبة الشحنة، والأنوية الذرية، وهي جسيمات موجبة الشحنة وتكون عادة مرتبة في نظام بلوري شبكي. إذا كان لدينا  $N$  نواة سنكون أمام مسألة تفاعل كهرومغناطيسي لعدد  $N + ZN$  من الجسيمات. بما أن الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة مرتبطة ارتباطا وثيقا بديناميكية هذه الجسيمات الخفيفة فإن وصف هذه الجملة يتطلب استخدام قوانين الميكانيك الكمي. تتعلق خواص المادة الصلبة بحركية هذه الجسيمات الخفيفة. توصف حركية هذه الجملة من الجسيمات الخفيفة في ميكانيكا الكم بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن والتي تعطى بالعلاقة التالية [2]:

$$H\psi = E\psi \quad (1 - 1)$$

حيث  $|\Psi\rangle$  هي دالة الموجة و  $E$  هي طاقة الحالة الأساسية.

$\hat{H}$  هو الهاملتونيان الذي يمثل جميع التفاعلات بين الجسيمات المكونة للبلورة، وفي غياب الحقل الخارجي يعطى الهاملتونيان بالعلاقة:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2 - 1)$$

وتبسط العلاقة الى :

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (3 - 1)$$

حيث:

$T_e$  : الطاقة الحركية للإلكترونات ،  $T_n$  : الطاقة الحركية للنواة ،  $V_{ee}$  : طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون .

$V_{en}$  : طاقة تفاعل نواة - إلكترون ،  $V_{nn}$  : طاقة تفاعل نواة - نواة .

$m_i$  كتلة الإلكترون  $i$  ،  $M_\alpha$  كتلة النواة  $\alpha$  ،  $Z_\alpha$  شحنة الأنوية .

$|R_\alpha - R_\beta|$  المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$  .

$|r_i - R_\alpha|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  و الإلكترون  $i$  .

$|r_i - r_j|$  المسافة بين الإلكترون  $i$  و الإلكترون  $j$  .

$\nabla_i^2$  مؤثر لابلاس علاقته :

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

تتكون المواد الصلبة من عدد كبير من الإلكترونات والأيونات المتفاعلة ، وبالتالي حل معادلة شرودينغر يصبح غير واضح ومستحيل ، مثال : بأخذ 1سم<sup>3</sup> من البلورة التي تحتوي على حوالي  $5 \times 10^{22}$  ، و  $Z = 14$  فإن عدد المتغيرات يصبح  $2 \times 10^{24}$  تقريبا ، ومن المستحيل إيجاد حل عام تحليليا او رقميا كان لهذه المعادلة ، لذا يتطلب استخدام عدد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيطها وحلها .

### 3.1 تقريب بورن - اوينهايمر

ويسمى أيضا التقريب الاديباتيكي الكاظم ، من أجل تقليل تعقيد حل معادلة شرودينغر ، تم تقديم تقريب بورن استنادا الى حقيقة أن النوى أثقل بكثير من الإلكترونات . أي الاعتماد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية ، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من النواة ( كتلة النواة  $M$  تساوي تقريبا من  $10^3$  الى  $10^4$  كتلة الإلكترون  $m$  ) .

في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [3].

في معادلة شرودينغر يتم اهمال الطاقة الحركية للنواة ، بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات  $T_n = 0$  ، و تفاعل الانوية فيما بينها ثابت  $V_{nn}$ . أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل :

$$H_{total} = T_e + V_{nn} \quad (4 - 1)$$

حيث: الهاملتونيان الإلكتروني  $H_e$  يعرف بـ :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (5 - 1)$$

إذن تصبح معادلة شرود ينغر للإلكترونات معرفة كالتالي :

$$H_e \Psi_e(r, R) = [H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(r, R) \quad (6 - 1)$$

يوصف هذا التقريب بأنه ثابت الحرارة (كاظم) adiabatic لأنه يفصل المشكلة الإلكترونية عن مشكلة اهتزازات الشبكة. يمكننا دائم تقديم  $T_n$  و  $V_{nn}$  لمعالجة مشكلة الاهتزازات الشبكة (الفونونات) على افتراض انه لا يوجد تبادل للطاقة بين النظام الإلكتروني من ناحية ، وأنماط الاهتزاز من ناحية أخرى.

بواسطة هذا التقريب تم اختصار متغيرات النظام من  $(Z+1)N$  جسيم الى  $ZN$  جسيما ، وفي الغالب لا يمكننا حل المعادلة (6 - 1) تحليليا ولا رقميا ، لذا أوجدت وطورت طرق أخرى لحل معادلة شرود ينغر كالتالي تعتمد على الدالة الموجبة المسماة طريقة هارترى - فوك، وأخرى باستخدام كثافة الإلكترون  $\rho$  لنظرية دالية الكثافة.

## 4.1 تقريب هارترى

ويعرف أيضا بتقريب الحقل المتوسط، حيث يعتمد تقريب هارترى على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك بشكل منفرد ومستقل في حقل متوسط متولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى.

أي يتغير لدينا المشكل من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد [4] ، وبالتالي يصبح من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر للدوال الأحادية الإلكترونية بحيث:

$$\Psi_{e(r_1, r_2, \dots)} = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (7-1)$$

كما تصبح طاقة النظام عبارة عن مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (8-1)$$

يمكن كتابة الهاملتونيان للإلكترون  $i$  بالشكل التالي :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (9-1)$$

حيث:

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \left( \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \right)$$

$$U_i(r_i) = - \sum_a \left( \frac{z_a \alpha e^2}{|r_i - R_a|} \right)$$

إذن يمكننا كتابة معادلة شرود ينغر للإلكترون الواحد والتي تسمى معادلة هارترتي على النحو التالي:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right) \psi_i(r_i) = E \psi_i(r_i) \quad (10-1)$$

## 5.1 تقريب هارترتي\_فوك

في عام 1930م بين العالم فوك أن الدالة الموجية لهارترتي (معادلة شرودينغر للجسيم الواحد) لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي، لأن الإلكترون عبارة عن فيرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارترتي، و لتجاوز هذا القصور الموجود في تقريب هارترتي قام فوك

بتصحيح هذا العيب وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث يوجد  $N!$  احتمال لوضع  $N$  إلكترون

على  $N$  موضع :

على سبيل المثال أول احتمال وضع  $N$  إلكترون في موضع  $N$  :

$$(\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N)) \quad (11-1)$$

احتمال اخر :

$$(\psi_1(r_1)\psi_2(r_3)\psi_3(r_2)\dots\psi_N(r_N))$$

وهكذا بتطبيق كل التبديلات نحصل على  $N!$  حد لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بكل محدد يسمى "محدد سلاتر [5]"

$$\psi_e = \psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (12-1)$$

حيث:  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : ثابت التوحيد  $r$

$$E = \int \psi^*(r_1, r_2, r_3, \dots) \left[ \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i, \dots, R_1, \dots) \right) \right] \psi(r_1, r_2, r_3, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \int \psi^*(r_1, r_2, r_3, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi(r_1, r_2, r_3, \dots) dr \quad (13-1)$$

ويمكن كتابتها أيضا بالشكل التالي:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) + V_i(r) \psi_i(r) V_H(r) \psi_i(r) - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \psi_j^*(r) \psi_i(r) \psi_j(r) = E_i \psi_j(r) \quad (14-1)$$

الحد الذي أحدث فرقا بين تقريب هارترى وتقريب هارترى- فوك هو حد كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_X = - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \psi_j^*(r) \psi_i(r) \psi_j(r) = E_i \psi_j(r) \quad (15-1)$$

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلًا نوعًا ما، بالإضافة إلى أنه غير دقيق، ففي الواقع يهمل تقريب هارترى-فوك تفاعلًا كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة. فمن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة حيث يعتمد احتمال وجود إلكترون في الموضع  $r$  على وجود الإلكترونات في الموضع  $r'$ . ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة تقريب هارترى-فوك دائما مبالغ فيها.

