



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

رقم الترتيب: ...

رقم التسلسل: ...

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

شعبة: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

مقدمة من طرف الطالبتين: بعافو سهيلة، شعبانة إصلاح

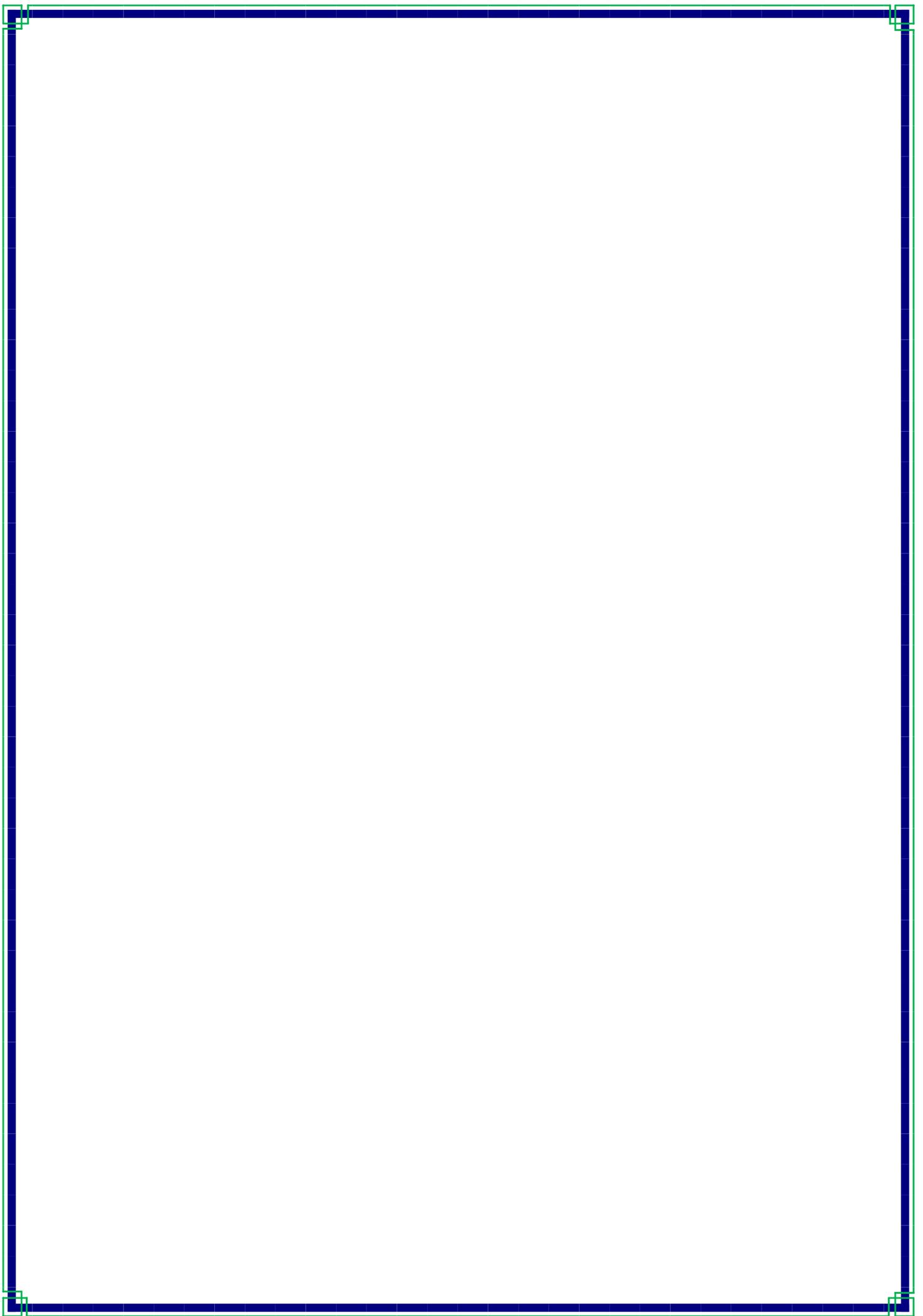
بعنوان:

دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للناقل الفائق MgB_2 باستعمال البرنامج
WIEN2k

نوقشت يوم: 2020/10/05 أمام لجنة المناقشة المكونة من:

بن طويلة عمر	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	رئيسا
تليلي صالح	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشا
بلعكروم كريمة	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مساعد
بوعزة/ حسين إيمان	أستاذ محاضر ب	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مشرفا

الموسم الجامعي: 2020 / 2019



الإهداء

الهي..

لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب الليل إلا بطاعتك
الهي لا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك

..

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة و نصح الأمة..

إلى نبي الرحمة و نور الدنيا

***محمد عليه الصلاة والسلام* .**

إلى ***والدي*** حفظهما الله ورعاهما.

إلى ***إخوتي*** و***أخواتي*** و***أبنائهم*** و***جميع أفراد عائلتي*** حفظنا الله من كل سوء.

إلى أبي الروحي ***الأستاذ حمزة سينا*** الذي كان

له فضل بعد الله عز وجل في مسيرتي الدراسية في المرحلة الثانوية أدام الله عافيته.

إلى من اخترته رفيقا لدربي وشريكا لحياتي وسندي ***زوجي*** حفظه الله.

إلى صديقاتي الغاليات وأخص بالذكر شريكتي في هذا العمل عزيزتي ***إصلاح*** حفظها الله
وبارك فيها وفي من ربّاه.

إلى كل من كان لي العون بعد الله تعالى.

إليكم أهدي هذا العمل

سهلة

الإهداء

الهي..

لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب الليل إلا بطاعتك
الهي لا تطيب اللحظات إلا بذكرك و لا تطيب الآخرة إلا بعفوك

*** الله جل جلاله ***

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة و نصح الأمة..

إلى نبي الرحمة و نور العالم

*** محمد عليه الصلاة و السلام ***

إلى من اقترن اسمهما باسم رب العالمين

*** أبي * و أمي *** المجلين متعهما الله بالصحة و العافية.

إلى *** زوجي *** ... رفيق الدرب و سندي في الحياة.

إلى *** المولود المنتظر *** من اشتاق القلب للقاه ادعو الله أن يبارك لي فيه وأن يجعله ذخرا لي ولوالده
و يجعله من الصالحين.

إلى إخوتي *** نوال * فضيلة * محمد الساسي * طلحة * عبد الرحمان *** أدام الله محبتنا و حفظنا من كل
سوء.

إلى براعم أسرنا *** أروي * هاجر * عبد القادر * ونام * إبراهيم أيوب * جنان *** حفظهم الله جميعا.

إلى الصديقة الغالية زميلتي في العمل *** سهيلة *** والتي لها فضل كبير علي أسأل الله القدير أن يحفظها
من كل شر وأن ينفعها بعلمها و أخلاقها.

إلى كل أساتذتي الكرام و الأفاضل، وخاصة أساتذتي المشرفة التي لم تبخل علينا بكل ما تستطيع
لمساعدتنا *** بوعزة / حسين إيمان ***.

إلى جميع أحابي و أصدقائي و كل من كان له كرم علي...

إليكم أهدي هذا العمل

إصلاح

شكر وتقدير

الحمد لله الذي وقّنا في إنجاز هذا العمل وحقق غايتنا وابلغنا الهدف وكان لنا العون في كل خطوة منه.

الشكر وكل الشكر لله سبحانه وتعالى، وبعد شكره نتقدّم بجزيل الشكر إلى الأستاذة المشرفة الدكتورة " بوعزة/ حسين إيمان " على قبولها الإشراف على هذا البحث و مجهوداتها المبذولة في توجيهنا و إرشادنا و سعة صدرها معنا ومتابعتها لهذا العمل حتى إتمامه، ولها منا خالص التقدير والدعاء

جعل الله لها ذلك في ميزان حسناتها.

ويسرّنا أن نتقدم بالشكر الجزيل للأستاذة المساعدة الدكتورة " بلعكروم كريمة " على كل ما قدمته لنا وحسن معاملتها لنا. ولا نفوت بالذكر الأستاذة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة الذين شرفونا بقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم.

والشكر موصول أيضا إلى رئيس القسم و إلى جميع أساتذة قسم الفيزياء الذين أثروا رصيدنا العلمي والمعرفي.

و كل الامتنان والعرفان لمن ساعد في هذا العمل و دعمه ولو بدعاء.

جزاكم الله خيرا ووفقكم وسدّد خطاكم جميعا.

سهيلة و إصلاح

الفهرس

الصفحة	العنوان
I	إهداء بعافو سهيلة
II	إهداء شعبانة إصلاح
III	الشكر والتقدير
IV	الفهرس
VII	فهرس الأشكال والجداول
1	المقدمة
الفصل الأول: طريقة الحساب نظرية الكثافة التابعية وشفرة Wien2k وPWSCF.	
4	تمهيد
4	معادلة شرودنجر للبلورة. I.1
5	تقريب لورين - أوين هامبر. 2.I
6	تقريب هارتري-فوك. 3.I
7	نظرية الكثافة التابعية (Density Functional Theory).DFT 4.I
8	نظرية هوهنبيرج وكوهين 1.4.I
8	النظرية الأولى. 1.1.4.I
9	النظرية الثانية. I.2.1.4
9	طريقة كوهن- شام(KS). 2.4.I
11	تقريب الكثافة الكلية <i>LDA</i> (local- density approximation). 1.2.4.I
11	تقريب التدرج المعمم <i>GGA</i> (generalized gradient approximation). 1.2.4.I
12	حل معادلة كوهن- شام. 3.4.I
14	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW). 4.4.I
16	تطبيقات نظرية DFT. I.5.4
16	طريقة كل الإلكترونات (all electron calculation). 1.5.4.I
7	نظرية الكثافة التابعية (Density Functional Theory).DFT 4.I

8	نظرية هوهنبيرج وكوهين	I.1.4
8	النظرية الأولى.	1.1.4.I
9	النظرية الثانية.	2.1.4.I
9	طريقة كوهن - شام(KS).	I.2.4
11	تقريب الكثافة الكلية LDA (<i>local- density approximation</i>).	1.2.4.I
11	تقريب التدرج المعمم GGA (<i>generalized gradient approximation</i>).	2.2.4.I
12	حل معادلة كوهن - شام.	3.4.I
14	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل ($FP-LAPW$).	4.4.I
16	تطبيقات نظرية DFT .	5.4.I
16	طريقة كل الإلكترونات (<i>all electron calculation</i>).	1.5.4.I
16	طريقة شبه الكمون (<i>pseudo potential</i>).	2.5.4.I
18	برنامج WIEN2k.	I.6.4
18	برامج WIEN2k الفرعية.	1.6.4.I
19	مميزات برنامج WIEN2k.	2.6.4.I

الفصل الثاني: عموميات حول النواقل الفائقة والمركب MgB_2 .

21	تمهيد	
21	النواقل الفائقة.	II.1
21	تصنيف المواد الصلبة.	1.1.II
21	اكتشاف النواقل الفائقة.	2.1.II
22	تعريف النواقل الفائقة.	3.1.II
23	معادلة درجة حرارة الانتقال إلى الناقلية الفائقة.	4.1.II
24	الخواص الفيزيائية للنواقل الفائقة.	5.1.II
24	الخواص الكهربائية.	1.5.1.II
25	الخواص المغناطيسية.	2.5.1.II

26		أنواع النواقل الفائقة.	6.1.II
26	النواقل الفائقة منخفضة الحرارة الدرجة (LTC).	1.6.1.II	
27	النواقل الفائقة عالية الحرارة الدرجة (HTC).	2.6.1.II	
28	نظرية بارددين، كروبر وشريفر .Schrieffer و Bardeen, Cooper	7.1.II	
29	تطبيقات النواقل فائقة التوصيل.	8.1.II	
30	الموصل الفائق المركب MgB_2 .		2.II
30	نبذة عن المركب MgB_2 .	1.2.II	
31	ما هو ال MgB_2 .	2.2.II	
31	البنية البلورية للمركب MgB_2 .	II.3.2	
32	الخواص الإلكترونية للموصل الفائق MgB_2 .	4.2.II	
32	كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) للمركب MgB_2 .	5.2.II	
33	استبدالات المركب MgB_2 .	6.2.II	

الفصل الثالث: خطوات الحساب، مناقشة النتائج ومقارنتها.

35	تمهيد		
35	أهم خطوات الحساب.		I.1II
35	إنشاء مجلد الحساب.	III.1.1	
36	ادخال معلومات البنية والتنفيذ.	III.1.2	
39	تهيئة الحساب.	I.3.1II	
40	تحسين طاقة القطع.	I.4.1II	
42	تهيئة النقاط k في منطقة بريلمان الأولى.	I.5.1II	
43	دراسة الخواص البنيوية.	6.1.III	
43	تحسين الحجم و حساب ثوابت الشبكة.	1.6.1.III	
44	دراسة الخواص الإلكترونية.	7.1.III	
44	حساب كثافة الحالات (DOS).	1.7.1.III	
45	حساب كثافة الشحنة الإلكترونية.	2.7.1.III	
45	مناقشة النتائج.		2.III
45	الخصائص البنيوية.	1.2 .III	
46	كثافة الحالات DOS.	2.2 .III	
46	كثافة الحالات الكلية.	1.2.1.III	
47	كثافة الحالات الجزئية.	2.2.2.III	

48

كثافة الشحنة الإلكترونية.

3.2 .III

54

الخلاصة

56

قائمة المراجع

فهرس الأشكال والجداول

الأشكال		
الصفحة	محتوى الشكل	رقم الشكل
13	خوارزمية توضح الحلقة التكرارية لحساب وحل معادلة كوهن-شام.	1 - I
14	كمون كرة مافن- تين (M.T).	2 - I
17	أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة من أجل الحالات s و p.	3 - I
23	استمرار سريان التيار بدون انقطاع في حلقة من سلك فائق التوصيل .	1 - II
24	تغيّر المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للناقل العادي وللناقل الفائق.	2 - II
25	انعدام مقاومة الزئبق مباشرة بعد وصول درجة الحرارة إلى أقل من 4.2K.	3 - II
25	تأثير مايسنر، رفع قطعة معدن بموصل فائق.	4 - II
26	طرد المجال المغناطيسي من داخل النواقل الفائقة.	5 - II
27	الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة منخفضة الحرارة الحرجة وكيفية تغيره بدلالة درجة الحرارة.	6 - II
28	الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة عالية الحرارة الحرجة وكيفية تغيره بدلالة درجة الحرارة.	7 - II
29	تفاعل الإلكترونات مع الشبكة البلورية مكونة أزواج كوبر.	8 - II
31	البنية البلورية للمركب MgB_2 (الخلية السداسية).	9 - II
35	نافذة w2web.	1 - III
36	نافذة إنشاء ملف البنية.	2 - III
37	نافذة إدخال بيانات ملف البنية لـ MgB_2 .	3 - III
38	البنية البلورية لديوريد المغنسيوم MgB_2 .	4 - III
39	نافذة تهيئة الحساب initialize calculation.	5 - III
40	نافذة حلقة SCF.	6 - III
41	تغير الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة طاقة القطع.	7 - III
42	تغير الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة عدد النقاط k في منطقة بريلوان الأولى عند $k=300$.	8 - III
43	تغيّر الطّاقة الكلّية للمركّب MgB_2 بدلالة الحجم.	9 - III
44	تغيّر الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة النسبة c/a.	10 - III
45	نافذة إدخال المجالات واختيار الحالة.	11 - III
46	مخطط كثافة الالات الكلية للـ MgB_2 .	12 - III
47	مخطط الكثافة الكلية للـ MgB_2 ، Mg و B.	13 - III

48	مخطط كثافة الحالة الجزئية للمدارات s و p والكثافة الكلية لكل من ذرة Mg و B.	14 - III
48	مخطط مقارنة كثافة الحالة الكلية لكل من Mg و B و MgB ₂ .	15 - III
49	توزيع كثافة الشحنة للمركب MgB ₂ .	16 - III
49	كثافة الشحنة الإلكترونية على المستوى (111) للـ MgB ₂ باستعمال الرسام XcreysDen.	17 - I II

الجدول		
الصفحة	محتوى الجدول	رقم الجدول
33	يوضح قيم كثافة الحالات عند مستوى فيرمي لكل من MgB ₂ وبعض استبدالاته.	1-II
38	يبين معطيات إنشاء ملف البنية.	1-III
41	قيم E _{tot} المتحصل عليها عند كل قيمة لـ K _{max} * Rmt _{min} عند k=300.	2-III
42	قيم E _{tot} المتحصل عليها عند كل قيمة لـ k عند Rmt _{min} * K _{max} =7.	3-III

مقدمة

مقدمة:

العالم اليوم يشهد تطورا كبيرا في مجال الالكترونيات والتي يعتمد عملها أساسا على مواد ذات خصائص فيزيائية و كيميائية محددة.توسعت الدراسات و البحوث المكثفة للتعرف على الخواص البنوية المغناطيسية والكهربائية إضافة إلى العديد من الخواص لهذه المواد، لما لها من أهمية كبيرة في معرفة الاستخدام الصحيح و الأمثل لها. تعتبر المواد الصلبة من بين هذه المواد المذكورة آنفا وعلى وجه الخصوص المواد الفائقة التوصيل التي تتميز بانعدام مقاومتها للكهرباء عند درجة حرارة معينة.