هناك بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

## 6.1 نظرية دالية الكثافة

تعد نظرية دالية الكثافة ( Density Functional Theory ) DFT حاليا واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في الحسابات الكمية للبنية الإلكترونية للمادة (الذرات، الجزيئات والمواد الصلبة) في فيزياء المواد المكثفة وكذلك في كيمياء الكم، وتعود أصولها إلى النموذج الذي طوره العالمان توماس وفيرمي في أواخر العشرينات [6, 7].

تم استخدام الكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي لوصف خصائص البنية الإلكترونية لنظام المادة، لكنه لم يبرهن إلا من خلال نظريتي هوهنبارغ وكوهن، والتي استعملت في كتابة كل المؤثرات -شكل الكمون، دالة الموجة لتحديد الطاقة الكلية  $E$ ، وعنصر الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  التي تكون كدالة للإحداثيات  $(x,y,z)$  - تكتب الطاقة الكلية  $E$  لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = \rho(r) \quad (16 - 1)$$

تعد الدراسة على المستوى الذري للخصائص البنيوية، المرنة، الإلكترونية والمغناطيسية لبلورة دورية واحدة من الموضوعات التقليدية لفيزياء الحالة الصلبة.

في نظرية دالية الكثافة، يتم التعبير عن خصائص الحالة الأساسية (دالة الموجة) لنظاما بلوريا دوريا يتكون من  $N$  نوى ذرية في تفاعل متبادل مع الإلكترونات كدالة لكثافة الإلكترون، أي تقليل إحداثيات المتغيرات غير المعروفة، وإعادة صياغة مشكلة الكم  $N$  جسم الى مشكلة أحادية الجسم أو ثنائية، وتم اقتراح العديد من النماذج النظرية لتفسير القياسات التجريبية أو التنبؤ بآثار او تشكيل مواد جديدة .

### 1.6.1 نظرية توماس - فيرمي

في سنة 1927م صاغ كل من توماس و فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [8, 9]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريليون وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، أي أنه نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات. حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليون المقسمة.

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، وتكتب الطاقة الكلية للنظام  $E$  على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (17 - 1)$$

وتعطى كثافة الغاز المتجانس بـ:

$$\rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right) \frac{1}{3\pi^2} \quad (18 - 1)$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس تعطى بـ:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (19 - 1)$$

حيث:

$\epsilon_i$ : طاقة النظام عند الموضع  $x$ .

$\rho$ : كثافة الغاز المتجانس.

$E_f$ : طاقة فيرمي.

من المعادلتين السابقتين (18 - 1) و (19 - 1) نجد :

$$E_f = \frac{h^2 \rho^{\frac{2}{3}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (20 - 1)$$

$$T = \frac{3 h^2 \rho^{\frac{5}{3}}}{5 2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (21 - 1)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \quad (22 - 1)$$

أي:

$$T_{HF} = \frac{3 h^2}{5 2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (23 - 1)$$

وكما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات ولا يأخذ بعين الاعتبار

ارتباط الإلكترونات. إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فيرمي تأخذ الشكل التالي:

$$T_{TF} = \frac{3 h^2}{5 2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (24 - 1)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

أولاً: فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (25 - 1)$$

ثانياً: فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (26 - 1)$$

### 2.6.1 نظريتا هوهنبارغ وكوهن

في عام 1964م قام كل من العالمان هوهنبارغ وكوهن بوضع القاعدة الأساسية للنظرية الدالية للكثافة من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص

النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به و أوجد تطبيقاً له.

نظرية هوهنبارغ-كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة وتتخصص في نظريتي أساسيتين هما:

✓ **النظرية الأولى:** بالنسبة لأي نظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي  $V_{ext}$  (كمون الانوية) فان الطاقة الكلية للنظام تعرف بالكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$ ، أي جميع خصائص النظام

يمكن معرفتها إذا عرفت الكثافة الإلكترونية.

$$E = E_\rho \quad (27 - 1)$$

$$E(r) = F[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (28 - 1)$$

حيث:  $\int \rho(r)V_{ext}(r)dr$  : يمثل إلكترون-نواة.

$F[\rho]$  : هي دالة هوهنبارغ-كوهن وتعرف على أنها دالة وحيدة من أجل أي نظام متعدد الإلكترونات ويمكن كتابتها على الشكل التالي :

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (29 - 1)$$

$F(\rho)$  : دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$T[\rho(r)]$  : الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.

$V_{e-e}[\rho(r)]$  : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

لكن لم تُعرف العبارة التحليلية لهذين المقدارين.

✓ النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة

الأساسية  $\rho_{fond}(r)$  وتكتب بالشكل التالي:

$$E_{\rho fond} = \min E(r) \quad (30 - 1)$$

$$E(r) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (31 - 1)$$

$$E(r) = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (32 - 1)$$

$$E(r) = \langle \psi | F(\rho) | \psi \rangle \quad (33 - 1)$$

$T$  : الطاقة الحركية للإلكترونات.

$V$  : كمون تفاعل الإلكترونات.

$F(\rho)$  : دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

إن معرفة  $F(\rho)$  يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية لجميع الأنظمة.

### 3.6.1 معادلة كوهن-شام

إن حركة الإلكترونات يصعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما أن مبدأ باولي

للاستبعاد يجعل الأمور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب أخذها بعين الاعتبار [10]. ولتحقيق

هذه الغاية، قام كل من كوهن وشام بتطوير نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودينغر بهدف تحديد الدوال الموجية التي توافق أقل قيمة للطاقة الكلية.

إذن تم التغلب على هذه المشكلة باستخدام نظام فعلي للإلكترونات مستقلة (غيرمتفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة  $V_{eff}(r)$  ناتجة عن الانوية والإلكترونات الأخرى، بحيث يكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي، مع الأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي [11]، وتعطى طاقة كوهن-شام بالعلاقة الآتية:

$$E_{KS} = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (34 - 1)$$

$$E_{KS} = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (35 - 1)$$

$$T_s = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \Psi_i | \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 | \Psi_i \rangle \quad (36 - 1)$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad (37 - 1)$$

حيث:

$T_s$ : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم

واحد  $(\Psi_i)$ .

$E_H$ : طاقة هارترى أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

يعتمد وصف حالات الإلكترونات الحرة على كل من طاقة هارترى وطاقتها الحركية، رياضياً يتم أخذ

الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة بالإضافة إلى الفرق بين طاقة

التفاعل الحقيقية وطاقة هارترى في عبارة طاقة التبادل-ارتباط  $E_{XC}$  و التي تعطى بالشكل:

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_s(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (38 - 1)$$

وبتطبيق مبدأ التغيرات:

$$\frac{\delta E_{XS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad (39 - 1)$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$  نحصل على ما يسمى بمعادلات كوهن-شام:

$$H_{KS} \Psi_i(r) = (T_s + V_{eff}(r)) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (40 - 1)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad (41 - 1)$$

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (42 - 1)$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (43 - 1)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \text{ كمون التبادل-ارتباط.}$$

#### 4.6.1 حلول معادلة كوهن - شام

تعطى دالة الموجة الأساسية كالتالي [12]:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (44 - 1)$$

حيث:

$C_{ij}$  : معاملات النشر لدالة الموجة.

$\varphi_j$  : دالة الموجة.

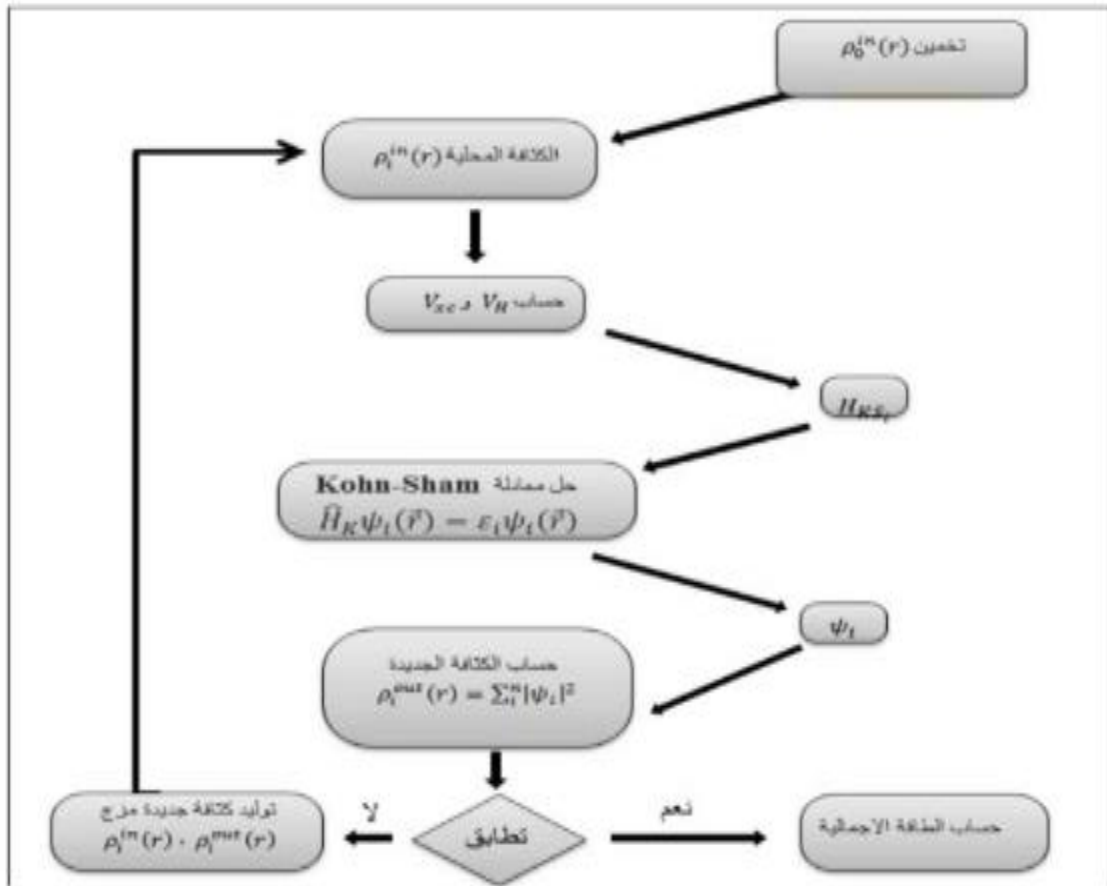
حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل  $C_{ij}$  لكل مدار مشغول، بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، ويتم حسابها في النقاط عالية التناظر في منطقة بريليون الأولى لتسهيل الحساب، ولوجود قوى التناظر بين الإلكترونات لشحنتها السالبة تم استخدام حلقة تكرارية والممثلة في الشكل أسفله ، ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة  $\rho_{in}$  في الحساب.

حلول معادلة كوهن-شام تعطى بالعلاقة التالية:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = S \quad (45 - 1)$$

حيث:  $H$ : هاميلتون كوهن - شام.

$S$  مصفوفة التغطية.



الشكل (1.1): حلقة تكرارية لحل معادلة كوهن-شام

يوجد عيب في طريقة كوهن-شام يتمثل في غموض عبارة كمون التبادل-ارتباط ما يجعل حل المعادلات صعباً

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (46 - 1)$$

لذلك مر كمون التبادل-ارتباط بالعديد من العمليات التقريبية، لكن لحد الآن لم يتم التوصل إلى الشكل الدقيق والمضبوط لهذا الكمون.

## 5.6.1 تقريب كثافة الموضع LDA

طُرِحَ هذا التقريب من طرف كوهن وشام عام 1965، يتمثل في تقريب الكثافة الموضعية (LDA)، والتي تعتمد على فكرة استبدال الكثافة الإلكترونية لنظام حقيقي بكثافة غاز الإلكترون المتجانس، بمعنى آخر أنه في منطقة صغيرة، يتم توزيع شحنة غاز غير متجانس على كثافة سائلة لشحنة غاز متجانس، أي اعتبار النظام غير المتجانس أنه متجانس [13]. يتم التعبير عن طاقة التبادل والارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} \rho(r) d^3r \quad (47 - 1)$$

أين:

$\varepsilon_{xc} \rho(r)$  طاقة التبادل والارتباط لجسيمات غاز الإلكترون المنتظم (المتجانس)، ويتم تحديدها بواسطة إعدادات أولية وتقسّم إلى قسمين : طاقة التبادل وطاقة الارتباط حيث :

$$\varepsilon_{xc} \rho(r) = \varepsilon_x \rho(r) + \varepsilon_c \rho(r) \quad (48 - 1)$$

أي عند نقطة واحدة  $r$  و  $\rho$  ثابت ، فإن طاقة التبادل والارتباط لكل إلكترون من ذرة غاز متجانس المعبر عنه بـ  $E_{xc}(r)$  تساوي طاقة التبادل والارتباط لإلكترون غاز غير متجانس .

مساهمة التبادل يمكن تحديدها بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس:

$$\varepsilon_c = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (49 - 1)$$

أما بالنسبة لمساهمة الارتباط التي يصعب تقييمها، وعادة ما يتم تحديدها من خلال محاكاة مونتني كارلو الكوموية

## 6.6.1 تقريب التدرج المعمم GGA

تقريب التدرج المعمم GGA هو تحسين لتقريب كثافة الموضع في معالجة طاقة التبادل والارتباط، والتي يمكن جعلها تعتمد ليس فقط على الكثافة الإلكترونية ولكن أيضا على تدرجها  $\nabla\rho(r)$  وبالتالي فإن

الدالة  $E_{xc}\rho(r)$  حسب الطبيعة غير المنتظمة لغاز الإلكترون [14] في هذه الحالة، يمكن جمع مساهمتها من الطاقة الكلية للنظام بشكل تراكمي من كل جزء لغاز غير منتظم كما لو كان محليا، وتكتب على الشكل:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f\rho(r), \nabla\rho(r) d^3r \quad (50 - 1)$$

$\nabla\rho(r)$ : يعبر عن التدرج في الكثافة الإلكترونية.

$E_{xc}\rho(r)$ : يمثل طاقة التبادل والارتباط الإلكتروني في نظام تفاعلي غير منتظم.

$f$ : دالة الكثافة المحلية ويعرف معامل تدرجها في شكل تحليلي لتسهيل العمليات الحسابية.

هناك العديد من إصدارات GGA وعلى سبيل المثال:

GGA-PBE [15]، GGA-SOL[16]، GGA-WC [16]، وبيردو وآخرون [17].

هذه الطريقة تؤدي بالتأكيد إلى زيادة منهجية في إعدادات الشبكة لبعض المواد التي تحتوي على عناصر ثقيلة، ولكن بالمقارنة مع LDA تعمل GGA على تحسين الدقة على إجمالي الطاقات وخصائص الحالة الأساسية، وهذا هو سبب الاستخدام المكثف لـ DFT من قبل الفيزيائيين والكيميائيين.

### 1. 7.6 تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA

إن استخدام مبدأ السبين الإلكتروني أو ما يسمى بمبدأ باولي يعطي درجة حرية إضافية، لذلك استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية وذلك بتمديد LDA إلى LSDA من أجل تحديد طاقة التبادل-ارتباط.

عبارة طاقة التبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) d^3r \quad (50 - 1)$$

حيث:  $\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$

عموماً، تقريب كثافة الموضع وتقريب كثافة الموضع للسبين يعطيان نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية، وذلك من خلال تحديد التغيرات في مجال الطاقة وإعطاء قيم جيدة لثوابت المرونة.