ف نظرا لعدم إمكانية تحضير بلورات مثالية تكون خالية تماما من العيوب البلورية، كان الاعتقاد السائد هو استحالة انعدام المقاومة الكهربائية والتي تنشأ إثر حيود البلورات الحقيقية عن سلوك الشبكة البلورية المثالية للمواد، والتي تساعد على تشتت الالكترونات أثناء عملية التوصيل الكهربائي مما يؤدي إلى فقد جزء كبير من الطاقة الكهربائية على شكل حرارة [4]. لكن بعد عام 1911 الذي لوحظ فيه سلوك التوصيل الفائق من قبل Heike KamerlinghOnnes وُجد أن المقاومة الكهربائية للزئبق تؤول إلى الصفر أوم بجوار K4. ومن ثم أُطلق على هذه الظاهرة بالموصلية الفائقة.

بعد هذا الاكتشاف الهام اجتهد العلماء والباحثين من أجل فهم هذه الظاهرة أكثر وكيفية استغلالها في التطبيقات الصناعية والتكنولوجية، وكان الاهتمام الأكبر هو البحث عن مواد تكون ناقليتها صفر عند درجة حرارة الغرفة 25°م. فمن هذه المواد يمكن تصنيع أسلاك وأشرطة فائقة التوصيل موفرة للكهرباء كما أنها صالحة للاستخدام في التطبيقات الطبية حيث تُضفي على الأجهزة الطبية تحسينات جيدة. أحد أكثر المواد الملائمة ذات الناقلية الفائقة عالية الحرارة الحرجة التي يُمكن استعمالها لهذه الأغراض هو مركب ديبوريد المغنيسيوم وهو الذي تمت دراسته في هذا البحث.

اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد و ذلك باستخدام معادلة شرودنجر وحلولها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، لكن في الأنظمة المعقدة وبالاستعانة بالحاسوب تُستخدم بعض التقريبات التي تعتمد على نظريات محددة من أجل الحصول على معلومات دقيقة. من بين النظريات نجد دالية الكثافة التابعة (Density Functional Theory (DFT، التي يُستعان بها لإيجاد الخصائص الفيزيائية و كذلك الكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية لها. و لقد اعتمدنا هذه النظرية حساب الخصائص البنوية و الالكترونية للمركب MgB₂ و ذلك تحت برنامج المحاكاة WIEN2k

يتألف بحثنا هذا من ثلاث فصول:

الفصل الأول قدمنا فيه طريقة الحساب نظرية DFT، أي الجانب النظري المتعلق بهذه الدراسة وتطرقنا فيه إلى أهم المقادير الفيزيائية التي تعتمد عليها هذه النظرية وكذلك أهم التقريبات التي تستعملها.

أما الفصل الثاني قسمناه إلى جزأين، حيث في الجزء الأول قدمنا فيه تعريف للموصلات الفائقة ولمحة عامة عن هذا الصنف من المواد بما في ذلك اكتشافها، أنواعها، بعض خصائصها وتطبيقاتها. وفي الجزء الثاني ركزنا على الناقل الفائق MgB_2 من حيث بنيته البلورية، الخواص والكثافة الإلكترونية له وبعض استبدالاته.

وفي الفصل الثالث قمنا بفصله إلى جزأين، في الأول قدمنا أهم خطوات الحساب مفصلة نوعا ما أما في الجزء الثاني تم مناقشة النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة.

الفصل الأول:

طريقة الحساب نظرية
الكثافة التابعة وبرنامج

WIEN2k

تمهيد:

في عام 1927 توصل عالم الفيزياء النمساوي "اربيون شرودنجر" إلى معادلة شكّلت أساس علم ميكانيكا الكم الذي يدرس الظواهر في المستوى الذري ودون الذري أي التي لا ترى بالمجهر، تتناول هذه المعادلة شكل الأمواج المحتمل أنها تحدد حركة الجسيمات الصغيرة، وأثبت شرودنجر صحة معادلته عندما طبّقها على ذرة الهيدروجين ليحدد كثيرا من خصائصه بدقة متناهية ولذا أصبحت المعادلة تستخدم بكثرة في الفيزياء الذرية والنوية وكذلك في فيزياء الحالة الصلبة أو كما تدعى الجوامد [1].

1.1. معادلة شرودنجر للبلورة:

إن أساس دراسة أنظمة البلورات وحساب الطاقة الكلية لها هو حل معادلة شرودنجر [2]، للجسم الصلب حيث تعطى على الشكل:

$$\hat{H}\Psi(r) = \hat{E}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1 - I)$$

حيث:

E تمثل الطاقة الكلية لنظام يتكوّن من N جسيم. و H تمثل دالة هاملتون. أما $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ دالة الموجة والتي تتعلق بمواقع الجسيمات (إلكترونات وأنوية).

دالة هاملتون الكلي للجملة تكون مؤلفة من الطاقة الحركية للجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها، بحيث يمثل الحدّان الأول والثاني الطاقة الحركية، أما بقية الحدود فتمثل الطاقة الكامنة الناتجة عن: تجاذب أيون- إلكترون، تنافر إلكترون- إلكترون وتنافر أيون- أيون على الترتيب [3].

عند غياب الحقل الخارجي تكتب دالة هاملتون بالشكل الآتي:

$$H = T_e + T_N + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (2 - I)$$

مع:

$$T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (3 - I)$$

$$T_N = - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 \quad (4 - I)$$

$$V_{e-N} = - \sum_{i,\alpha}^N \frac{ze^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (5 - I)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (6 - I)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (7 - I)$$

أي:

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (8 - I)$$

حيث:

N عدد الأنوية، n عدد الإلكترونات، Z و R شحنة الأنوية وموقعها. M كتلة الأنوية، m كتلة الإلكترونات، r و e هما موضع وشحنة الإلكترون على الترتيب. المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات، α و β خاصة بالأنوية، Z شحنة الأنوية، $(R_\alpha - R_\beta)$ المسافة بين نواتين α, β ، $(r_i - R_\alpha)$ المسافة بين الإلكترون والنواة α و $(r_i - r_j)$ المسافة بين الإلكترونين i و j.

حسب العلاقة السابقة، فإن دراسة نظام الإلكترونات في تفاعل مع بعضها البعض وتفاعل مع الأيونات لحساب خصائص الحالة الأساسية يكون صعبا جدا لنظام مكون من N ذرة [4] لذلك فإنه لابد من استعمال بعض التقريبات والتي منها:

2.1. تقريب لورين-أوبن هايمر:

نظرا هذين العاملين لحركة الإلكترونات السريعة جدا بالنسبة لحركة الأنوية. يهمل هذا التقريب الطاقة الحركية للأنوية على اعتبار أنها ساكنة أمام الإلكترونات، بسبب الفارق الكبير بين كتل الإلكترونات وكتل الأنوية. فكتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة [5] بينما سرعة الإلكترون أكبر بكثير من سرعة النواة، أي أن الطاقة الحركية لها معدومة $T_N=0$ ، أما حد تفاعل الأيونات فيما بينها فيعتبر ثابتا V_{N-N} [6]. إذن يصبح الهاملتون الكلي للجمل على الشكل الآتي:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (9 - I)$$

أي:

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (10 - I)$$

ومنه تكتب معادلة شرودنجر على الشكل:

$$(T_e + V_{e-e} + V_{e-N}) \Psi = E\Psi \quad (11 - I)$$

لكن بالرغم من هذا التقريب إلا أن حل المعادلة بالنسبة لجسم صلب لا يزال صعبا رياضيا [4]. لذلك نستعين بحسابات تقريبية أخرى كتقريب هارترى و هارترى-فوك.

3.I. تقريب هارترى-فوك:

افتراض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل ناشئ من الأنوية و الإلكترونات الأخرى وتم صياغة الدالة الموجة كجاء دوال تعبر عن حالة إلكترون مستقل، هذا التقريب ساعد في تحويل مشكلة دراسة N جسيم إلى دراسة إلكترون مستقل حيث صيغت دالة هاملتون كمجموع لدوال هاملتون جزئية يصف كل منها حالة إلكترون مستقل كالآتي:

$$H = \sum_i H_i \quad (12 - I)$$

حيث:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (13 - I)$$

الطاقة الكامنة للإلكترونات داخل حقل الأنوية:

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{(r_i - R_k)} \quad (14 - I)$$

مع Z_k : موضع النواة k.

الكمون الفعال لهارترى:

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e}{|r_i - r_j|} \quad (15 - I)$$

والكمون الفعال:

$$V_{eff} = V_H(r_i) + V_{ext}(r_i) \quad (16 - I)$$

وتعطى معادلة شرودنجر كالآتي:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + V_{eff}(r_i) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (17 - I)$$

ظهرت النظرية لأول مرة في عمل توماس فيرمي عام 1928، حيث اعتبر النظام أنه غاز متجانس بطاقة حركية مكافئة للكثافة الوظيفية [7]، لكن الظهور الحقيقي لها كنظرية أساسية كان من طرف بيير

هوهنبيرج و والتر كوهين في عام 1964.

I. 1.4. نظرية هوهنبيرج وكوهين:

قام العالمان هوهنبيرج وكوهين بإعادة صياغة الدالة الوظيفية للكثافة المقترحة سابقا من قبل "لويلين توماس" و "انريكو فيرمي" [8] عام 1928 ووضعوا نظرية دقيقة لنظام متعدد الجسيمات حيث تتلخص النظرية على نظريتين أساسيتين.

I.1.4.1. النظرية الأولى:

يعتبر فيها النظام كغاز إلكتروني يخضع لجهد خارجي $V_{ext}(r)$ (كمون الأنوية) [9]، وتعرف الطاقة الكلية E لهذا النظام المكون من N إلكترون متفاعل في الحالة الأساسية على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ [8].

أي لأن الطاقة الكلية للنظام تكون بالشكل التالي:

$$E = E(\rho(r)) \quad (22 - I)$$

إذن يمكن كتابة الطاقة كذلك كالآتي:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e} + V_{ext} \quad (23 - I)$$

$\rho(r)$ هي كثافة الإلكترونات (عدد الإلكترونات) في نقطة r . ويتم الحصول عددها من خلال التكامل على كامل الفضاء:

$$\int \rho(r) dr = n \quad (24 - I)$$

و:

$$V_{ext} = \int \rho(r) V_r dr \quad (25 - I)$$

إذن يمكن كتابة عبارة الطاقة على الشكل التالي:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (26 - I)$$

مع: $F[\rho]$ دالة شاملة للكثافة الإلكترونية:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (27 - I)$$

2.1.4.I. النظرية الثانية:

أظهر العالمان في هذه النظرية أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق القيمة الدنيا للطاقة و بالتالي تكون هي الإلكترونية لحالة الاستقرار ρ_0 [10] وكل الخصائص الأخرى تكون تابعة لهذه الكثافة.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (28 - I)$$

بالرغم من أهمية هذه النظرية، إلا أنها لا تتوفر على إجراءات حساب الطاقة E_0 انطلاقاً من ρ_0 ، ولا كيفية تحديدها دون تحديد دالة الموجة أولاً [4]. لذا قام العالمان كوهن وشام بوضع طريقة تقريبية مساعدة.

2.4.I. طريقة كوهن-شام (KS):

عبارة الطاقة الدنيا للنظام هي دالة وحيدة في الكثافة الإلكترونية، ولهذه الأخيرة قيمة واحدة في حالة الاستقرار، ألا وهي القيمة الدنيا. إذن يبقى فقط كيفية حساب E_0 و ρ_0 .

قام العالمان كوهن وشام بوضع طريقة عملية لإجراء هذا الحساب بطريقة تقريبية، وتتم باستبدال نظام الجسيمات المتفاعلة الخاضعة لكمون خارجي $V(r)$ بنظام مكافئ وهميذو جسيمات مستقلة في الكمون الفعّال V_{eff} ، حيث يكون لكلا النظامين نفس الكثافة الإلكترونية [11]. ويتم كتابة معادلة الطاقة بالشكل التالي:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (29 - I)$$

حيث:

$T_0[\rho]$ الطاقة الحركية للغاز الإلكتروني في حالة الاستقرار.

$E_H[\rho]$ حد هارثري للإلكترونات وهو عبارة عن مقدار تفاعل الإلكترونات فيما بينها (تفاعل كولوم).

$E_{xc}[\rho]$ طاقة التبادل والارتباط، وتعطي الفارق بين الطاقة الحركية للنظام في تفاعل كولوم، والطاقة الحركية للنظام المستقل والخطأ الناتج عن اعتبار نظام الإلكترونات في حالة مستقلة [11]، وتكتب بالشكل:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_o[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - V_H[\rho]) \quad (30 - I)$$

V_{ext} كمون خارجي يؤثر على النظام الإلكتروني.

معادلة شرودنجر التي يتعين حلها في نموذج كوهن- شام تكون بالشكل التالي:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i \quad (31 - I)$$

ويعرّف الكمون الفعال بـ:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (32 - I)$$

كمون التبادل والارتباط:

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (33 - I)$$

كمون هارثري:

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (34 - I)$$

وتكتب الكثافة الإلكترونية كالتالي:

$$\rho(r)_{KS} = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (35 - I)$$

إن العلاقة التي تربط بين $\Psi_i(r)$ و $\rho(r)$ في حالة جزيئ واحد هي كالتالي:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (36 - I)$$

لحل المعادلة (36 - I) يجب التعبير عن E_{xc} طاقة التبادل والارتباط بشكل تحليلي.

تعرف E_{xc} بالشكل التالي:

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - T_o[\rho] - V_H[\rho] \quad (37 - I)$$

هذه الطاقة ليس لها قيمة محددة مما يتطلب إجراء تقريب لهذا المقدار. من أهم التقريبات التي وضعت، تقريب LDA و GGA :

1.2.4.I. تقريب الكثافة الكلية (LDA(Local-Density Approximation):

وهو التقريب الأبسط والأسرع والأكثر استعمالاً لتحديد طاقة التبادل والارتباط E_{xc} ، وهذا التقريب يمكن من تحويل نظرية DFT من N جسيم إلى جسيم واحد [12]، وتجرى الدراسة على نظام متجانس أو شبه متجانس (غاز إلكتروني منتظم أي ρ إما ثابتة أو تتغير ببطء شديد)، و إهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام غير متجانس، يُعبّر عن طاقة التبادل والارتباط E_{xc} بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) E_{xc}[\rho] \quad (38 - I)$$

هذا التقريب يعتبر E_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة إلى جزأين بحيث:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (39 - I)$$

E_c طاقة الارتباط و E_x طاقة التبادل.

هذا التقريب يستعمل فقط في حالة غاز إلكتروني منتظم، إلا أنه في الأنظمة الحقيقية، الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محلياً (في منطقة معينة) لذلك يستعمل تقريب آخر يسمى التدرج المعمم.

2.2.4.I. تقريب التدرج المعمم (GGA(Generalized Gradient Approximation):

هذا المقدار يأخذ بعين الاعتبار تدرج الكثافة الإلكترونية، حيث يتم كتابة طاقة التبادل والارتباط بدلالته وبدلالة f_{xc} التي تتعلق بالكثافة الإلكترونية [13].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (40 - I)$$

وُضع هذا التقريب لتحسين دقة النتيجة المتحصل عليها بواسطة تقريب LDA.

بالرغم من أن تقريب GGA هو تصحيح لـ LDA، إلا أن هذا لا يعني أنها تعطي نتائج أحسن، فهذا يعتمد بالدرجة الأولى على نوع النظام والخواص المدروسة [4].

3.4.I حل معادلة كوهن- شام:

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة على DFT حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن- شام من بين الطرق المعتمدة في هذا الحساب نجد طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW والتي تعتمد على مدارات كوهن- شام [14]. وتعطي معادلة الموجة الأساسية بالشكل التالي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (41-I)$$

حيث: $C_{i\alpha}$ معامل النشر للدالة الموجية و $\phi_{\alpha}(r)$ المعادلة الأساسية.

حل معادلة كوهن شوم يتطلب تعريف المعامل $C_{i\alpha}$ لكل مدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية في قيمة دنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتسهيل الحساب و بحكم وجود تناظر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

حلول معادلة كوهن شوم تعطى بـ:

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (42 - I)$$

حيث H : هملتونيان كوهن شوم و S مصفوفة التغطية.

الكثافة الكلية التي يتحصل عليها من جمع كل المدارات المشغولة هي التي تستخدم في الحساب ،

و في حالة عدم الحصول على التقريب المطلوب (المناسب) نقوم بالمزج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (43 - I)$$

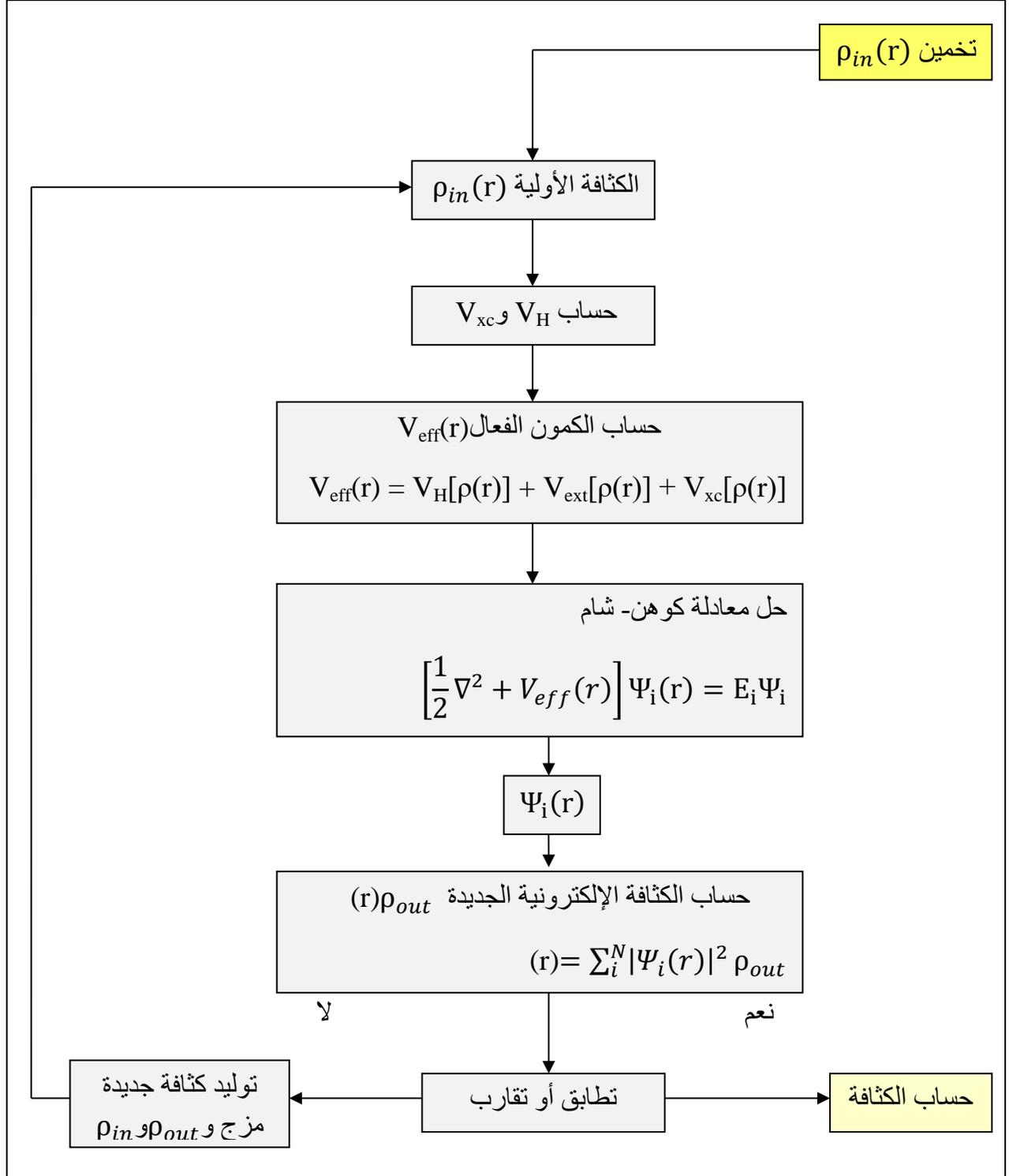
حيث ρ_{out} : كثافة الشحنة الجديدة مؤلفة بالأشعة الذاتية الخاصة لمعادلة الحل (42 - I)

I درجة التكرار و α ثابت الشبكة و نواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نحصل على التقارب المطلوب [14]. خوارزمية توضح الحلقة التكرارية لحساب و حل معادلة كوهن- شام موضح في الشكل (I - 1).

4.4.I طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW):

هذه الطريقة تم عرضها من طرف أندرسون (Andersen) من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) لسليتر (Slater) [14]. ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سليتر شكل دالة

الإلكترونات الخاصة بكمون (خلية النحل) أو ما يسمى بكمون مافن- تين (M.T) Muffin-Tin، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين [14] كما في الشكل (I - 2).

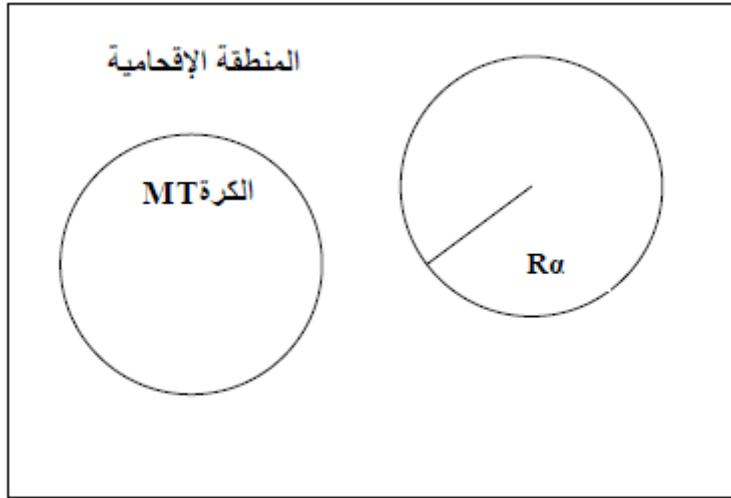


الشكل (I - 1): خوارزمية توضح الحلقة التكرارية لحساب و حل معادلة كوهن- شام.

4.4.I. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW):

هذه الطريقة تم عرضها من طرف أندرسون (Andersen) من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) لسليتر (Slater) [14].

ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سليتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (خلية النحل) أو ما يسمى بكمون مافن- تين (M.T) Muffin-tin، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين [14] كما في الشكل (I - 2).



الشكل (I - 2): كمون كرة مافن- تين (M.T).

المنطقة الأولى داخل كرة (M.T) تشمل كل من الأنوية والإلكترونات القلبية شديدة الارتباط بها. المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تُحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات للمدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث: $R\alpha$ يمثل نصف قطر الكرة (M.T)

$R\alpha$ يُرمز له كذلك بـ R_{MT} (نصف قطر مافن- تين) يُحدد هذا الأخير الكثافة الإلكترونية لكل ذرة، حيث في الجانب الحسابي كلما كان R_{MT} صغيرا كلما كانت النتائج أكثر دقة.

$$\phi(r.E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r.E) Y_{lm}(r.E) & r < R\alpha \end{cases} \quad (44 - I)$$

حيث Ω : حجم الخلية الوحدة، $Y_{lm}(r)$ الدالة التوافقية الكروية، C_G معاملات النشر.

وتكون حلول معادلة شرودنجر كالاتي:

1- حلول شعاعيه داخل الكرة (M.T).

2- موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

و $U_l(r)$ هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^{(1)}(r) = 0 \quad (45 - I)$$

حيث $V(r)$: الكمون الكروي و E_l الطاقة الخطية.

ولضمان استمرار الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة (M.T) تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات

C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية. كل ما سبق يخص طريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا (LAPW).

أما بالنسبة لطريقة FP-LAPW فالدالة الأساسية داخل كرة (M.T) تكون على شكل ترتيبات

خطية للدالة الشعاعية $U_l(r) Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة [14].

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) B_{lm} U_l^{(1)}(r) \} Y_{lm}(r) & r < R\alpha \end{cases} \quad (46 - I)$$

في الحالة اللانسيية الدوال U_l و $U_l^{(1)}$ مستمرة دوما على سطح كرة (M.T) أي مستمرة مع

الموجة المستوية في الخارج. إذن الدالة APW تصبح دالة أساسية للطريقة LAPW أين المعاملات B_{lm}

المكافئة للدالة $U_l^{(1)}$ لها نفس طبيعة الدالة LAPWs وهي الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية.

داخل الكرة الدالة LAPWs تعتمد على الدالة APWs لأن E_L تختلف قليلا عن عصابة الطاقة E

الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APWs معناه أن الدالة U_l يمكن أن تنشر على شكل الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل التالي:

$$U_l(E,r) = U_l(E,r) + (E - E_l)U_l(E,r) + 0 (E - E_l)^2 \quad (47- I)$$

حيث: $(E - E_l)^2$ تمثل الخطأ الرباعي للطاقة.

5.4.I. تطبيقات نظرية DFT:

تطبيقات الحسابات النظرية تمكننا من المعرفة الدقيقة لبنية الجسم المدروس، بعيدا عن استخدام الوسائل التجريبية أو الخوض في تجارب معقدة [15]، بحيث تستند هذه الحسابات على ميكانيكا الكم، وذلك بالنظر في الطبيعة الكمية للإلكترون، فهذا أمر ضروري لوصف ديناميكية ومستويات الطاقة لديها [16].

ويتم تحديد الطاقة والبنية الإلكترونية للنظام بإيجاد الدوال الموجية Ψ_i لكل جسيمات النظام، ومن هذا المبدأ نميز طريقتين لدراسة هذه الأنظمة [17].

1.5.4.I. طريقة كل الإلكترونات (All electron calculation):

سميت بهذا الاسم لأنه تم اعتبار أن كل الإلكترونات في النظام المدروس في تفاعل مع أنوية النظام. وبما أنها تأخذ بعين الاعتبار جميع الإلكترونات فهي أقل سرعة نوعا ما وبالتالي تأخذ مدة زمنية معتبرة لإجراء الحساب.

2.5.4.I. طريقة شبه الكمون (Pseudo potentiel):

وتسمى كذلك طريقة الكمون الزائف، تستعمل وصفا كميا للتفاعلات الإلكترونية وذلك في إطار نظرية الكثافة التابعية، وتعتبر هذه الأخيرة إلكترونات التكافؤ فقط هي المعنية بالتفاعل مع الذرات. تعتمد أساسا على الاقتران الناتج بين الأمواج المستوية والكمون الزائف عبر الطريقة التحويلية لفوري، كما أن هذه الطريقة جد دقيقة وسريعة إلى حد ما (باختصار الإلكترونات الباطنية) [18].

وهي مصممة من أجل تبسيط الحسابات بحيث تقوم بتصغير النظام (أنوية + إلكترونات كلية) إلى نظام متعلق بالإلكترونات التكافؤ وذلك في كمون زائف مكوّن من كمون الأنوية وكمون الإلكترونات الباطنية (شديدة الارتباط)، ومع هذا فإن الحساب يتم تحديده فقط للإلكترونات المختارة. هذا التقريب يبين أن المدارات الباطنية تمتلك طاقة منخفضة متوقعة قريبا من النواة، لا تشارك في أي روابط كيميائية

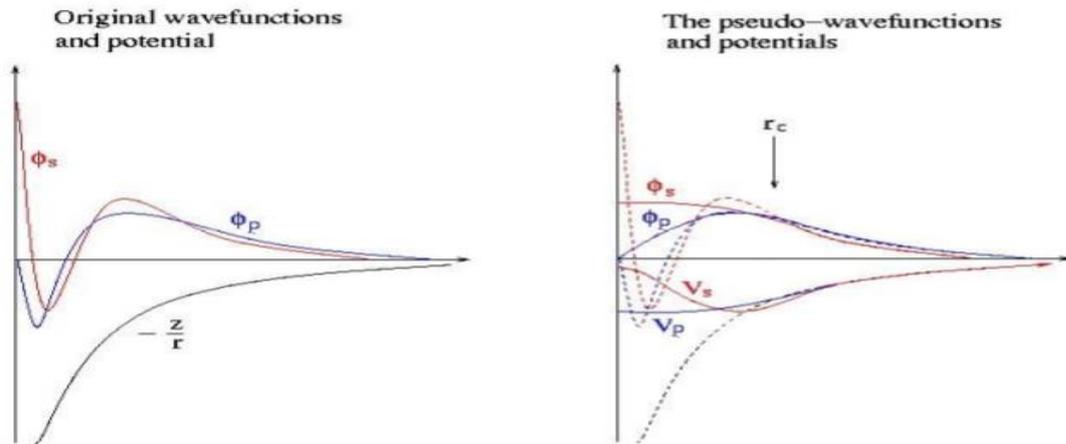
وقليلة الحساسية مع الوسط، كما أنه يصعب تمثيلها في قاعدة بسبب امتلاكها لاهتزازات قوية حول النواة. تأثير الإلكترونات الباطنية استبدل بكمون زائف فعال وهو ما يماثل تغيير كمون خارجي بكمون ضعيف جدا [19].

في طريقة شبه الكمون تتم الاستعاضة عن التفاعل الكولومي للنواة باستعمال ملفات خاصة تدعى ملفات شبه الكمون، يرمز لها بـ (PPs)، تحتوي على معلومات لوصف هذه التفاعلات [4].

هناك أنواع من الكمونات تصنف على حسب طريقة توليدها إلى مجموعتين وأكثرها شهرة واستخدام هو كمون انحفاظ التنظيم (المولد بطريقة حفظ المعيار). قام "فاندربلت" بإدخال بعض التحسينات العددية عليه، حيث توصل إلى شكله الحالي المعروف باسم الكمون الناعم ذي الذبذبات الخفيفة (ultra soft). هذه الكمونات ليست إلا مقاربات عددية [3].

هناك بعض الخصائص التي يجب أن تتحقق لإنشاء كمون زائف نذكر منها:

- ◀ الخاصية التجميعية، أي أن يكون الكمون الزائف الكلي لعدة ذرات هو مجموع الكمون الزائف لذرات فردية.
- ◀ الخاصية التحويلية، أي يجب أن يكون شبه الكمون تحويلي، بمعنى أنه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس الكمون الزائف.
- ◀ يجب أن ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي.
- ◀ الكمون الزائف عليه أن يكون متعلق بالعزم الزاوي (كمون زائف غير محلي) أي أنه من الضروري استعمال كمونات زائفة مختلفة من أجل الحالات (s,p,d)، كما هو موضح في الشكل (3 - I).



الشكل (3 - I): أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة من أجل الحالات s و p [19].

6.4.I. برنامج WIEN2k:

هو عبارة عن برنامج حاسوبي يُستعمل لإجراء الحسابات تحت إطار نظرية DFT باعتماد طريقة كل الإلكترونات، وباستعمال إحدى التقريبات المذكورة سابقاً كـ GGA مثلاً.

هذا البرنامج أُسّعين به في إنجاز هذا العمل.

صُمم هذا البرنامج من قبل P.Blaha وزملائه: J.Luitz، D.Krsnicka و K.Schwarz بجامعة فيينا عام 1990 [20]. يعمل تحت نظام لينكس (Linux). وحديثاً أصبح من الممكن استخدامه تحت نظام ويندوز (Windows). يعتمد مبدأ عمل البرنامج على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً (LAPW) التي عرضت من طرف "أندرسون"، تتم المعالجة بهذه الطريقة وفق مجموعة من البرامج المستقلة لحساب الخواص البنيوية والإلكترونية، والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة [4]. من بين هذه البرامج نجد:

I. 1.6.4. برامج WIEN2k الفرعية:

Case struct NN: يستعمل هذا البرنامج ملف البنية Case struct ليعطي المسافة بين أقرب جوار ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذرية الموافقة.

LSTART: وهو برنامج يسمح بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات ويميز كيفية تأثير الاختلاف في المدارات الذرية على حساب بنية الحزم الإلكترونية.

SYMMETRY: يحسب كل عمليات التناظر للمجموعة الفراغية، ويحدد المجموعة النقطية لمواقع الذرات. يعرف كذلك بمصفوفة الدوران الكلي.

KGEN: يسمح بإدخال النقاط k في منطقة بريلوان الأولى (Z.B)، كما يحدد عدد العناصر داخل منطقة بريلوان الأولى.

DSTART: يُصدر كثافة أولية لحلقة SCF من خلال تراكم الكثافة الذرية التي تعرف داخله ويقوم بتهيئة الحساب وإنشاء حلقة تكون منسقة ذاتياً ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول للتقريب المطلوب. يتم استدعاؤها بواسطة run_lapw وهي منسقة في الخطوات التالية:

LAPW0: يحسب الكمون الكلي انطلاقاً من الكثافة.

LAPW1: يحسب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية والمتجهات الذاتية لحلول معادلة شرودنجر.

LAPW2: يستخدم ملف Cas.rector ليحسب طاقة فيرمي، توسعات الكثافة الإلكترونية للتكافؤ.

LCORE: يحسب الحالات شديدة الارتباط للكُمون في الجزيء الكروي.

MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية، والحالات النصف قلبية وحالات التكافؤ لإنتاج الكثافة الكلية الجديدة [20].

لبرنامج WIEN2k مجموعة من الميزات سنذكرها فيما يلي:

2.6.4.I. مميزات برنامج WIEN2k:

- يستلزم إدخال بعض المعطيات الخاصة بالبنية مثل: إحداثيات الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعة الفراغية ونوع الذرات.
- يمكن إرفاقه ببرنامج XcreysDen الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية لها.
- يقوم برسم بعض المنحنيات تلقائياً مع إرفاقها بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تتضمن معلومات حول عناصر الجدول الدوري.
- يقوم بحساب عدة خصائص للمادة مثل: عصابات الطاقة، كثافة الحالات، مساحات فيرمي، الكثافة الإلكترونية، معاملات البنية للأشعة X، الطاقة الكلية، طيف إصدار وامتصاص أشعة X... الخ [21].

نظرية DFT في تطور متناسب مع تطور قوة الأجهزة الحاسوبية، وسرعة تطبيق العمليات الحاسوبية. وكانت نتائجها متقاربة في كثير من حالات دراسة الجسم الصلب. وعلى العموم فالنتائج النظرية قريبة على نحو مرض مع البيانات التجريبية وبتكاليف منخفضة نسبياً ولا تستهلك الجهد ولا الوقت [4].

مع كل هذا إلا أن استخدام نظرية DFT به بعض الصعوبات التي تؤثر على نتائجها، ولهذا يتم تطوير طرق جديدة للنظرية من أجل تجاوز هذه المشكلة. وذلك بإجراء تعديلات على النظرية [22] أو من خلال إدراج شروط في برامج الحساب [23،24،25،26]، وهو موضوع البحث الحالي فيما يخص هذا المجال.