### 8.6.1 تقريب هيبار

عموماً هذا التقريب وجد من أجل الأنظمة ذات التفاعل الكولومبي القوي بين المدارات d أو f وذلك باستخدام طريقة DFT+U التي تجمع بين طريقة DFT (LSDA أو GGA) و هاملتونيان هيبار و بمعنى آخر معالجة الأنظمة التي تحتوي على المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [18]. هناك نسخة بسيطة اقترحها ديداروف وآخرون تعتمد على الهاملتونيان والمعطى بالعلاقة:

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum m, m', \sigma \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum m \neq m', \sigma \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (52 - 1)$$

حيث:

U و J هما مميزا التفاعل الكولومبي. U هي إعداد هيبار ذات المتوسط الكروي، والتي تصف تكلفة الطاقة لوضع إلكترون إضافي في موضع معين، و يمثل J طاقة التبادل.

n : المشغل الذي يعطي عدد الإلكترونات بالمدارات المشغولة للسوي الطاقوي d أو f.

m و m' تأخذ القيم -2، -1، 0، 1، 2 وتشير لمختلف المدارات.

$\sigma = -1$ ،  $\sigma = +1$  تشير إلى حالات السبين.

وتأخذ الطاقة العلاقة التالية :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum m, \sigma (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (53 - 1)$$

## 7.1 محدودية وآفاق نظرية دالية الكثافة

نظرا لما قدمته نظرية دالية الكثافة (DFT) من العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، أخذت محل اهتمام الكثير من العلماء والأبحاث الفيزيائية والكيميائية. أين تغلبت على الكثير من الصعوبات التي واجهتها النظريات السابقة الكمومية.

إلا أنه ورغم إيجابيات هذه النظرية ، تبقى تحوي العديد من العيوب والمشاكل ، أهم هذه المشاكل هو استعمال التقريبات في وصف أنظمة متعددة، فليست هناك قواعد دقيقة أو معايير لاختيار دالة دون دالة أخرى ، رغم هذه العيوب إلا أن نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لازالت هي الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة حاليا وهي دائما في تطور مستمر للتغلب على هذه العيوب.

### 8.1 خاتمة

في هذا الفصل تطرقنا إلى أهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الأنظمة الفيزيائية والتي لم تستطع ميكانيك الكم دراستها وواجهت صعوبات في ذلك. من أهم هذه التقريبات تقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتر-فوك. كما تطرقنا بالتفصيل إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) والتي جاءت أساسا لتبسيط معادلة شرودينغر من خلال استعمال الطاقة حيث من مميزات هذه كدالة لكثافة الإلكترونات الكلية، النظرية إجراء الحسابات وإعطاء قيم دقيقة في وقت قصير مقارنة بالتقريبات الأخرى السابقة.

الفصل الثاني

طرق الحساب

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

والكمون الكامل

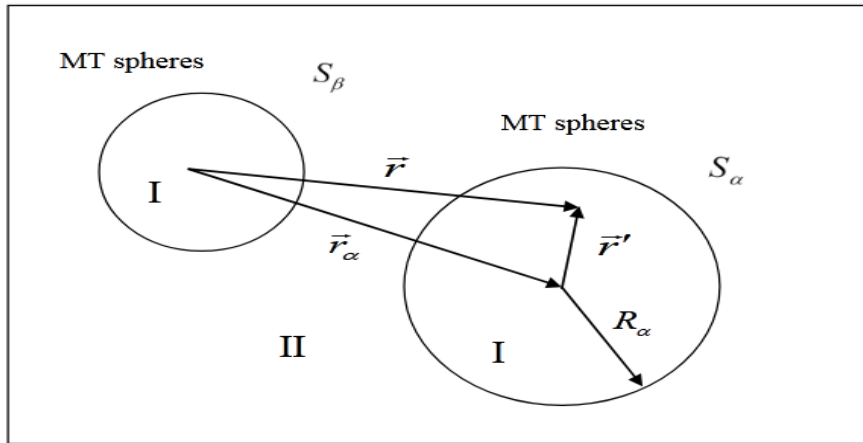
**FP-LAPW**

## 1.2 مقدمة

لقد أدى البحث إلى تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة وفعالية لحساب البنية الإلكترونية للذرات والجزيئات والمواد ومنه التنبؤ بخواصها البنيوية والإلكترونية والميكانيكية والضوئية والمغناطيسية وغيرها، حيث تستمد هذه الطرق الحسابية فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية.

## 2.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة

في سنة 1937، تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW (Augmented Plane Wave) بواسطة سلاتر Slater [19] الذي اعتبر أنه في محيط النواة الذرية، تكون كمونات ودوال الموجة على شكل الكمون "Muffin-Tin" MT الذي يوجد به تناسق كروي داخل المجال MT من دائرة نصف قطرها  $R_\alpha$  الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين حسب الشكل (1.2).



الشكل (1.2): تقسيم الفضاء إلى مناطق كروية (I) وانغراسية (II).

**المنطقة الأولى:** داخل الكرة MT حيث تحاط كل ذرة بكرة (ذرة  $\alpha$  تحيط بها كرة نصف قطرها  $R_a$ ) وتشمل كل من الأنوية و الإلكترونات الشديدة الارتباط بها.

**المنطقة الثانية:** المنطقة البينية التي تحيط بالكرات، أو الفضاء غير المشغول بالكرات وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

في هذه الحالة تكتب دالة الموجة  $\phi(r)$  بالشكل :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)} & r > R_a \end{array} \right\} \quad (1-2)$$

$R_a$  : نصف قطر الكرة MT.

$\Omega$ : حجم الخلية .

$A_{lm}$  و  $C_G$  : هي معاملات التطور في التوافقيات الكروية  $Y_{lm}$  .

الدالة  $U_l$  هي حل منظم لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي المكتوب على الشكل:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2-2)$$

$V(r)$  يمثل الجزء الخاص بالكمون ، و  $E_l$  تمثل الطاقة الخطية ، في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في

العلاقة (2-2) تكون متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية. تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة MT. من

أجل الدوال الشعاعية  $U_1$  و  $U_2$  الموافقة للقيم الذاتية  $E_1$  و  $E_2$  تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (3-2)$$

ولضمان استمرارية الدالة  $\emptyset(r)$  على سطح الكرة MT تنتشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البيئية. المعاملات الطاقوية  $E_l$  تسمى معاملات التغير في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW وبعد الحسابات الجبرية نحصل على :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|k + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (4 - 2)$$

الدوال الذاتية المعرفة بـ G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي تتحصل على دالة أساسية APW، والتي تعتبر لمعادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة  $E_l$ ، والحصول على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G.

طريقة الموجة المستوية المتزايدة تعترضها بعض الصعوبات المتعلقة بالدالة  $U_l(R_\alpha)$  والتي تظهر في المعادلة (2-3)، وفقا لقيمة المعامل  $E_l$ ، يمكن أن تصبح قيمة الدالة  $U_\alpha(R_\alpha)$  صفراً على سطح الكرة MT، مما يؤدي إلى فصل الدوال الشعاعية عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البيئية. لحل هذا المشكل أدخل كولينغ Koelling [20] واندسون [21] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة التي تركز أساساً على تمثيل الدالة الشعاعية  $\emptyset(r)$  خارج الكرة MT بترتيبات خطية  $U_l(r)$ ، ونظراً لاملاكها مشتقات بالنسبة للطاقة  $U_l(r)$  سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً.

(Linearized Augmented Plane Wave).

### 3.2 مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ، الدوال الأساسية في مجالات MT هي مجموعات خطية من الدوال الشعاعية

$U_{lm}(r)$  ،  $Y_{lm}(r)$  ومشتقاتها. يتم تعريف الدالة  $U_{lm}$  كما هو الحال في طريقة APW (2 - 2) ويجب أن تحقق الدالتين  $U_{lm}(r)$  و  $Y_{lm}(r)$  الشرط التالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = r U_l(r) \quad (5 - 2)$$

في الحالة غير النسبية ، وعلى سطح الكرة تضمن هاتان الوظيفتان الشعاعيتان  $U_1$  و  $U_2$  الاستمرارية للموجات المستوية خارج الكرة MT، ثم تصبح دالة الموجة المستوية المتزايدة LAPW دالة أساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW.