الفصل الثاني:

عموميات حول النواقل

الفائقة والمركب MgB_2

تمهيد:

نتطرق في هذا الفصل في الجزء الأول إلى دراسة شاملة عن النواقل الفائقة بشكل عام، من خلال التعرف على هذه المواد، اكتشافها، أنواعها، خواصها الكهربائية والمغناطيسية و تطبيقاتها المختلفة [4].

وفي الجزء الثاني ركزنا على الموصل الفائق المتمثل في المركب MgB_2 ، الذي سوف تجرى عليه الحسابات لاحقا في هذا البحث، و على بنيته البلورية وخواصه الإلكترونية.

1.II. النواقل الفائقة:

1.1.II. تصنيف المواد الصلبة:

تصنف المواد الصلبة حسب ناقليتها الكهربائية عادة إلى ثلاث أصناف: مواد عازلة، مواد ناقلة و مواد نصف ناقلة، لكن بمعنى أدق جميع المواد ناقلة للكهرباء تحت ظروف مناسبة من درجة الحرارة لأن المقاومة متعلقة بها، فبعض المواد الناقلة لها مقاومة ضئيلة لمرور التيار الكهربائي كمعدن الذهب (Au) مثلا، حيث كلما ازدادت درجة حرارته زادت الاهتزازات داخل الشبكة البلورية للذهب وبالتالي يصعب على الإلكترونات التدفق خلالها، إذن فناقلية الذهب تقل في درجات الحرارة المرتفعة والعكس إذا ما بُرد المعدن.

لكن ما إن يُبرّد المعدن إلى درجات حرارة منخفضة جدا (قريبة من الصفر كلفن)، نحصل على صنف جديد من المواد والتي تدعى بالنواقل الفائقة أو المواد فائقة التوصيل.

2.1.II. اكتشاف النواقل الفائقة:

تمت ملاحظة الموصلية الفائقة من قبل الفيزيائي الهولندي Heike Kamerlingh Onnes حيث قبل عام 1911 كان الاعتقاد السائد أن جميع المواد تصبح فائقة التوصيل الكهربائي فقط عند درجة حرارة صفر مطلق أي -273 درجة مئوية ولكن في تلك السنة لوحظ أن الزئبق النقي أصبح مقاومته مساوية للصفر عند درجة حرارة 4 مطلق أي -269° م ويمكن الحصول على هذه الدرجات المنخفضة بتسييل غاز الهيليوم.

لقد كان هذا الاكتشاف مثيرا لاهتمام الكثير من العلماء لإيجاد تفسير علمي لهذه الظاهرة وخاصة بعد أن وجد أن هناك مواد أخرى لها نفس الخاصية عندما تُبرّد، وهذا ما كان مخالفا للاعتقاد السائد آنذاك. ولكن تسييل غاز الهيليوم مكلف جدا من الناحية المادية، ولذلك كان البحث في هذا المجال

محدوداً جداً إلى أن تم التوصل في عام 1986 إلى مركب فائق التوصيل للكهرباء، رمزه الكيميائي هو $YBa_2Cu_3O_7$ عند درجة حرارة -180°C ، ويمكن الحصول على هذه الدرجة بتسييل غاز النيتروجين و هذا غير مكلف و من هنا بدأت البحوث و التجارب العلمية تنشط لمحاولة فهم هذه الظاهرة وكيفية استغلالها في تطبيقات صناعية وتكنولوجية، و كذلك في البحث عن مواد تكون مقاومتها صفر عند درجات حرارة الغرفة أي 25°C [27].

بعد اكتشاف الموصلية الفائقة، اختبر العلماء جميع عناصر الجدول الدوري لمعرفة العناصر التي يمكن أن تصبح موصلات فائقة. فوجدوا أن غالبية المعادن الانتقالية يمكن أن تكون نواقل فائقة التوصيل [28].

3.1.II. تعريف النواقل الفائقة:

تُعرَّف على أنها مواد عند درجة حرارة أقل من قيمة معينة تُسمى بدرجة الحرارة الحرجة (T_c) تصبح مقاومتها للكهرباء مساوية للصفر، ولذلك سُميت بموصلات فائقة التوصيل. انعدام مقاومة الكهرباء لهذه الأخيرة يكسبها خاصية كهربائية مميزة [29].

كما تتميز هذه المواد بخواص مغناطيسية، تتعلق بقيمة محددة تُسمى المجال الحرج (H_c) والذي سوف نتعرف عليه لاحقاً [30].

فإذا ما وُجد تيار كهربائي في حلقة متصلة من المادة المذكورة فإنه سوف يسري داخل الحلقة بدون وجود مصدر للجهد الكهربائي [4].

هذه الظاهرة تحدث في بعض المواد عند تبريدها إلى درجة حرارة منخفضة جداً تقترب من الصفر مطلق (0K)، باستعمال الهليوم السائل مثلاً كما ذُكر سابقاً، وهذا موضَّح في التجربة الممثلة في الشكل (II - 1) حيث استمر سريان التيار بدون انقطاع في حلقة من سلك فائق التوصيل لمدة عامين ونصف دون أي نقص في شدته، ودون تغذية الحلقة بأي مصدر كهربائي خارجي [31].

الخاصيتان السابقتان للظاهرة جعلتا منها مواد ذات أهمية كبيرة [32]. في الفقرة ما بعد الموالية سوف نستعرض كلا منهما.



On injecte du courant dans l'anneau.



Le courant persiste tant que l'anneau est supraconducteur

الشكل (II - 1): استمرار سريان التيار بدون انقطاع في حلقة من سلك فائق التوصيل [31].

4.1.II. معادلة درجة حرارة الانتقال إلى الناقلية الفائقة:

هذه المعادلة تُسمى أيضا معادلة BCS (نظرية Bardeen, Cooper و Schrieffer) كالتالي:

$$K_{\beta} * T_c = 1.13 * \hbar * \omega_D * \exp[-1/(V * N(E_f))]. \quad (1 - I)$$

حيث:

K_{β} : ثابت بولتزمان.

T_c : درجة الحرارة الحرجة.

\hbar : ثابت بلانك مقسوما على $(2 * \pi)$ ، $\hbar = h / (2 * \pi)$.

ω_D : تواتر ديبياي وهو التواتر المميز للاهتزازات الشبكية الذي يعمل على اقتران الإلكترونات في حالة الناقل الفائق.

V : قوة الاقتران بين الإلكترونات و الفونونات [33].

$N(E_f)$: كثافة الحالات عند سوية فيرمي.

من الممكن تحقيق قيمة عالية ل T_c في حال وجود إقترانات كبيرة طالما أن البلورة لا تنتشوه أو

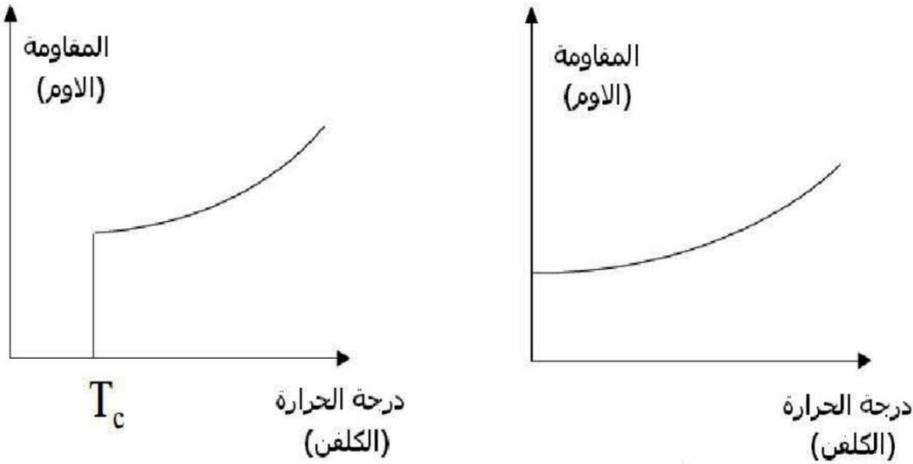
تفقد استقرارها.

5.1.II. الخواص الفيزيائية للنواقل الفائقة:

1.5.1.II. الخواص الكهربائية:

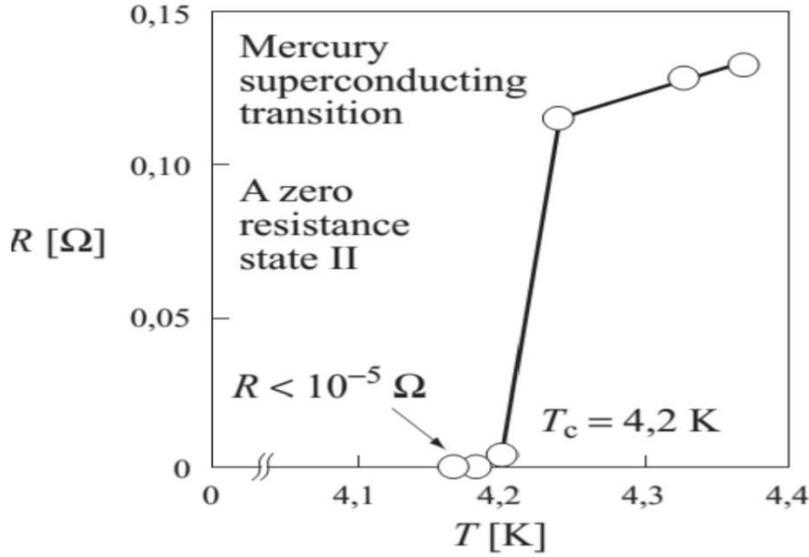
الخاصية الأساسية لمادة فائقة التوصيل هي المقاومة المعدومة [28]، والتي هي عبارة عن خاصية كهربائية. فمن المعروف أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية هي سبب ضياع وفقدان الكثير من الطاقة الكهربائية، وتتسبب في عطل الكثير من الأجهزة الكهربائية وارتفاع درجة حرارتها [29]، نظرا لزيادة حركة الإلكترونات على المستوى المجهرى داخلها. أما المواد فائقة الناقلية فمقاومتها للتيار الكهربائي تصل إلى الصفر. وهذا ما هو موضَّح في الشكل (II - 2) الذي يظهر تغير المقاومة الكهربائية للموصل العادي وموصل فائق بدلالة درجة الحرارة [29] ، والشكل (II - 3) الذي يبين انعدام مقاومة الزئبق مباشرة بعد وصول درجة الحرارة إلى أقل من 4.2 K [28].

أستخلص بعدها أن حالة الناقلية الفائقة هي حالة جديدة للمادة، بمعنى أدق هي حالة لها ترتيب معين جديد لنظام الإلكترونات داخل بلورة المادة. ومنه يمكن القول أن اجتياز درجة الحرارة الحرجة يتوافق معه تحول في الطور [28].



الشكل (II - 2): تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة، على اليمين للنواقل العادية

ولنواقل فائق على اليسار [4].

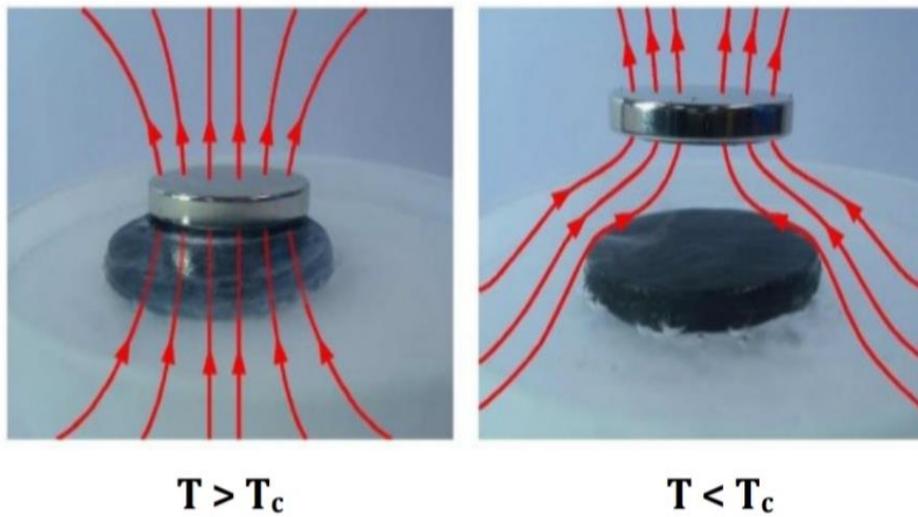


الشكل (II - 3): انعدام مقاومة الزئبق مباشرة بعد وصول درجة الحرارة إلى أقل من 4.2

[28].

II.2.5.1. الخواص المغناطيسية:

في عام (1933)، أظهر مايسنر (Meissner) أن موصلًا فائقًا مغمورًا في مجال مغناطيسي يطرد التدفق المغناطيسي من داخل حجمه وهو ما يُسمى بالديامغناطيسية المثالية [28] ويحدث هذا عند أقل من قيمة محددة تُسمى المجال الحرج (H_c) [30]، والظاهرة ككل تدعى: تأثير مايسنر، أي أن هذه الأخيرة تحدث في الموصلات الفائقة فقط. كما هو موضح في الشكل (II - 4).

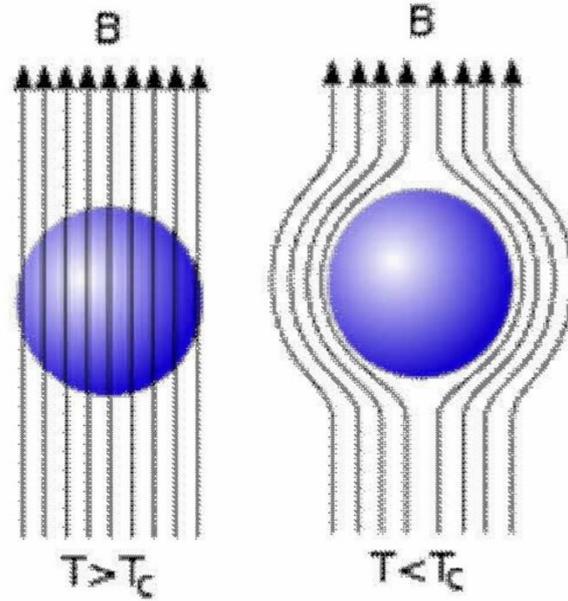


$T > T_c$

$T < T_c$

الشكل (II - 4): تأثير مايسنر، رفع قطعة معدن بموصل فائق [28].

على عكس المواد العادية التي يتغلغل داخلها المجال المغناطيسي [30، 32] مادامت على صورتها الطبيعية أي ما لم تقل درجة حرارتها عن (T_c) . مثل ما هو موضّح في الشكل (II - 5).



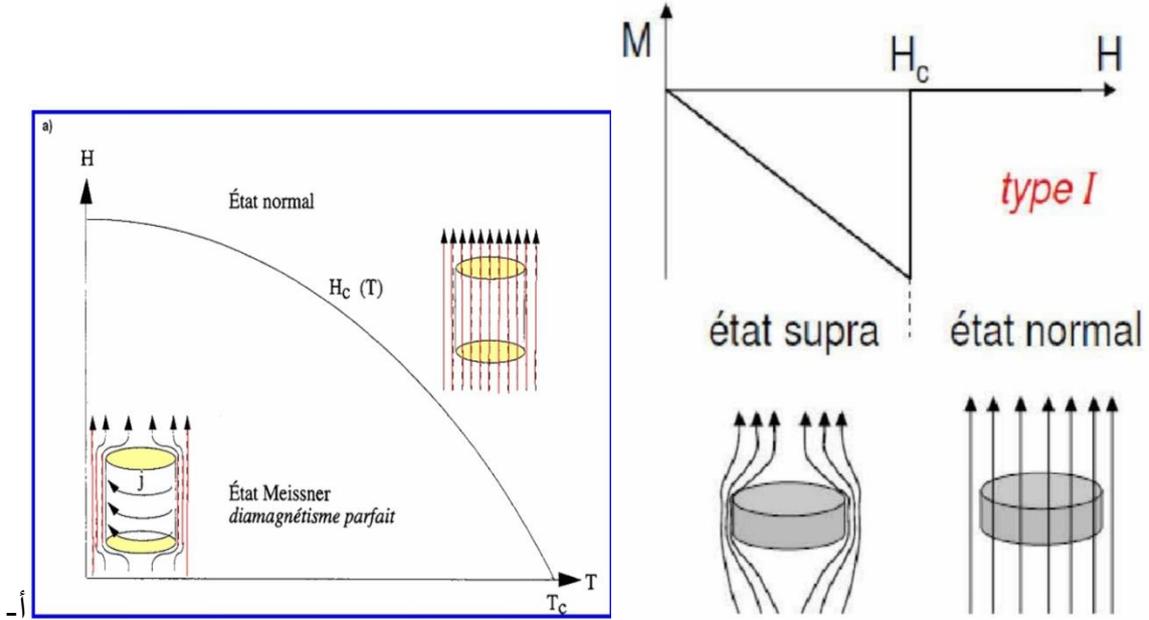
الشكل (II - 5): طرد المجال المغناطيسي من داخل النواقل الفائقة [30].

II.6.1. أنواع النواقل الفائقة:

II.6.1.1. النواقل الفائقة منخفضة الحرارة الحرجة (LTC):

تُسمّى كذلك المواد فائقة التوصيل التقليدية، تتميز بانخفاض درجة حرارتها الحرجة . و تدعى كذلك بموصلات فائقة من النوع الأول [29]. وتكون هذه الأخيرة عادة مواد نقية مثل القصدير (Sn)، الذهب (Au) والألومنيوم (Al). في هذا النوع المجال المغناطيسي يخترق الموصل الفائق جزئياً على طول يدعى بطول لندن [28].