الدوال LAPW هي موجات مستوية فقط في المناطق الحرة ( خارج MT ) كما هو الحال في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة. أما داخل الكرة فالدوال LAPW هي الأنسب من الدوال APW باختلاف  $U_l$  قليلاً عن عصابة الطاقة E. التراكب الخطي يعيد إنتاج الدوال الشعاعية بشكل أفضل من الدوال APW. لذلك يمكن نشر الدوال  $U_1$  وفقاً لمشتقتها  $U_l$  والطاقة  $E_l$  حسب العلاقة :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (6 - 2)$$

أين  $O((E - E_l)^2)$  : يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

تضمن طريقة FP-LAPW استمرارية دالة الموجة على سطح الكرة MT، لكنها تفقد دقة الحسابات مقارنة مع طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، بينما تسبب هذه الطريقة خطأً في دوال الموجة بترتيب  $\left(\frac{E - E_l}{E_l}\right)^2$  و آخر في عصب الطاقة بترتيب  $(E - E_l)^4$ . على الرغم من ذلك فإن الدوال LAPW تشكل أساساً جيداً يسمح بالحصول على جميع عصب التكافؤ في منطقة عالية الطاقة، و في حالة التعذر يمكن تقسيم هذه الأخيرة (الطاقة) الى جزئين، وهو تبسيط كبير مقارنة بطريقة APW.

بشكل عام لا تنشأ مشكلة الاستمرارية على سطح كرة MT في طريقة LAPW إذا كانت  $U_1$  صفراً على سطح الكرة، و مشتقتها  $U_l$  تختلف عن الصفر. لذلك اقترح تاكيدة وكيلبر Takeda and Kubler [22]

تعميماً لطريقة LAPW التي تستخدم فيها الدوال الشعاعية  $N$  ومشتقاتها  $(N-1)$ ، وكل دالة شعاعية لها الإعدادات الخاصة بها  $E_{li}$  لتجنب الخطأ المتعلق بالخطية، حيث نجد أن طريقة FP-LAPW قياسية من أجل  $N = 2$  و  $E_{l1}$  و  $E_{l2}$  متقاربين، ويمكن تقليل الخطأ لما  $N > 2$ ، والذي يتطلب استخدام المشتقات عالية المستوى لتحقيق التقارب، اين تستغرق وقت حساب أكبر بكثير من الطريقة القياسية، لذا قام سينغ Singh [23].

بتعديل هذا النهج من خلال إضافة مدارات محلية في القاعدة، دون زيادة طاقة القطع (cutoff).

الدوال الأساسية لطريقة FP-LAPW هي موجات مستوية في المنطقة البينية و الدوال الشعاعية الرقمية داخل الكرات  $MT$ ، بشرط استمرار الدوال الأساسية ومشتقاتها على سطح الكرة  $MT$  وبالتالي فإن بناء الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل يحدد:

- الدوال الشعاعية  $U_l(r)$  ومشتقاتها بالنسبة للطاقة  $E_l(r)$ .
- الشروط الحدودية و معاملات  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$ .

إن توفير الشروط الحدودية تسمح بتحديد قطع العزم الزاوي والممثل للكرات في حدود معاملات الأمواج المستوية، القطع  $l_{max}$  هو أكبر طول موجة في الكرة  $MT$  ذات نصف القطر  $R_\alpha$ .

إختيار القطع  $cut\_off = l_{max} R_\alpha G_{max}$  ملائم في الحسابات نظراً لأن التقارب مضمون في طريقة FP-LAPW إذا كان  $R_\alpha G_{max}$  يتغير بين 7 و 9.

## 4.2 التفاعل السبيني - المداري

بإدخال التفاعل السبيني - المداري يمكننا حساب العزم المداري للمواد ذات المغناطيسية الحديدية. هذا الحد الإضافي كما سنرى لاحقاً هو عبارة عن الجداء السلمي بين العزم الحركي المداري والعزم الحركي السبيني، هذا يعني حدوث زاوية بين المحاور البلورية والمغنتة. لمعالجة التفاعل السبيني - المداري يمكننا كتابة:

$$H = H_0 + H_{\text{soc}} \quad (7 - 2)$$

$H_0$  : يمثل هاميلتونيان كوهن - شام

$H_{\text{soc}}$  : يمثل هاميلتونيان التفاعل المداري - السبيني والذي يعطى بالعلاقة :

$$H_{\text{soc}} = \xi(r) \cdot L \cdot \sigma \quad (8 - 2)$$

حيث :

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 C^2 r} \frac{dV}{dr} \quad (9 - 2)$$

$\sigma$  : تمثل مصفوفات باولي

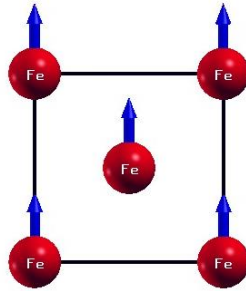
$L$  : هو مؤثر العزم المداري

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

### 1.3 مقدمة

في هذا الفصل سندرس تأثير العينة على الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية (001) Fe في الجملة Fe/Rh و هذا باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FLAPW المدمجة في البرنامج Code Fleur [24] وباستعمال تقريب التدرج المعمم GGA. نأخذ ذرة الحديد Z=26 ذات التوزيع الإلكتروني  $[Ar] 4s^2 3d^6$ . يتبلور الحديد في هيكل مكعب ممرکز (cubique centrée) CC. مواضع ذرتين من طبقة الحديد الأحادية (001) Fe التي سنقوم بدراستها في هذا العمل هي: (0.0.0) و (1/2.1/2.0) على التوالي كما هو موضح في الشكل (1. 3).



الشكل (1. 3): البنية الحديدية المغنطة لطبقة الحديد الأحادية

### 2.3 تفاصيل الحساب

حد الدوال الموجية المستوية الذي يحد من عدد اشعة الشبكة المعكوسة المستعملة لنشر الدوال الموجية لكون شام.

القطع في فضاء الشبكة المعكوسة الذي يحد من عدد الموجات المستوية المستخدمة لنشر كثافة الشحنة والجهد في المنطقة الإنغراسية.

الحد الفاصل في فضاء الشبكة المعكوسة الذي يحد من جهد " التبادل- الارتباط ".

نصف قطر كرات ميفنتين  $R_{mt} = 2.41 u. a$

$l_{max} = 10$  : يحدد نشر الدوال الموجية وكثافة الشحن والجهد داخل كرات ميفنتين.

### 3.3 الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية (001) Fe

يتبلور الحديد في بنية "مكعبة ممركرة". حيث ثابت الشبكة التجريبي هو:  $a_0 = 2.866 \text{ \AA} = 5.4177 \text{ u.a}$

[25] وثابت الشبكة لطبقة الحديد الأحادية في الشكل أعلاه هو:  $a = \sqrt{2}a_0$

قمنا بحساب العزم المغناطيسي السبيني  $m_{sp}$  والعزم المغناطيسي المداري  $m_{or}$  باستعمال تقريب التدرج

المعمم GGA فتحصلنا على النتائج التالية:

ثابت الشبكة a (u. a)	$m_{sp}(\mu_B)$	$m_{or}(\mu_B)$
7.67	3.24	0.14

الجدول (1. 3) : نتائج العزم المغناطيسي لطبقة الحديد الأحادية Fe(001)

### 4.3 الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية (001) Fe في النظام Fe/Rh

في هذه الحالة سوف ندرس الخصائص المغناطيسية للطبقة الأحادية Fe (001) لتكوين مغناطيسي في

النظام Fe/Rh بثابت شبكة العينة (Substrat) أي أن  $a_{Fe} = a_{Rh} = 3.8 \text{ \AA} = 7.1834 \text{ u.a}$ . لمعرفة

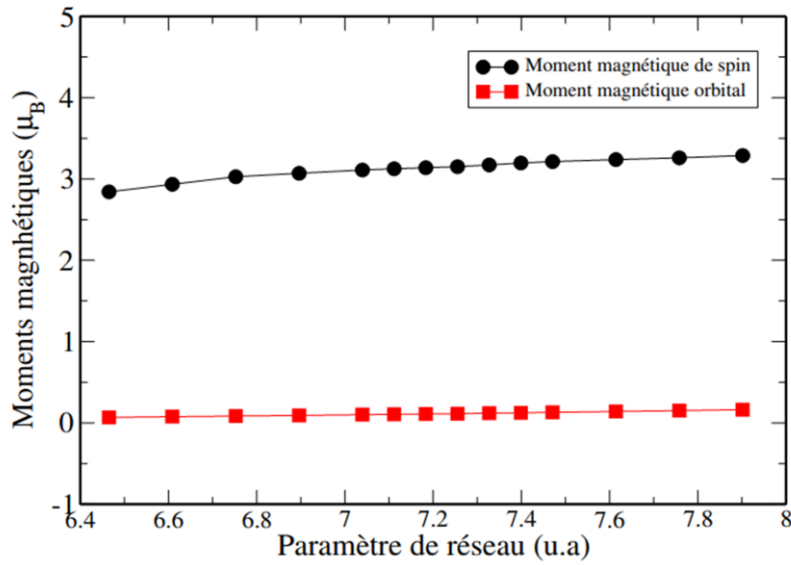
تأثير الاجهاد على الخصائص المغناطيسية, قمنا بحساب العزوم المغناطيسية السبينية والمدارية لطبقة الحديد

الأحادية Fe (001) باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA لقيم مختلفة لثابت الشبكة a (تمدد من +1% إلى

إلى غاية +10% وتقلص من -1% إلى غاية -10%). النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول (2.3).

$m_{sp} (\mu_B)$	$m_{or}(\mu_B)$	ثابت الشبكة $a$ (u. a)
2.84251	0.068	-10% $a = 6.4651$
2.93503	0.076	-8% $a = 6.6087$
3.02794	0.084	-6% $a = 6.7524$
3.07083	0.092	-4% $a = 6.8961$
3.11073	0.10	-2% $a = 7.0397$
3.12662	0.105	-1% $a = 7.1116$
<b>3.13949</b>	<b>0.109</b>	<b><math>a = 7.1834</math></b>
3.15231	0.114	+1% $a = 7.2552$
3.17321	0.119	+2% $a = 7.3271$
3.19725	0.124	+3% $a = 7.3989$
3.21465	0.129	+4% $a = 7.4707$
3.23916	0.140	+6% $a = 7.6144$
3.26120	0.150	+8% $a = 7.7581$
3.28950	0.163	+10% $a = 7.9017$

الجدول (2. 3) : قيم العزم المغناطيسي السبيني والمداري لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) بدلالة ثابت الشبكة  $a$ .



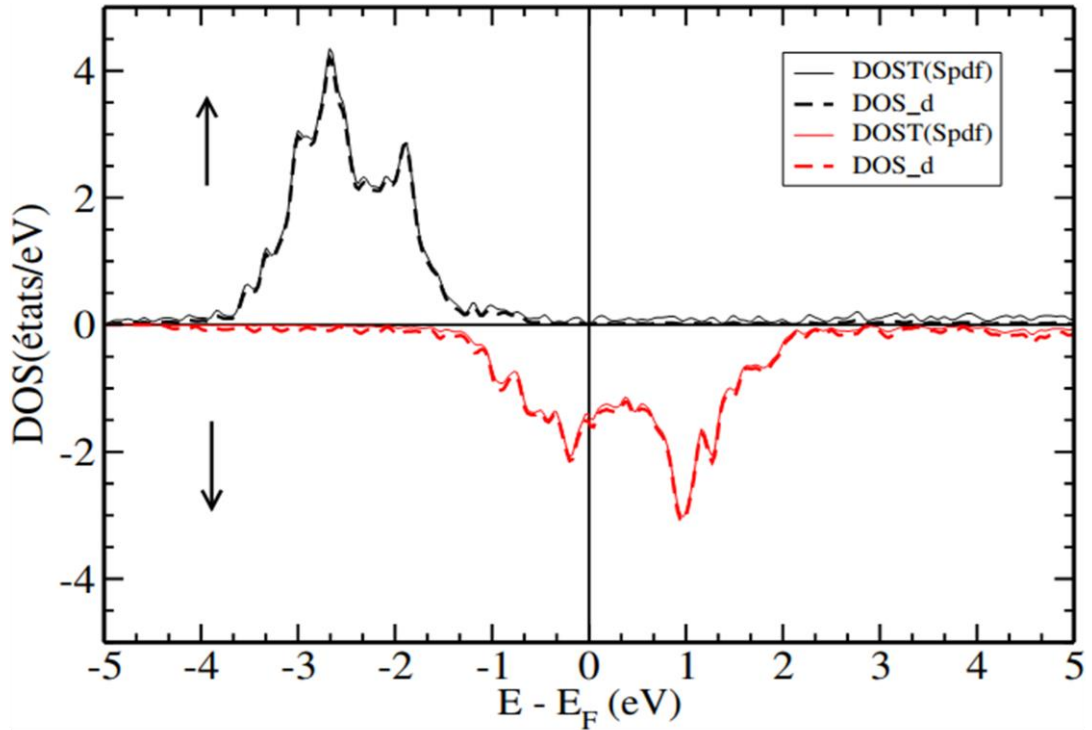
الشكل (2. 3): تغير العزم المغناطيسي السبيني  $m_{sp} (\mu_B)$  والمداري  $m_{or} (\mu_B)$

انطلاقاً من الجدول (2. 3) والشكل (2. 3)، نلاحظ أن قيم العزوم المغناطيسية تتناسب طردياً مع ثابت الشبكة  $a$  (من  $2.84\mu_B$  إلى  $3.29\mu_B$  بالنسبة للعزوم السبينية و من  $0.068\mu_B$  إلى  $0.16\mu_B$  بالنسبة للعزوم المدارية)، نلاحظ كذلك أن قيم العزم المغناطيسي المداري صغيرة جداً مقارنة بقيم العزم المغناطيسي السبيني وبالتالي فمساهمة العزم المغناطيسي المداري في العزم الكلي تعتبر مهملة مما يدل أن المغناطيسية