من خصائص الموصلات الفائقة من النوع الأول LTC أنه عندما تتجاوز قيمة المجال المسلط H المجال الحرج H_c أي $(H > H_c)$ يتم تدمير الموصلية الفائقة تماماً، كما هو موضّح في الشكل (II - 6 - أ). عندها يدخل المجال المغناطيسي الخارجي إلى قلب الموصل وتصبح قيمة العزم المغناطيسي صفراً، فلا يعود الموصل بعدها إلى التوصيل الفائق مرة أخرى إلا بعد تسخينه فوق درجة تحوله ثم تبريده ثانية [4].



- ب -

- أ -

الشكل (II - 6): الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة منخفضة الحرارة LTC وكيفية تغيره بدلالة درجة الحرارة [4,28].

II.2.6.1. النواقل الفائقة عالية الحرارة الحرجة (H_{TC}):

تُسمى أيضاً بموصلات فائقة من النوع الثاني. وهي مختلفة تماماً عن النوع الأول، تمتاز بارتفاع درجة حرارتها الحرجة [4]. مثل المركبات $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ و $LaBa_2Cu_3O_7$ [34,35] و MgB_2 . لديها مجالين مغناطيسيين حرجين H_{C1} و H_{C2} حيث $H_{C1} < H < H_{C2}$ ، القيمة الأولى هي أقل قيمة ونرمز لها B_1 ، والقيمة الثانية هي أعلى قيمة ونرمز لها B_2 ، فإذا تجاوزت قيمة المجال المسلط B_1 ولم تتجاوز B_2 سيكون الاختراق جزئي للموصل ولن يتحول إلى الحالة الاعتيادية، بل سيصل إلى حالة جديدة تُسمى بالحالة المختلطة (Vortex State).

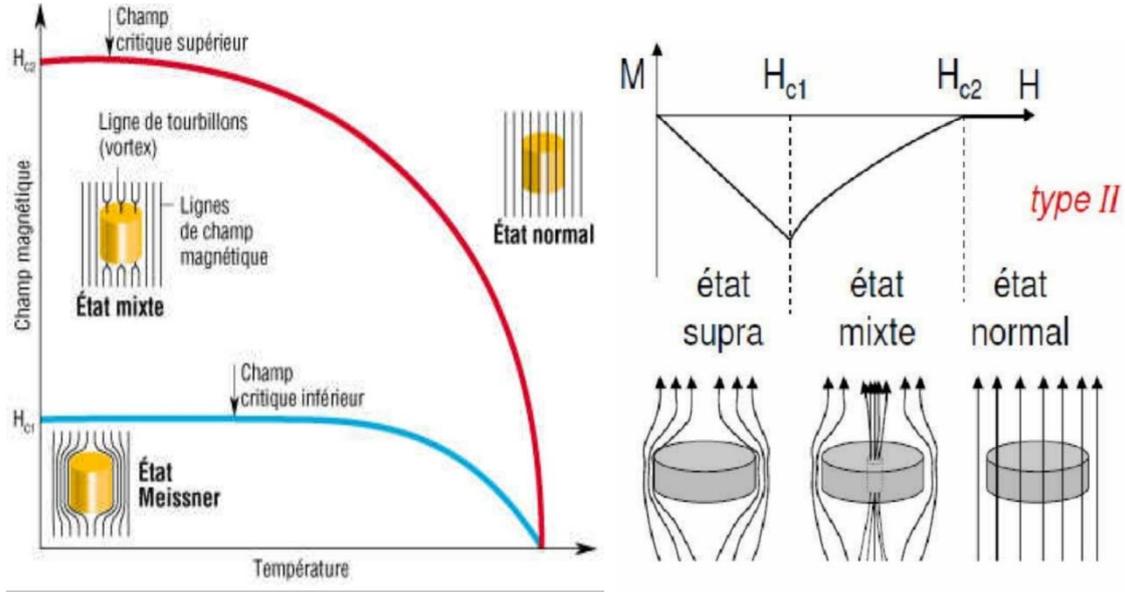
أما إذا تجاوزت قيمة المجال المسلط القيمة B_2 فسيتحول الموصل إلى الحالة الاعتيادية، لأن المجال سيخترقه بصورة كلية [36]، كما هو موضح في الشكل (II - 7 - أ).

أي يمكن أن نميز ثلاث (مجالات):

المنطقة 1 ($H < H_{C1}$): سلوك الموصلات الفائقة يكون مشابه لسلوك النوع الأول.

المنطقة 2 ($H_{C1} < H < H_{C2}$): الحالة المختلطة.

المنطقة 3 ($H > H_{C2}$): تعود المادة إلى طبيعتها مرة أخرى [28].



- ب -

- أ -

الشكل (II - 7): الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة عالية الحرارة H_{TC} وكيفية تغيره بدلالة درجة الحرارة [4,28].

7.1.II. نظرية باردين، كوبر وشريفر Bardeen, Cooper و Schrieffer (BCS):

هذه النظرية متعلقة بظاهرة الناقلية الفائقة. توجد في الحقيقة نظرية أخرى متعلقة بهذه الظاهرة إلا أننا ركزنا على هذه النظرية بالذات لأن أصل الموصلية الفائقة للمركب المدروس لدينا هو الفونونات الخاضعة لهذه النظرية حيث تفسر ارتفاع الحرارة الحرجة للمركب.

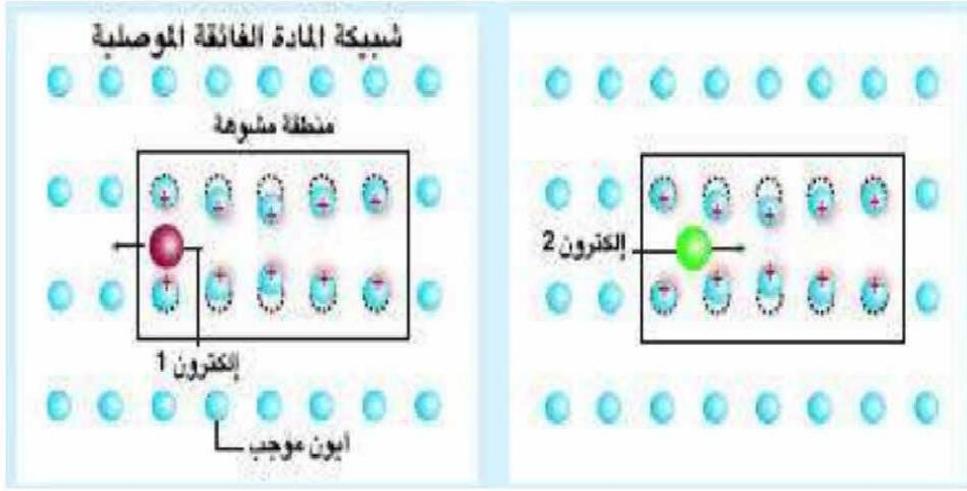
حدث تقدم ملحوظ في علم الناقلية الفائقة. بفضل الفيزيائيين الأمريكيين Bardeen, Cooper و

Schrieffer [37]. حيث أرسى هؤلاء العلماء الثلاثة نظرية (BCS) للموصلية الفائقة للمواد عند درجات الحرارة القريبة من الصفر مطلق حيث وجدت النظرية حلاً يُفسر ميكانيكية التوصيل الكهربائي في المواد الفائقة، والتي تُبنى على فكرة أزواج كوبر (نسبة إلى العالم كوبر) [4].

في معدن لا يتصف بالموصلية الفائقة تتبعثر الإلكترونات بسبب العيوب البلورية، حيث تكون سبب في المقاومة الكهربائية. وحسب هذه النظرية تحدث الموصلية الفائقة حين تُصبح الإلكترونات كأنها جسم واحد متّصل، يستطيع الحركة بشكل جماعي دون أن يتبعثر [38].

كل ما سبق يكون نتيجة تفاعل الإلكترون مع الشبكة البلورية، والتي تعمل على جعل أحد الإلكترونات كما لو كان محاطاً بحاجز من الشحنات الموجبة. بحيث تكون أكبر بكثير من الشحنات السالبة

التي يمتلكها الإلكترون الثاني، وبذلك تغطي قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما، مكونين بذلك أزواج كوبر. كما هو مبين في الشكل (II - 8) [38,39].



الشكل (II - 8): تفاعل الإلكترونات مع الشبكة البلورية مكونة أزواج كوبر [38].

8.1.II. تطبيقات النواقل فائقة التوصيل:

الخواص الكهربائية للموصلات الفائقة جعلت لها تطبيقات عديدة في مجال الإلكترونيات، لما تمتاز به من قدرة عالية في فتح وإغلاق الدارة الكهربائية لتمرير التيار ومنعه، وهذا يشكل العنصر الأساسي في بنية الكمبيوتر، والبحث جاري الآن لإدخال هذه المواد في صناعة السوبر كمبيوتر، وإذا ما توصل إلى ذلك فإن هذا سوف يؤدي إلى تطور كبير في مجال الكمبيوتر. كما أن اكتشاف مواد فائقة التوصيل للكهرباء عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً سوف يجعلها تدخل في تركيب العديد من الأجهزة [28].

من بين تطبيقات النواقل فائقة التوصيل هي الأسلاك فائقة التوصيل [28]. حيث يمكن الحصول على وسيلة غير مكلفة لنقل التيار الكهربائي، لأن التكاليف المادية لنقل التيار عبر أسلاك النحاس مرتفعة نظراً للفقد الكبير في الطاقة على شكل حرارة متبددة نتيجة مقاومة السلك النحاسي، كذلك إذا ما قارنا قيمة التيار الذي يمكن نقله عبر السلك النحاسي حيث تبلغ شدته 100 أمبير لكل سنتيمتر مربع بينما في السلك المصنوع من مركب ال $YBa_2Cu_3O_7$ تبلغ 100000 أمبير لكل سنتيمتر مربع [40].

تستخدم كذلك المواد فائقة التوصيل في تصميم المغناطيس الفائق، بحيث يتم تبريد المغناطيس الفائق في الهليوم السائل حيث تكون المقاومة الكهربائية للملفات مساوية للصفر، مما يجعل الطاقة المفقودة معدومة. ومن هنا فإن مصدر تيار منخفض يكون مناسباً لمرور تيار مرتفع، بشرط المحافظة على درجة

حرارة الهليوم. وبالتالي فإنه يمكن الحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من الموصلات بعشرات المرات [41].

أما في مجال الطب فيمكن استعمال الموصلات فائقة التوصيل في التصوير بالرنين المغناطيسي [28]. فقد تم صنع أجهزة ذات حساسية عالية جدا للمجالات المغناطيسية منخفضة الشدة، وتستخدم الآن كبديل للمواد المشعة المستخدمة في تشخيص الأمراض التي قد تصيب الدماغ. حيث يتم الكشف عن التغير في المجال المغناطيسي المنبعث من الدماغ حيث مقدار شدته صغير جدا، لكن تلك الأجهزة قادرة على قياسه.

أيضا يمكن أن تُستخدم في البحث عن المعادن الدفينة في باطن الأرض وعن مصادر المياه والنفط لأنها تُحدث تغييراً طفيفاً في المجال المغناطيسي لأرض وهذا التغير يمكن التقاطه بواسطة هذه الأجهزة [42].

وهناك أيضا تطبيقات على مجال أوسع، ففي اليابان، تم تصميم قطار يعمل على قضبان مصنوعة من مواد فائقة التوصيل، وعندما تُبرّد هذه القضبان إلى درجة الحرارة المطلوبة فإن القطار بكامله يرتفع عن سطح القضبان نتيجة التنافر المغناطيسي ويصبح وكأنه يسير على الهواء وهذا يمنع الاحتكاك مما يقلل من استهلاك الوقود [28].

2.II. الموصل الفائق المركب MgB_2 :

1.2.II. نبذة عن المركب MgB_2 :

آخر الاكتشافات في الناقلية الفائقة مع ارتفاع الحرارة الحرجة أبدت نشاطا كبيرا في الدراسات التجريبية وكذا النظرية [43]، فلطالما كان Nb_3Ge هو الموصل الفائق صاحب أعلى درجة حرارة حرجة T_c من بين الموصلات البين المعدنية الفائقة الأخرى. ثم وُجد كذلك المركب YPd_2B_2C الذي له نفس T_c للمركب السابق [44].

إلا أن البنية البلورية المعقدة بالإضافة إلى تعدد العناصر بالمواد والمركبات يعيق دراسة وفهم الموصلية الفائقة عالية الحرارة الحرجة مجهريا، وبالتالي فقد يسهل ذلك بدراسة خواص مركب بسيط كمركب ال MgB_2 ، الذي لا يملك فقط T_c عالية بل وأيضا بنية بلورية بسيطة مع إلكترونات طبقتين فرعيتين فقط s و p التي تشارك في عملية التوصيل الفائق ويمكن التعامل معها نظريا بسهولة. كما أن متوسط تردد الفونون الخاضع لنظرية BCS كبير جدا لل MgB_2 مقارنة مع باقي الموصلات الفائقة

البين معدنية [43]. علاوة على ذلك فإن تكلفته المادية منخفضة وهذا ما جعل الباحثين يلتفتون إليه دون غيره من المواد.

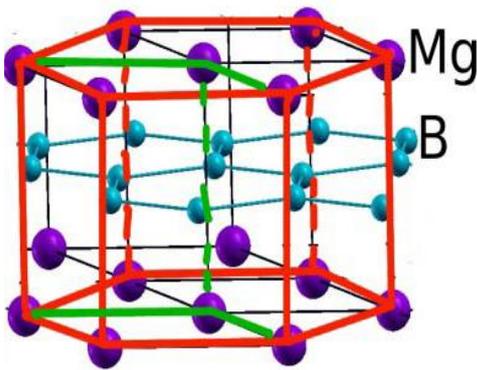
2.2.II. ما هو ال MgB_2 :

هو مركب بين معدني (intermetallic) [43]، يتكون من عنصرين خفيفين هما: البورون (B) و المغنيسيوم (Mg)، يُسمّى: ثنائي بوريد المغنيسيوم أو ديبوريد المغنيسيوم (Magnesium diboride).

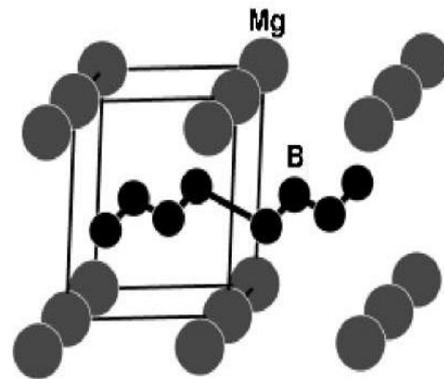
يكتسب الناقلية الفائقة عند درجة الحرارة 39 كلفن أي ($-234C^\circ$). درجة حرارته الحرجة بالتقريب 40 درجة مطلق ($T_c \sim 40$) [45]، ينتمي هذا المركب إلى النوع الثاني من الموصلات الفائقة HTC.

3.2.II. البنية البلورية للمركب MgB_2 :

هذا المركب له مجموعة السطوح P6/mmm، وأبعاد شبكته (النظرية)، $a = 3.084 \text{ \AA}$ و $c = 3.522 \text{ \AA}$. ينتمي إلى بنية بلورية سداسية بسيطة (simple hexagonal) بطبقات متراسة للـ Mg بالتناوب مع طبقات الـ B كبنية الغرافيت كما في الشكل (II - 9 - أ) ، أي ذرات البورون تكون في زوايا (رؤوس) السداسي وكل ذرة من B لها ثلاث ذرات من البورون جوار أقرب في كل سطح الشكل (II - 9 - ب). ذرات الـ Mg تتموقع في مركز السداسي المشكل من ذرات البورون أي في المنتصف بين طبقتي البورون [43].



- ب -



- أ -

الشكل (II - 9): البنية البلورية للمركب MgB_2 (الخلية السداسية) [43، 46].

4.2.II. الخواص الإلكترونية للموصل الفائق MgB_2 :

وُجد من بعض الدراسات، أن أيونات ال Mg تمنح إلكترونات لحزمة النقل، لكن المدارات الذرية لها تلعب دورا صغيرا في عملية النقل، فطبقات البور (B) هي التي تحدد الخواص الكهربائية لهذا المركب [47].

فمن خلال دراسة مرتكزة على نظرية الكثافة التابعية لل MgB_2 ومن خلال بنيات عصابات الطاقة لهذا الأخير لوحظ أن المدارات الفرعية p للبور تمتد ما بين $-6.0eV$ إلى غاية مستوى فيرمي. وهي التي تساهم في عملية النقل [46]، وهذا ما يجعل ثنائي بوريد المغنيسيوم ذو ناقلية عالية للكهرباء.

5.2.II. كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) للمركب MgB_2 :

الاختصار DOS هو الحروف الأولى من الجملة Density of states أي كثافة الحالات.

غالبا ما يُعتقد أن إلكترونات الطبقة الفرعية d للمركبات بين معدنية تلعب دورا مهما في النقل الفائق. لذلك فإن البحث التجريبي حول الموصلات الفائقة الجديدة ركز إلى حد كبير على مركبات المعادن الانتقالية. وهذا بسبب أن مركبات المعادن الانتقالية عادة ما تمتلك كثافة حالات (DOS) عند سوية فيرمي أكبر من مركبات المجموعة الرئيسية (s p). الموصلات الفائقة BCS (التي تعتمد على نظرية BCS) هي أيضا تمتلك كثافة حالات كبيرة عادة عند مستوى فيرمي $N(E_f)$ مثل MgB_2 [48].