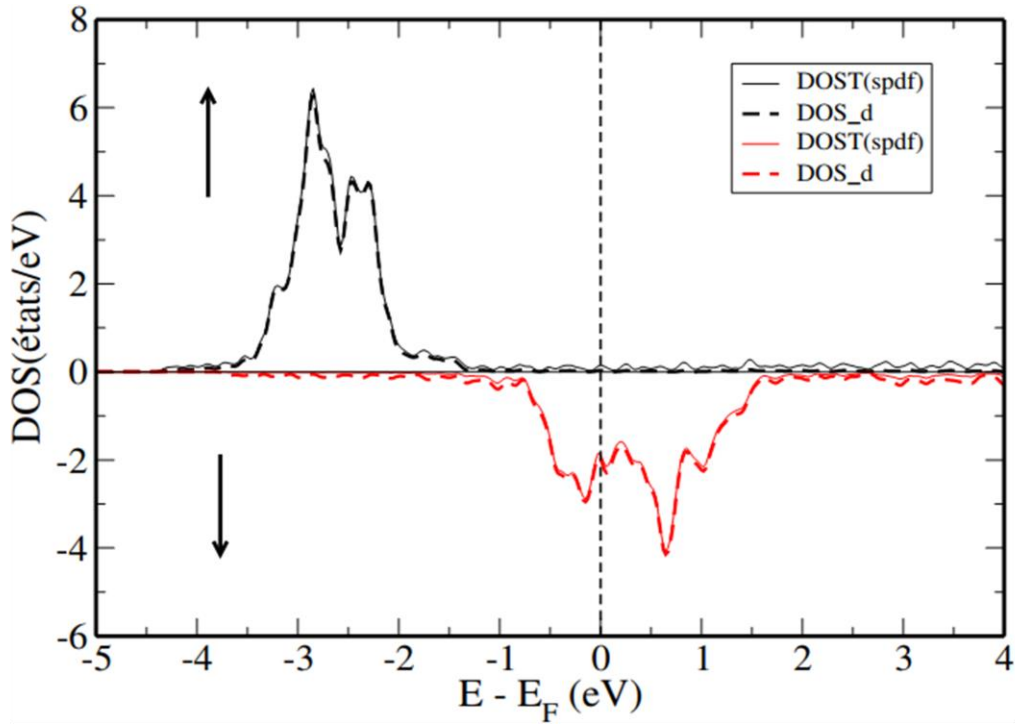
في المعادن الانتقالية ناتجة عن التفاعلات السبينية. زيادة على ذلك نلاحظ ان هناك زيادة معتبرة للعزم المغناطيسي لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) مقارنة بالعزم المغناطيسي الحجمي للحديد ( $2.16\mu_B$ ) [26]. يمكننا القول أنه كلما قل عدد الجوار للذرات زاد العزم المغناطيسي. نقصان عدد الجوار يؤدي الى نقصان عرض العصابة لأنهما متناسبان طرديا حسب العلاقة ( $W \propto Z^{1/2}$ ) حيث Z هو عدد الجوار الأقرب.

### 5.3 كثافة الحالات (DOS)

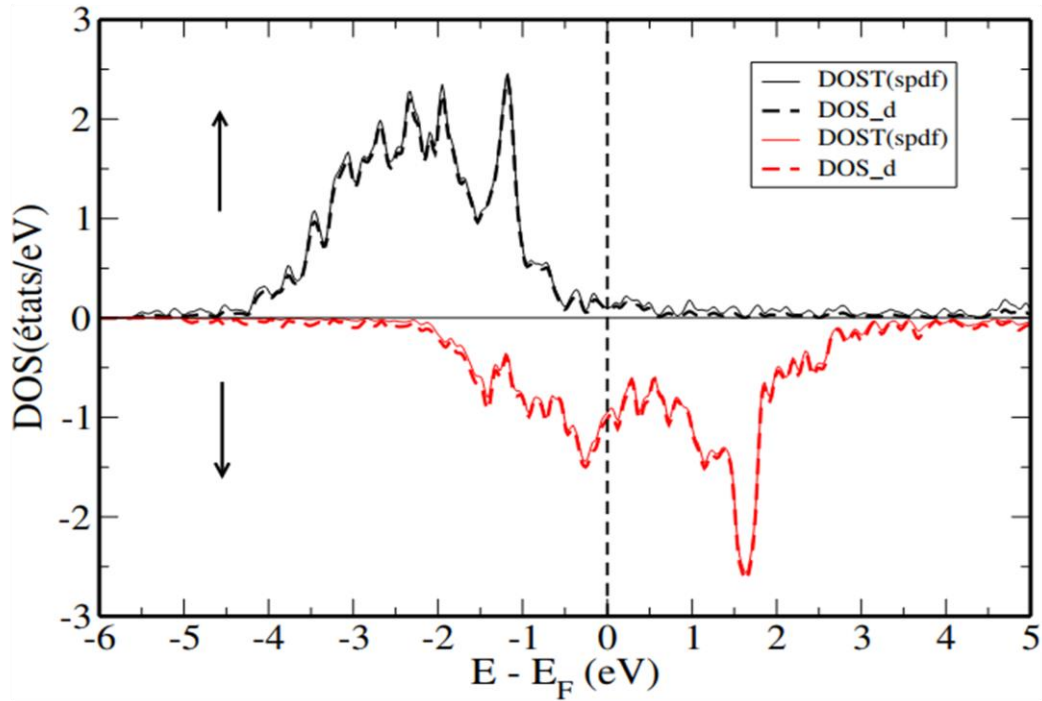
تم حساب كثافة الحالات (DOS) لطبقة الحديد الأحادية باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA. الأشكال (3. 3, 4. 3 و 5. 3) تمثل على الترتيب كثافة الحالات لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) في الحالة العادية, طبقة الحديد الأحادية Fe (001) بتمديد +10% و طبقة الحديد الأحادية Fe (001) بتقلص -10%.



الشكل (3. 3): كثافة الحالات لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) محسوبة بتقريب GGA



الشكل (3. 4): كثافة الحالات لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) بتمديد +10% لثابت الشبكة  $a$  محسوبة بتقريب GGA



الشكل (3. 5): كثافة الحالات لطبقة الحديد الأحادية Fe (001) بتقليص -10% لثابت الشبكة  $a$  محسوبة بتقريب GGA

كثافة الحالات الالكترونية (DOS : Density of states) هي عدد الحالات في وحدة الطاقة.

نلاحظ من الأشكال أعلاه على كثافة الحالات الالكترونية الكلية لكل حالة سبينية (DOST) وكثافة الحالات الالكترونية للطبقة  $d$  بدلالة الطاقة الكلية أن الحالات المشغولة للسبينات العليا (spin up) تقع تحت مستوى فيرمي والحالات الغير مشغولة للسبينات السفلى (spin down) تقع فوق مستوى فيرمي مما ينتج عنه قيمة معتبرة للعزم المغناطيسي. علما أن قيمة العزم المغناطيسي تحسب وفق العلاقة:

$$\mu = \mu_B(N^+ - N^-)$$

حيث :

$N^+$  : عدد الالكترونات ذات سبين أعلى

$N^-$  : عدد الالكترونات ذات سبين أسفل

$\mu_B$  : مغناطيس بوهر

علاوة على ذلك، فإن كثافة الحالة الكلية (spdf) أو DOST هي نفسها كثافة الحالات للطبقة  $d$  مما يعني أن مساهمة الطبقات ( spf ) في العزم المغناطيسي الكلي تعتبر مهمة، وبالتالي فمغناطيسية طبقة الحديد الأحادية Fe (001) ناتجة عن الطبقة  $d$ .

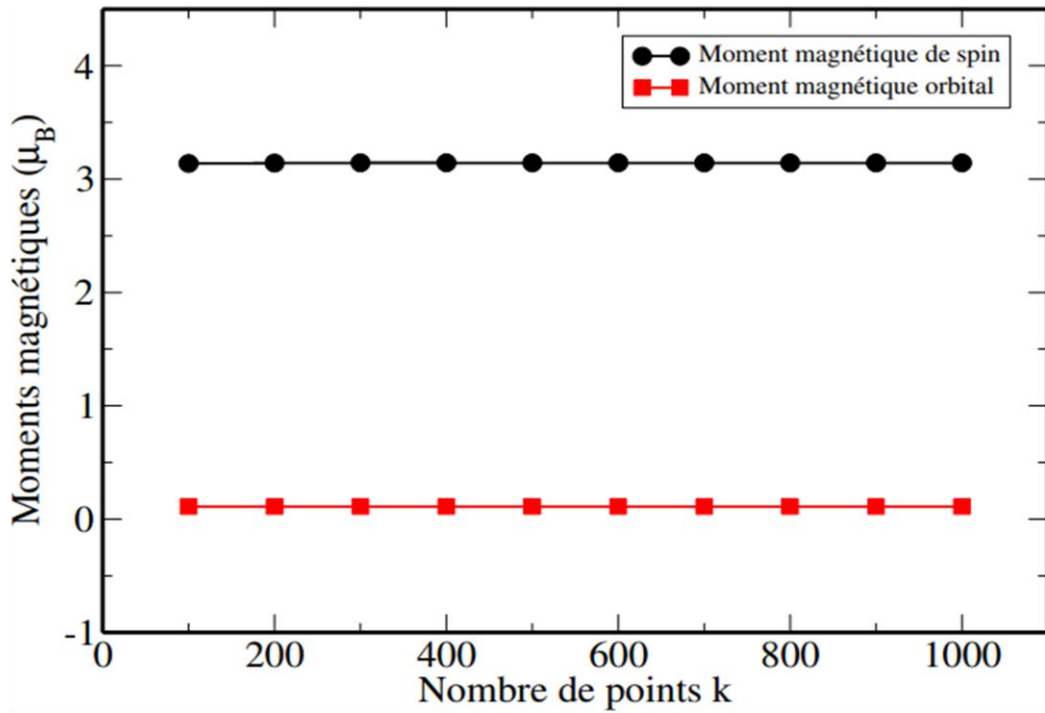
### 6.3 تغيرات العزم المغناطيسي بدلالة $k$

ارتأينا في هذه الفقرة ان دراسة تغيرات كل من العزم المغناطيسي السبيني والمداري بدلالة عدد النقاط  $k$ . حيث نلاحظ من الجدول أسفله والشكل (3. 3) أن قيم كل من العزم المغناطيسي السبيني والعزم المغناطيسي المداري تبقى شبه ثابتة مع تغير عدد النقاط  $k$  داخل منطقة بريليون المختزلة (Zone de Brillouin irréductible).

$m_{sp} (\mu_B)$	$m_{or} (\mu_B)$	Nb de points k
3.13949	0.10942	100
3.14266	0.10982	200
3.14430	0.10995	300
3.14446	0.10997	400
3.14366	0.10997	500
3.14453	0.10998	600
3.14380	0.10993	700
3.14393	0.10994	800
3.14422	0.10996	900
3.14385	0.10994	1000

الجدول (3. 3): قيم كل من العزم المغناطيسي السبيني والمداري لطبقة الحديد

الأحادية Fe (001) بدلالة عدد النقاط  $k$ .



الشكل (3. 6): تغيرات كل من العزم المغناطيسي السبيني والمداري بدلالة عدد النقاط  $k$ .

## الخلاصة العامة

خلال هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لتأثير العينة في النظام Fe/Rh على الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية (001) Fe وهذا باستعمال طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكلي (FPLAPW) في اطار نظرية دالية الكثافة واستخدام تقريب التدرج المعمم GGA.

الحسابات بينت أن قيم العزوم المغناطيسية السبينية والمدارية تتناسب طرديا مع ثابت الشبكة  $a$ , وكذلك لوحظ أن قيم العزم المغناطيسي المداري صغيرة جدا مقارنة بقيم العزم المغناطيسي السبيني وبالتالي فمساهمة العزم المغناطيسي المداري في العزم الكلي تعتبر مهمله مما يدل أن المغناطيسية في المعادن الانتقالية ناتجة عن التفاعلات السبينية. زيادة

على ذلك نلاحظ ان هناك زيادة معتبرة للعزم المغناطيسي لطبقة الحديد الأحادية (001) Fe مقارنة بالعزم المغناطيسي الحجمي للحديد.

انطلاقا من منحنيات الكثافة الالكترونية بينا أن المغناطيسية ناتجة عن الطبقة  $d$  وأن مساهمة الطبقات  $s, p, f$  في العزم المغناطيسي الكلي مهمله.

كذلك الحسابات بينت ان العزوم المغناطيسية ليس لها ارتباط بعدد النقاط  $k$  في منطقة بريليون المختزلة.

- [1] Approche unifiée de la dynamique moléculaire et de la théorie fonctionnelle de la densité. Voiture, R Parrinello, M. Lettres d'examen physique, 1985, 2471-2474.
- [2] Spectre de Bohr des états quantiques dans l'hydrogène atomique déduit du principe d'incertitude pour l'énergie et le temps. Olszewski, Stanisław. Journal of Modern Physics, **79**, 489 (1926).
- [3] Oppenheimer, M. Born et J .R. 20, Annalen der Physik, Vol. **84**, 457-484 (1927)..
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- [6] L.H.Thomas. Le calcul des champs atomiques. Actes mathématiques de la Cambridge Philosophical Society, Vol. **23**, 542-548 (1927).
- [7] E.Fermi. Zeitschrift für Physik, Vol. **48**, 73-79 (1928)..
- [8] Théorie de la fonctionnelle de la densité pour les états excités dans une approximation de densité quasi-locale, Vol. **34**, 737 (1986)..
- [9] W.E.Pickett. Computer physic Reports, Vol. **9**, 115-198 (1986)..
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [11] M.H.Cohen, D.Frydel, K.Bruke and E.Engel, J.Chem. Phys. Vol. **113**, 2990 (2000).
- [12] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-bystep introduction, Instituut voor Kern- enStralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium ( 2002).
- [13] John P. Perdew and Yue Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett.**77**, 3865 (1996).
- [16] Zhigang Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [17] Eric Bousquet, Nicola A. Spaldin, and Philippe Ghosez,Phys. Rev. Lett. **104**, 037601(2010).
- [18] Christoph Loschen, Javier Carrasco, Konstantin M. Neyman, and Francesc Illas, Phys. Rev. B **75**, 035115 (2007).
- [19] J.C.Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [20] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [21] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [22] T.Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1975).
- [23] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991)
- [24] <http://www.flapw.de>

- [25] Physique de l'état solide, Chales Kittel, 7ème Édition, Éditeur Dunod 1998, QC 176 K62  
1998 F ; ISBN 2-10-003267-4
- [26] V. L. Morzzi, J. Janak and A. R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metals",  
Pergamon Press, New-York (1978).

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير اللعينة على الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد الأحادية (Fe(001) وهذا بطريقة التدرج العام (GGA) وذلك باستعمال دالة الموجات المستوية المتزايدة خطيا (FPLAPW) والتي تتركز على نظرية دالية الكثافة. أظهرت الحسابات أن قيم العزوم المغناطيسية السبينية والمدارية تتناسب طرديا مع ثابت الشبكة  $a$ , وكذلك لوحظ أن قيم العزم المغناطيسي المداري صغيرة جدا مقارنة بقيم العزم المغناطيسي السبيني وبالتالي فمساهمة العزم المغناطيسي المداري في العزم الكلي تعتبر مهملة مما يدل أن المغناطيسية في المعادن الانتقالية ناتجة عن السبين. انطلاقا من منحنيات الكثافة الالكترونية بينا أن المغناطيسية ناتجة عن الطبقة  $d$  وأن مساهمة الطبقات  $s$ ,  $p$ ,  $f$  في العزم المغناطيسي الكلي مهملة.

## Abstract

We have study in this work the effect of substrate on the magnetic properties of the monolayer Fe(001) by the generalized gradient approximation (GGA), within the Full potential linearized augmented plane waves method (FPLAPW) based on density functional theory. The calculations showed that the values of the spin and orbital magnetic moments are proportional to the lattice parameter  $a$ , and the values of the orbital magnetic moment are very small compared to those of the spin magnetic moment, which implies that the magnetism becomes from the spin. From the figures of the density of state, we showed that the magnetism is due to the  $d$  layer and that the contribution of the  $s$ ,  $p$  and  $f$  layers to the total magnetic moment is negligible.

## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de substrat sur les propriétés magnétiques de la monocouche Fe(001) par l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FPLAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Les calculs ont montré que les valeurs des moments magnétiques de spin et d'orbital sont proportionnelles au paramètre de réseau  $a$ , et les valeurs du moment magnétique orbital sont très petites par rapport à celles du moment magnétique de spin, ce qui implique que le magnétisme devient du spin.

A partir des courbes de la densité d'état, nous avons montré que le magnétisme est dû à la couche  $d$  et que la contribution des couches  $s$ ,  $p$  et  $f$  au moment magnétique total est négligeable.