في منحنى كثافة الحالات بدلالة الطاقة لل MgB_2 ، قيمة $N(E_f)$ صغيرة بالمقارنة بالموصلات الفائقة لمركبات المعادن الانتقالية وذلك لأنه معدن له (sp) فقط [44].

الجدول التالي يوضح قيم كثافة الحالات عند مستوى فيرمي لبعض المركبات.

الجدول (I - 1): يوضح قيم كثافة الحالات عند مستوى فيرمي لكل من MgB_2 وبعض استبدالاته [43].

المركب	كثافة الحالات عند مستوى فيرمي $N(E_f)$ بالوحدة الأمريكية $[Ry^{-1}f.u.^{-1}]$
MgB_2	9.98
BeB_2	6.309
CaB_2	10.837
SrB_2	4.732
TiB_2	4.27

أغلب المدارات التي تُساهم في كثافة الحالات عند مستوى فيرمي في الدييوريدات هي المدارات الفرعية p للبورون [43].

6.2.II. استبدالات المركب MgB_2 :

المركب MgB_2 به ثلاث ذرات، يمكن تغيير إحدى الذرات بذرات من عنصر آخر من أجل هدف معين يعزز خاصية النقل الفائق ك T_c مرتفعة مثلا، وهذا ما يُسمّى بالاستبدال، ويُسمّى المركب المتحصل عليه مُستبدل للمركب الأول. لل: MgB_2 عدة استبدالات سوف نستعرض بعضها فيما يلي.

بُذلت عدّة محاولات لتعزيز T_c عن طريق الاستبدال بهذه العناصر مثل: Al، Be، Zn، Li، ذرة ال: Mg. واستبدال ذرة ال B ب: C [43]، لكن لم يتم إحراز أي تقدم عملي حتى الآن. علاوة على ذلك فإن موقع استبدال Mg و B في البنية الإلكترونية لل MgB_2 مدروس نظريا [49]. إذن من المهم البحث عن مركبات ببنية إلكترونية مشابهة لبنية MgB_2 . فمعرفة البنية الإلكترونية، كثافة الحالات الإلكترونية DOS، حرارة ديباي والخصائص المرتبطة كل هذا مهم لتقييم ميكانيزم وطبيعة التوصيل الفائق. في بحث عن الموصلية الفائقة بدرجة حرارة عالية للدييوريدات، وُجد أن BeB_2 هو المرشح الأول بسبب ذرة البريليوم (Be) الخفيفة التي قد تؤدي إلى تواتر فونوني اكبر وبالتالي حرارة حرجة (T_c) أعلى. و إذا كانت نسبة الإلكترون للذرة مهمة للتوصيل الفائق في هذا الصنف، فإنه يجب الأخذ بعين الاعتبار الاستبدالات CaB_2 و SrB_2 لأنها مثيرة للاهتمام في هذه الحالة. أما إذا كان عدد الإلكترونات في طبقات البورون (B) (في البنية) هو مفتاح الموصلية الفائقة في MgB_2 ، في هذه الحالة يجب البحث عن مركبات ذات بنية طبقات مشابهة، مثل: $LiBC$ و MgB_2C_2 [43].

الفصل الثالث:

خطوات الحساب، نتائج

الدراسة والمناقشة

تمهيد:

إن طرق المحاكاة والحسابات النظرية تُتيح لنا التنبؤ بالبنية البلورية والخواص الإلكترونية للأجسام الصلبة بشكل عام. طريقة شبه الكمون (Pseudopotential) هي طريقة توفر فرصة استعمال تلك الحسابات بعيدا عن استعمال طريقة كل الإلكترونات (All electron) التي تتطلب الكثير من الوقت [4].

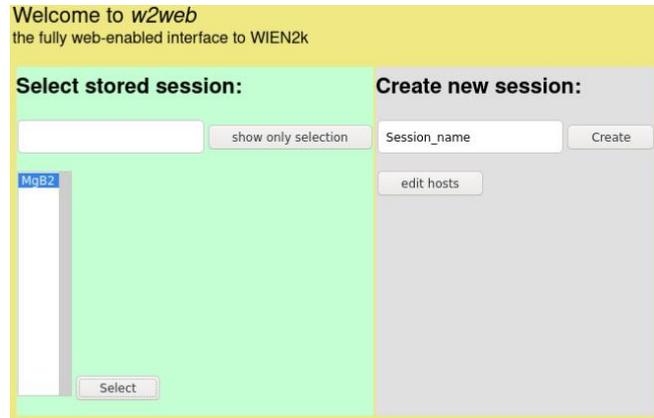
في هذا الفصل أنجزنا دراسة بنيوية وإلكترونية للمركب MgB_2 باستعمال المحاكاة بواسطة شفرة WIEN2k وباستعمال طريقة كل الإلكترونات نظرا لأن حجم ذرات المركب المدروس لدينا صغيرة وبالتالي لا يأخذ منا الكثير من الوقت. المركب المدروس ذو بنية سداسية (hexagonal) كما ذكرنا سابقا لكن الدراسة تمت على وحدة خلية أي على وحدة خلية أولية وهي ذات بنية Trigonal بها ذرة مغنيسيوم (Mg) وذرتين بورون (B). حيث أن البنية السداسية هي عبارة عن تجمع 3 خلايا ذات بنية Trigonal.

1.III. أهم خطوات الحساب:

تُشير دراسات متاحة سابقة إلى أن كل من التقريبين (GGA) و (LDA) أستخدموا وأعطوا نتائج معقولة، بل جيدة في بعض الأحيان في وصف الخصائص البنيوية والإلكترونية للأنظمة البلورية في هذه الدراسة وخلال حساباتنا ببرنامج WIEN2k، مقدار الترابط والتبادل المعتمد هو التقريب (GGA) [4].

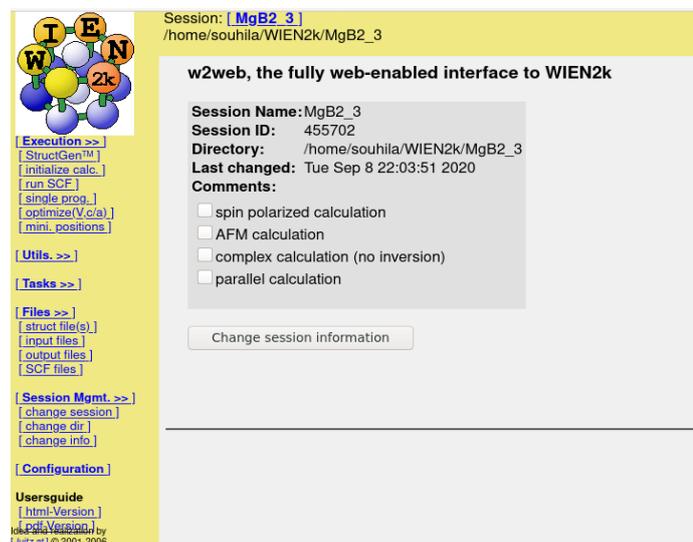
1.1.III. إنشاء مجلد الحساب:

بعد استدعاء نافذة w2web التي تظهر كما في الشكل (III - 1).



الشكل (III - 1): نافذة w2web.

نكتب اسم الملف مكان session name ثم ننقر على التعليمة create، نُسَمِّي الملف MgB_2 ، ثم ندخل للملف لبدء العمل وذلك بالتعليمة select، تظهر لنا النافذة الشكل (III - 2).



الشكل (III - 2): نافذة إنشاء ملف البنية.

III.1.2. ادخال معلومات البنية والتنفيذ:

من أجل رؤية بنية المركب MgB_2 والتأكد من عدم تداخل البنية أو تباعدها نقوم بإدخال المعلومات حول البنية المدروسة وذلك من خلال التعليمة StructGenTM التي تظهر في الأعلى على اليمين.

بعدها نعين عدد الذرات 2، و نقوم بادخال معطيات الجدول (III - 1) بعد أن تظهر نافذة إدخال البيانات كما في الشكل (III - 3).

Session: [MgB2]
/home/souhila/WIEN2k

StructGen™

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Save Structure

Title: MgB2

Lattice:
Spacegroup: 191_P6/mmm_
183_P6mm
184_P6cc
185_P63cm
186_P63mc
187_P6m2
188_P-6c2
189_P-62m
190_P-62c
191_P6/mmm

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Splitting of equivalent positions not available.
To split you must select a lattice type

Lattice parameters in Å

a= 3.08300001895 b= 3.08300001895 c= 3.52400025544
α= 90.000000 β= 90.000000 γ= 120.000000

Inequivalent Atoms: 2

Atom 1: Mg Z= 12.000 RMT= 2.2900 [remove atom]
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000 <-- edit only this position!

Atom 2: B Z= 5.000 RMT= 1.5700 [remove atom]
Pos 1: x= 0.33333333 y= 0.66666667 z= 0.50000000 <-- edit only this position!
Pos 2: x= 0.66666667 y= 0.33333333 z= 0.50000000

[add an atom]

Number of symmetry operations: 24

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Save Structure

Idea and realization by [Autr.at] © 2001-2006

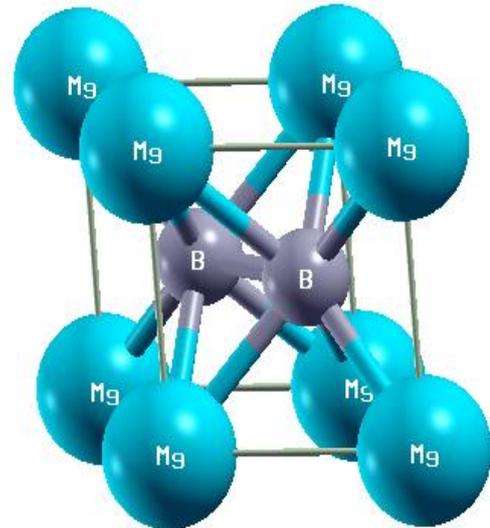
الشكل (III - 3): نافذة إدخال بيانات ملف البنية للـ MgB_2 .

نصف قطر ميفن-تين Rmt والعدد الذري Z يتم تعيينهما تلقائياً بواسطة البرنامج بعد ادخال باقي المعلومات حول البنية.

الجدول (III - 1): يبين معطيات إنشاء ملف البنية.

MgB ₂ -3	عنوان حفظ الملف	
191_P6/mmm	المجموعة الفراغية (spacegroup)	
a = 3.083Å [45]	ثوابت الشبكة	
b = 3.083Å [45]		
c = 3.524Å [45]		
$\alpha = 90^\circ$	الزوايا	
$\beta = 90^\circ$		
$\gamma = 120^\circ$		
(0,0,0) [45]	Mg	مواضع الذرات
(1/3,2/3,1/2) [45]	B ₂	
(2/3,1/3,1/2) [45]	(ذرتين أي موضعين)	

بعد الإدخال، نختار التعليلة Save Structure ، نكون قد أنشأنا ملف البنية، وباستخدام برنامج XcreysDen يمكن رسم البنية ثلاثية الأبعاد للـ MgB₂ الشكل (III - 4). بعدها يمكننا البدء في الحساب بعد التهيئة.



الشكل (III - 4): البنية البلورية لديبوريد المغنيسيوم MgB₂.

3.1.III. تهيئة الحساب:

بعد اختيار التعليلة initialize calculation تظهر نافذة الشكل (III - 5) لتهيئة الحساب نتبع الخطوات من خلال النقر على التعليمات المُشار إليها باللون الأحمر فنبدأ ب $x nn$ والتي تُشير إلى الجوار الأقرب (كما دُكر في الفصل الأول)، ونواصل الخطوات ما لم يُصادفنا خطأ، إلى أن نصل إلى التعليلة symetrie فنختار No. وعند التعليلة $x lstart$ نختار طريقة الحساب GGA، بعد الوصول إلى الخطوة المهمة و التي نحدد فيها طاقة القطع $Rmt * Kmax$ نحدد قيمة لها تكون محصورة بين 5 و 12. ثم إلى الخطوة $x kgen$ نختار عدد النقاط k في منطقة بريلووان الأولى ونكمل إلى غاية آخر تعليلة فنختار No.

الشكل (III - 5): نافذة تهيئة الحساب initialize calculation.

بعد آخر خطوة تظهر في الأسفل تعليلة continue with run SCF ، لإكمال حساب حلقة SCF. عندها تظهر نافذة حلقة SCF الشكل (III - 6). نحدد من خلالها عتبة الطاقة $10^{-4} Ry$ وعتبة الشحنة نضعها $e 10^{-3}$ كما هو ظاهر في الشكل (III - 6)، حيث أن قيمة التقارب للطاقة تُؤخذ عندما يكون فرق الطاقة بين آخر خطوتين متتاليتين أقل من عتبة الطاقة المأخوذة [4].

The screenshot shows the 'SCF Cycle' interface with the following sections:

- Options: (help)**
 - parallel
 - optimize positions (MSR1a)
 - iterative diag
 - iter. after full-dia
 - iter.diag (no Hin
 - vec2pratt with iter.diag
 - spinorbit
 - spin polarized
 - constrain moment to 0
 - AFM calc.
 - dm
 - orbital pot (DFT+U)
 - eece (hybrid-DFT for correlated e)
 - DFT-D3 (dispersion corrections)
 - hf (full hybrid-DFT, expensive!)
 - diaghf (diagonal-only full hybrid-DFT)
 - non-scf full hybrid-DFT)
 - newklist (full hybrid-DFT with new k-list)
 - redklist (full hybrid-DFT with red. k-list)
- Expert options:**
 - no HNS: 6
 - in1new: 2
 - q-limit: 0.05
 - lt-number: 40
 - FSM: 0
- Scratch Directory:** (empty text box)
- Convergence criteria:**
 - Energy: 0.0001 Ry
 - Force: 1 mRy/au
 - Charge: 0.001 e
- Type of execution:** background
- E-mail notification:** to (empty text box)
- Buttons:** start SCF cycle, Clear entries, only save parameters (checked)

الشكل (III - 6): نافذة حلقة SCF.

باختيار التعليمات start SCF cycle يبدأ تشغيل الحلقة. خطوات الحساب داخل حلقة SCF تبدأ من LAPW0 إلى غاية MIXER المبينة في الفصل الأول.

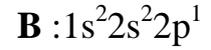
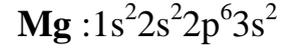
4.1.III. تحسين طاقة القطع:

ككل الحسابات النظرية يجب اختيار بعض المقادير وتحسينها قبل بداية الحساب من أجل الحصول على دقة أعلى، بداية من طاقة القطع $E_{\text{cut-off}}$ والتي تُمثل الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة [4].

لتهيئة هذا المقدار نقوم بإعادة حلقة SCF وفي كل مرة نغير قيم $R_{\text{mt}_{\text{min}}} * K_{\text{max}}$ ونحتفظ بعدد النقاط k داخل منطقة بريوان الأولى ثابتة ($k=300$). فوجدنا أن طاقة القطع $R_{\text{mt}_{\text{min}}} * K_{\text{max}}$ التي تستقر عندها طاقة النظام بداية من 8 Ry كما يُوضّح كل من الجدول (III - 2) و الشكل (III - 7). حيث K_{max} يُمثل أكبر عدد للدوال الموجية في أساس الأمواج المستوية المستخدمة داخل المجال الذري [4].

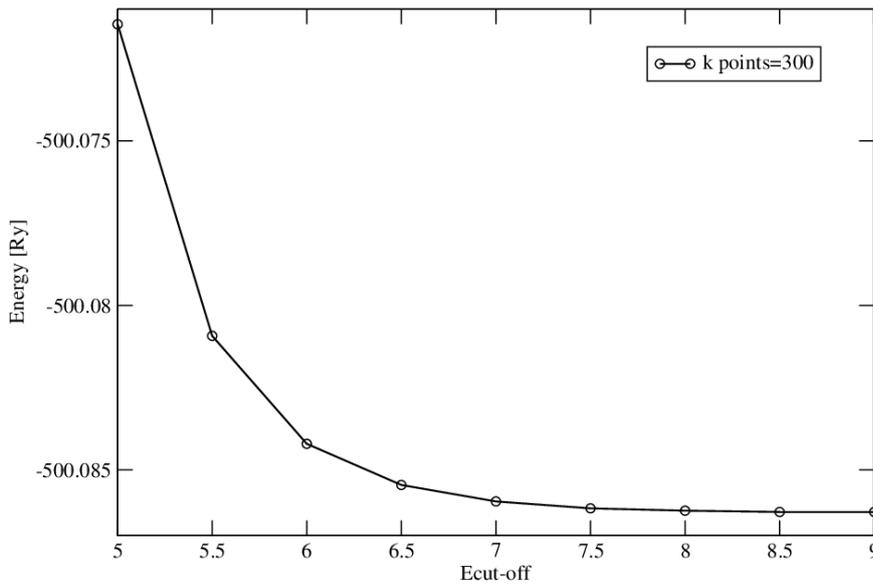
سوف نستعمل في هذا الحساب $R_{\text{mt}_{\text{min}}} * K_{\text{max}} = 8 \text{ Ry}$ وكلما كانت هذه الأخيرة كبيرة تكون الحسابات دقيقة.

التشكيلة الإلكترونية المستعملة لكل من الذرتين Mg و B، كالتالي:



الجدول (III - 2): قيم E_{tot} المتحصل عليها عند كل قيمة لـ $R_{\text{mt}_{\text{min}}} * K_{\text{max}}$ عند $k=300$.

$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$	$R_{\text{mt}_{\text{min}}} * K_{\text{max}}$
-500.07149997	5
-500.08093407	5.5
-500.08421075	6
-500.08545569	6.5
-500.08595574	7
-500.08616926	7.5
-500.08624471	8
-500.08627960	8.5
-500.08628484	9



الشكل (III - 7): تغير الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة طاقة القطع عند $k=300$.

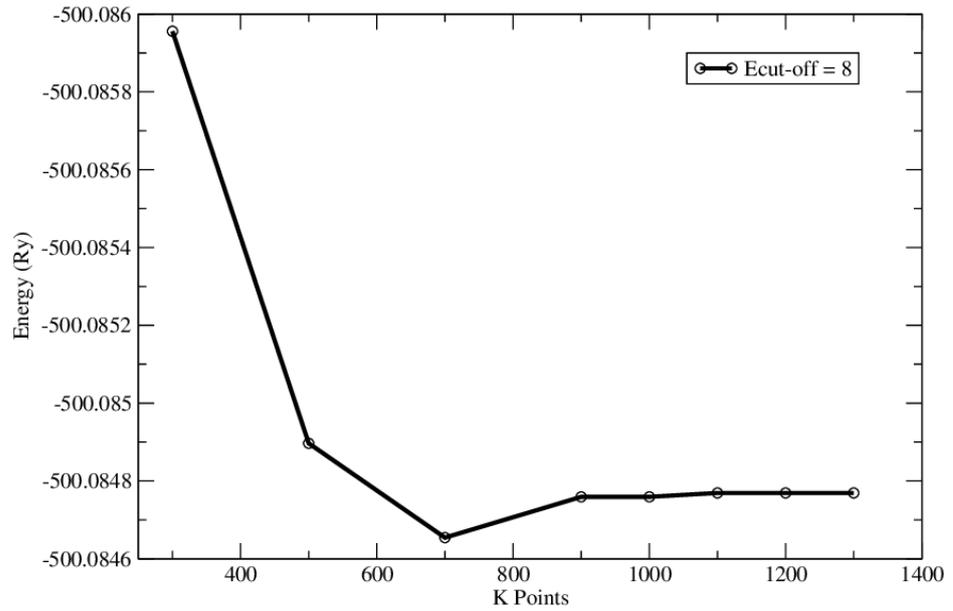
5.1.III. تهيئة النقاط k في منطقة بريلوان الأولى:

المقدار الآخر الذي يجب تحسينه هو عدد النقاط k في منطقة بريلوان الأولى، حيث تمت إعادة الحلقة SCF عدة مرات وفي كل مرة نغير عدد النقاط k من أجل طاقة قطع ثابتة عند القيمة 7.

حيث لاحظنا ثبوت الطاقة عند $k = 1100$ ، كما يوضح كل من الجدول (III - 3) والشكل (III - 8).

الجدول (III - 3): قيم E_{tot} المتحصل عليها عند كل قيمة لـ k عند $R_{mt_{min}} * K_{max} = 7$.

قيم k	$E_{tot}(Ry)$
300	-500.08595574
500	-500.08489675
700	-500.08465442
900	-500.08475919
1000	-500.08475919
1100	-500.08476915
1200	-500.08476915
1300	-500.08476915

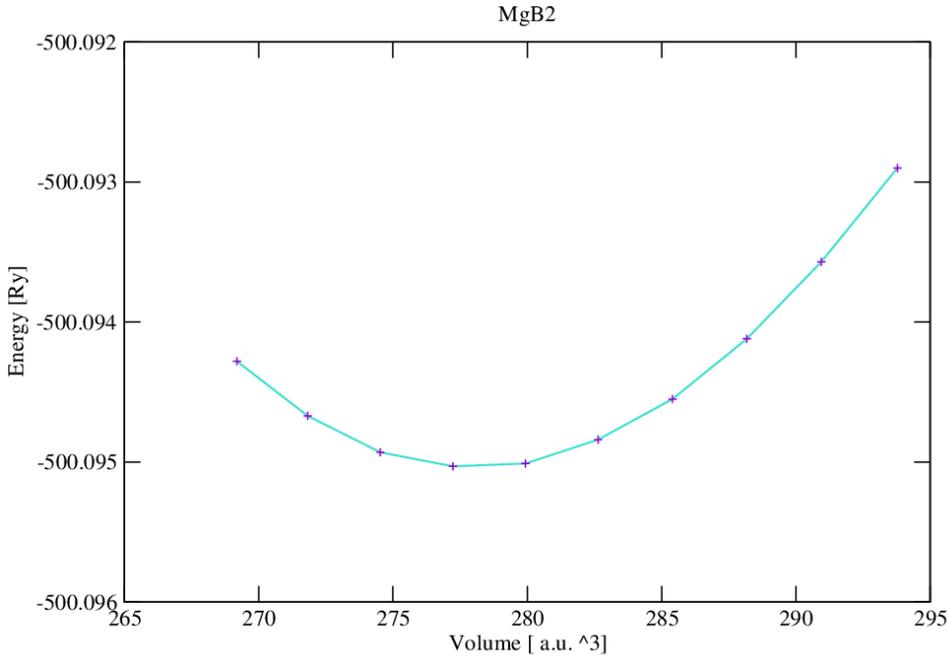


الشكل (III - 8): تغير الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة عدد النقاط k في منطقة بريلوان الأولى.

6.1.III. دراسة الخواص البنيوية:

1.6.1.III. تحسين الحجم و حساب ثوابت الشبكة:

من أجل حساب ثوابت الشبكة البلورية للمركب MgB_2 باستخدام WIEN2k، نستعمل النتائج المتحصّل عليها من تحسين طاقة القطع و تهيئة النقاط k . أي نقوم بإدخال القيم: $k = 1100$ و 9 $R_{mt_min} * K_{max}$. وبعد إتمام حلقة SCF نختار التعليمة $optimize (V,c/a)$ وذلك لتحديد قيم ثوابت الشبكة (a,b) الأقرب للقيم التجريبية المستخدمة في بداية الحساب، فتظهر نافذة بها عدة تعليمات، نتبع الخطوات الموجودة بها من اختيار نوع الشبكة وتحديد المجال إلى غاية رسم المنحنى $(plot)$ وهي آخر تعليمة. نتحصل على المنحنى الموضح الشكل (III - 9) وهو منحنى للطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم. ثم باستعمال الثابتين a,b الناتجين من الحساب السابق وتوظيفهما في مجموعة حسابات ذاتية التناسق scf بنفس الطريقة السابقة [4] نحسن قيمة الثابت c من خلال رسم منحنى تغير الطاقة بدلالة النسبة c/a ، كما في الشكل (III - 10).



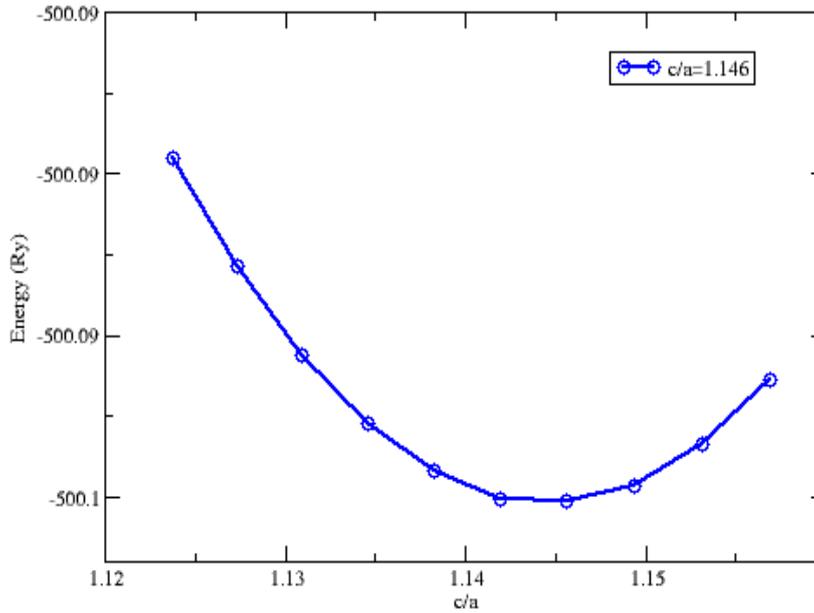
الشكل (III - 9): تغيّر الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة الحجم.

باستعمال قيمة V_0 المبينة في الشكل يمكن إيجاد الثابت a من خلال العلاقة:

$$a = 5.81 \text{ Bohr} \text{ على } a = \sqrt[3]{\frac{V_0}{1.4133}} \text{ ومنه: } V_0 = 1.4133 * a^3$$

وبالتحويل إلى وحدة الأنغستروم حيث: $1 \text{ Bohr} = 0.529 \text{ \AA}$ نجد:

$$. a = b = 3.0754 \text{ \AA}$$



الشكل (III - 10): تغيّر الطاقة الكلية للمركب MgB_2 بدلالة النسبة c/a .

انطلاقاً من هذه المعطيات تحسّلنا على النسبة c/a الموافقة للحالة الأكثر استقراراً هي

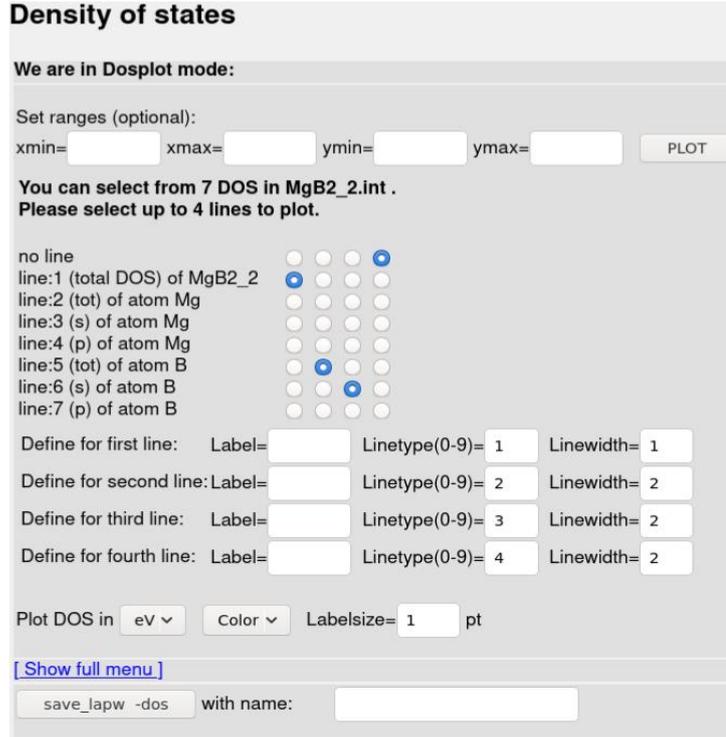
$$c/a = 1.1456 \text{ و بالتالي قيمة } c \text{ الأحسن هي } 3.5169 \text{ \AA}.$$

ندخل قيم الثوابت الجديدة في ملف البنية ونقوم بحفظ البنية الجديدة ومعاينتها.

7.1.III دراسة الخواص الإلكترونية:

1.7.1.III حساب كثافة الحالات (DOS):

بعد إتمام حلقة SCF بالمعطيات الجديدة، نختار من شريط القوائم التعليمية tasks فنظهر قائمة خصائص نختار من بينها التعليمية DOS عندها تظهر نافذة بها عدّة تعليمات نتبّع الخطوات حتى الوصول إلى التعليمية Configure MgB2.int ندخل المدارات الذرية الخاصة بذرات المركب المدروس، في حالة MgB_2 المدارين s و p لكل من Mg و B ونواصل الحساب إلى غاية التعليمية dosplot حيث نقوم بإدخال المجال على x و y لرسم المنحنى ثم نختار الكثافة التي نريد رسمها كما هو موضّح في الشكل (III - 11) وبعد plot يظهر منحنى كثافة الحالة كما هو موضّح في كل من الأشكال (III-12، 13، 14، 15).



الشكل (III - 11): نافذة إدخال المجالات واختيار الحالة.

2.7.1.III. حساب كثافة الشحنة الإلكترونية:

بعد إتمام الحلقة SCF نختار من شريط القوائم التعليمية tasks ثم نختار منها El.Dens ونتبع الخطوات إلى غاية rhoplot لرسم كثافة الشحنة بشكل ثنائي الأبعاد و ثلاثي الأبعاد، فنتحصل على الشكلين (III - 16) و (III - 17).

2.III. مناقشة النتائج:

1.2.III. الخصائص البنيوية:

بعد ما تم حساب الطاقة للحالة الأساسية بدلالة الحجم لخلية ديبوريد المغنيسيوم من أجل تحديد قيمة ثابت الشبكة a ، لاحظنا أن منحنى طاقة الحالة يتلامس مع محور الحجم عند قيمة للحجم توافق $a = 3.0754\text{\AA}$ وهي قيمة قريبة للقيمة التجريبية المنشورة $a = 3.083\text{\AA}$. وبعد حساب الطاقة للحالة الأساسية بدلالة النسبة c/a ، وجدنا أن $c = 3.5169\text{\AA}$ وهي كذلك قيمة قريبة جدا من القيمة النظرية $c = 3.524\text{\AA}$ [45].

من خلال مقارنة نتائج ثوابت الشبكة البلورية للناقل MgB_2 ، يمكن أن نستنتج توافق نتائجنا المحسوبة مع النتائج النظرية والتجريبية المنشورة [45].

2.2.III. كثافة الحالات DOS:

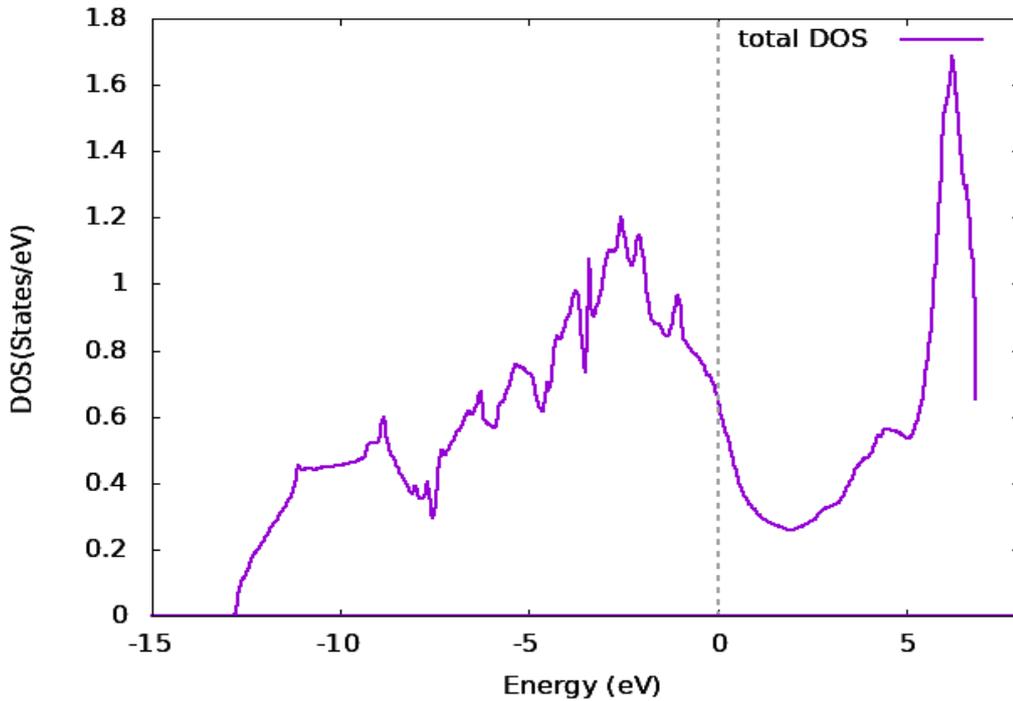
1.2.2.III. كثافة الحالات الكلية:

من خلال مخطط الكثافة الكلية والمبين في الشكل (III-12) نلاحظ أولاً أنه لا وجود لتطابق منحنى الكثافة على محور الطاقة أي لا توجد فجوة خالية من الإلكترونات وهو الشيء الذي يميز الموصلات الفائقة عن غيرها من المواد. الطاقة المساوية ل0 توافق مستوى فيرمي. نلاحظ كذلك في:

(أ) المجال $[-12.5, -8.5]$ تكون كثافة الحالات محدودة في مجال طاقة كبير مما يدل على أن احتمال وجود إلكترون فيه ضئيل نوعاً ما.

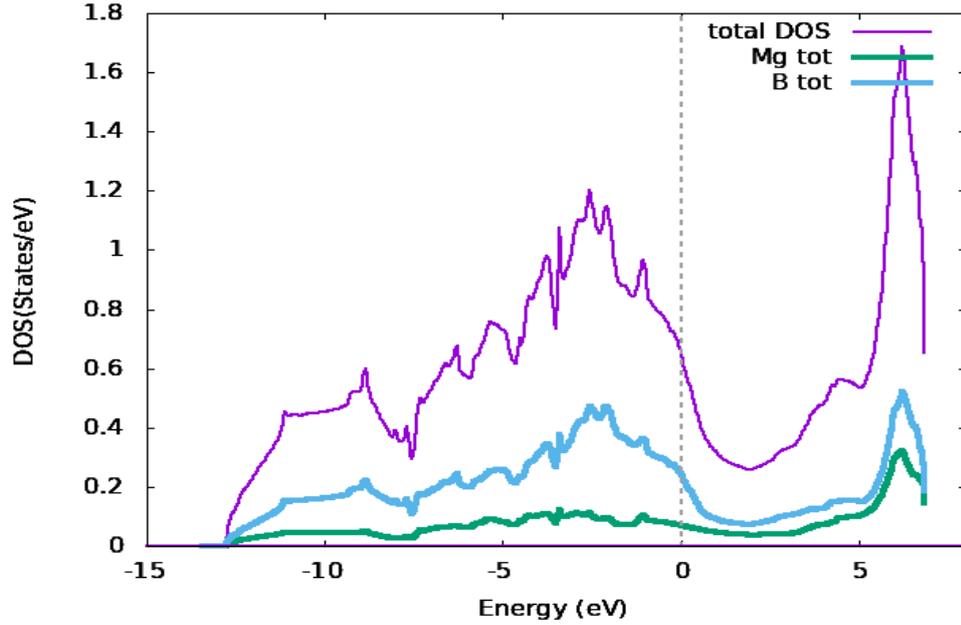
(ب) مجال الطاقة $[5, 0]$ كثافة الحالات ضئيلة جداً أي أن احتمال تواجد الإلكترونات ضعيف.

(د) مجالي الطاقة $[-8.5, 0]$ و $[7, 5]$ توجد كثافة إلكترونات عالية خاصة في المجال الثاني الذي يمثل عصابة التوصيل وبالتالي زيادة احتمال وجود إلكترونات أي زيادة احتمال النقل الكهربائي.



الشكل (III-12): مخطط كثافة الحالات الكلية لـ MgB_2 .

الشكل (III-13) يوضح الكثافات الكلية للمركب وذرتيه حيث نلاحظ أن الكثافة الكلية لـ MgB_2 هي مجموع الكثافتين لـ Mg و B . كما نلاحظ أنه عند مستوى فيرمي الذرات الأكثر مساهمة في النقل هي ذرات البورون (B)، بينما ذرات المغنيسيوم أقل مساهمة في عملية التوصيل الكهربائي.

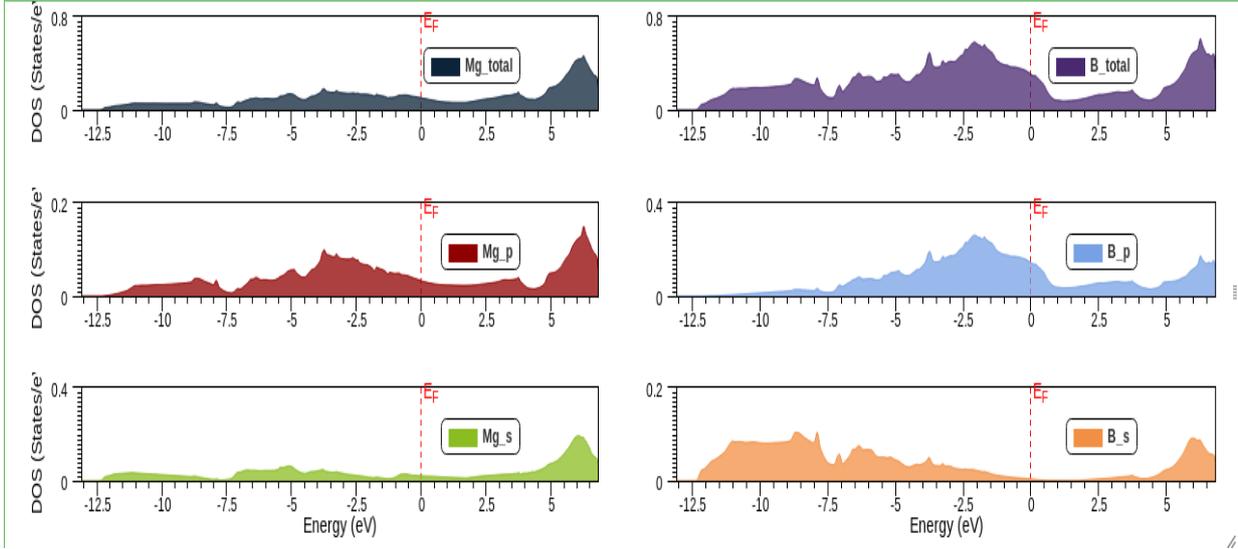


الشكل (III-13): مخطط الكثافة الكلية للـ MgB_2 ، Mg و B.

III.2.2.2. كثافة الحالات الجزئية:

من خلال مقارنة كثافة الحالة الجزئية للمدارين s و p والكثافة الكلية للـ Mg و B الموضحة في الشكل (III-14)، نلاحظ بوضوح أن الكثافة الكلية للبورون ناتجة من كثافة المدار 2P (ب). بينما الكثافة الكلية للمغنيسيوم ناتجة عن كثافة المدار 3S (أ).

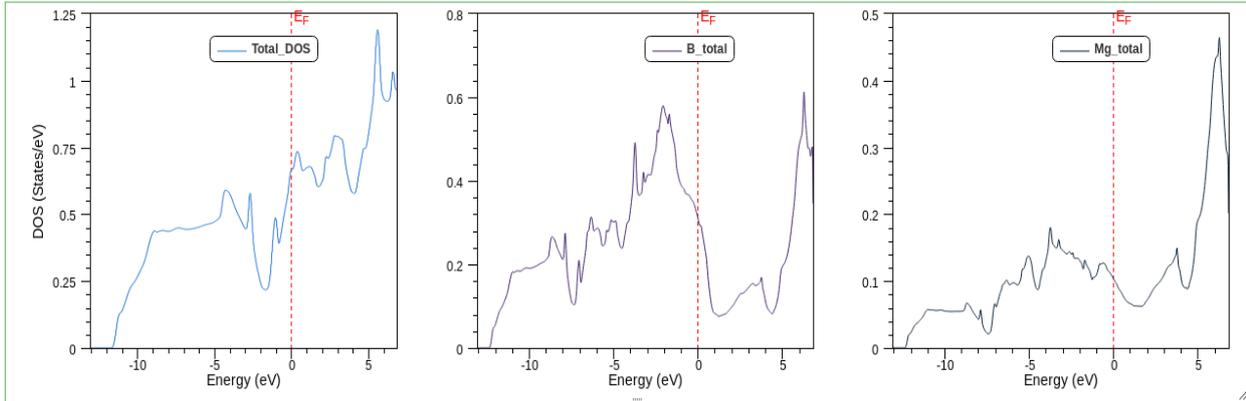
ومن الشكل (III-15)، وملاحظة الشكل (III-13) نستنتج أن إلكترونات المدارات الفرعية p لذرة B هي الأكثر مساهمة في النقل الكهربائي عند مستوى فيرمي والمسئولة عنه في هذا الموصل الفائق MgB_2 .



- أ -

- ب -

الشكل (III-14): مخطط كثافة الحالات الجزيئية للمدارات s و p والكثافة الكلية لكل من ذرة Mg الموضحة في الشكل - أ - و B الموضحة في الشكل - ب -.

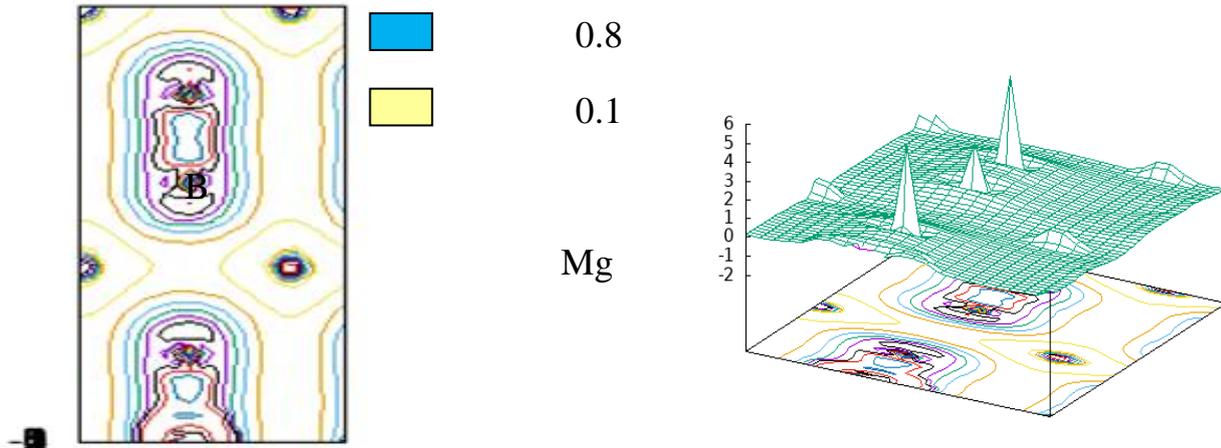


الشكل (III-15): مخطط مقارنة كثافة الحالة الكلية لكل من Mg و B و MgB_2 .

III.3.2. كثافة الشحنة الإلكترونية:

تبين كثافة الشحنة نوعية الرابطة بين ذرتين من خلال قوتها أو ضعفها. قمنا بحساب توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكلين (III-16) و (III-17)، الشكل (III-16) يمثل كثافة الشحنة في الخلية الأولية للمركب المدروس في فضاء ثلاثي الأبعاد (أ) وفي مستوي ثنائي الأبعاد (ب).

0

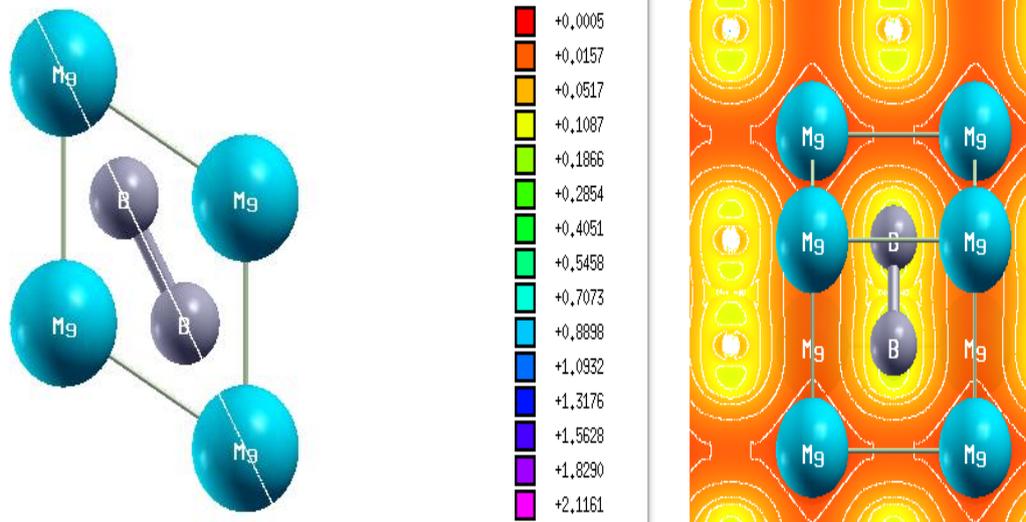


- ب -

- أ -

الشكل (III-16): توزيع كثافة الشحنة للمركب MgB_2 المستوى (011).

ذرات المغنيسيوم و البورون موضحة في الشكلين (III-16 - ب) و (III-17). حيث يظهر تركز الكثافة الإلكترونية حول كل ذرتين من البور بارتفاع نسبي $0.8 \text{ e}/\text{Å}^3$ ، ناتجة عن إلكترونات المدار B-2P. أي أن الرابطة بين ذرات البور المتواجدة في مركز الخلية قوية جدا مقارنة بالرابطة المشكلة بين ذرات المغنيسيوم والتي لها كثافة إلكترونية $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$ حيث تعتبر رابطة ضعيفة نوعا ما.



الشكل (III-17): كثافة الشحنة الإلكترونية على المستوى (111) لل MgB_2 باستعمال البرنامج XcreysDen.

الخلاصة

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخواص البنيوية وكذا الإلكترونية لمركب دييوريد المغنيسيوم وذلك باستخدام البرنامج WIEN2k والذي يعتمد بشكل أساسي على نظرية الكثافة التابعية DFT والتي لها عدة تقريبات حيث استخدمنا في هذه الدراسة تقريب التدرج المعمّم GGA وتمكنا من خلاله من تحديد البنية البلورية للمركب MgB_2 وهي بنية الغرافيت السداسية والمتمثلة في تناوب طبقات المغنيسيوم مع طبقات البور، كما استطعنا تحديد الخواص الإلكترونية التي تمثلت في كثافة الحالات الإلكترونية وتوزيع كثافة الشحنة للمركب. قد خلصنا منهما أن المدارات الأكثر مساهمة في عملية التوصيل الفائق هي المدارات الفرعية p لذرة البور B. وقد تحصلنا على نتائج قريبة جدا من نتائج تجريبية و أخرى نظرية منشورة سابقا.

نأمل استكمال هذه الدراسة في مراحل متقدمة من البحث العلمي من أجل اكتشاف الخواص المغناطيسية للمركب MgB_2 و اكتشاف البنى البلورية لاستبدالات جديدة له. لربما يُستعان بها لصنع مغناطيس فائق .

قائمة المراجع

- [1] <https://www.britannica.com/science/wave-function>, date : 06 Février 2020, temp : 10 :05AM.
- [2] Nathan Argaman¹ ; 2Guy Makov², Density functional Theory: An introduction, American Journal of Physics 68 (2000) 69-791.
- [3] ع. بايزيد و ف. كتوت و م. صائم الدهر، الحساب من البدء لبنية بعض المواد وخواصها، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية. 21 (2005) 151-163.
- [4] ع. ا. وهاب، "دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد".
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 87(1927) 457.
- [6] J.P. Pevdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992).
- [7] A.MEZIANI, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2012).
- [8] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376.
- [9] J. Callaway and N. H. March, Density functional methods: Theory and applications, Solid State Physics, 38 (1989) 135.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B 136.(1969) 864.
- [11] A. Ouahab, Thèse de Doctorat, Etude theorique et simulation d'une interface Metal-oxide; Université Elhadj Lakhdar Batna, Algérie, 2006.
- [12] W. Khon and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) 33-1138.
- [13] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [14] بري و السعدي، "تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية محسوبة بطريقة FP-LAPW للبلورات الثنائية"، جامعة المسيلة-محمد بوضياف، 2008.
- [15] Levine, Ira N. Quantum Chemistry. Englewood Cliffs, New jersey: Prentice Hall. (1991) 455-544.

- [16] G. Chris, V. de Walle, and R. M. Martin, Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system, *Phys. Rev B.* 34 (1986) 5621-5634.
- [17] R.G. Parr and W. yang, Density functional theory of atoms and molecules, *Quantum Chemistry*, 47 (1993) 101.
- [18] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bakr Belkaid, Telemcen, 2013.
- [19] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaouietal, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for cristalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399-438.
- [21] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [22] G. Stefan, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *Journal of Chemical Physics.* 124 (2006) 034108.
- [23] Z. Urs, P. Michele, K. Petros, Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions, *Journal of Chemical Physics.* 120 (2004) 2693-2699.
- [24] G. Stefan, Accurate description of Van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *Journal of Computational Chemistry.* 25 (2004) 1463-1473.
- [25] V. Lilienfeld, O. Anatole, T. Ivano, R. Ursula, S. Daniel, Optimization of effective atom centered potentials for London dispersion forces in density functional theory, *Physical Review Letters.* 93 (2004), 153004.
- [26] T. Alexandre, S. Matthias, Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 073005.
- [27] ا. ضياء. ج. البيرماني, "التوصيل الفائق والموصلات فائقة التوصيل", 2011.
- [28] A. Tnourji, "Les caractéristiques des matériaux supraconducteurs Présenté par : Abdellah Tnourji," no. February, 2019.

- [29] H.K Onnes, The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures, Commun. Phy. Lab. Leiden, 12 (1911) 1.
- [30] W. Meissner and R. Ochsenfeld, A new effect on superconductivity, Natur wissen chaften. 21 (1933)787-788.
- [31] A. Bourdillon and N.X. Tan Bourdillon, High Temperature Superconductors, Boston : Academic Press, New York (1994).
- [32] T. P. Sheahen, Introduction to High-Temperature Superconductivity, Western Technology Incorporated Derwood, Maryland (2002).
- [33] K. N. Shrivastava, "Paramagnetic resonance study of the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and the gap equation," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, no. 29, p. L789, 1987.
- [34] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Possible High T_c Supraconductivity in the Ba-La-La₆O System, *Z. Phys. B6Condensed Matter* 64 (1986) 189-193.
- [35] H. B. G. Casimir, On Bose-Einstein condensation, Fundamental Problems in Statistical mechanics III, edE.G.D.Cohen, (1968) 188-196.
- [36] Thomas P. Sheahen. Introduction to High-Temperature Superconductivity, Kluwer Academic Publishers New York (2002).
- [37] J. Badreen, L.N. Cooper and J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
- [38] F. J. Owens and C. P. Pool, The New Superconductors, Kluwer Acadimic publishers, New York, London : Plenum, (1996).
- [39] F. London, H. London, The electromagnetic Equations of The supraconductor, *Proc. Roy. Soc. London* 149 (1935) 71- 88.
- [40] A. Barone and G. Paterno A, Physics and Application of the Josephson Effect, *Journal of Vaccum Science and Technology.* 21 (1982) 1050.
- [41] Rohlf, James William, Modern Physics from A to Z, Wiley (1994).
- [42] D. G. Hinks, H. Claus, and J. D. Jorgensen, The complex nature of superconductivity in MgB_2 as revealed by the reduced total isotope effect, *Nature* 411, (2001) 457-460.
- [43] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg, "Detailed electronic structure studies on superconducting (formula presented) and related compounds," *Phys. Rev. B - Condens. Matter*

-
- Mater. Phys.*, vol. 64, no. 22, pp. 1–15, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.224509.
- [44] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature (London)* 410 (2001) 63.
- [45] D. Sharma, J. Kumar, A. Vajpayee, R. Kumar, P. K. Ahluwalia, and V. P. S. Awana, “Comparative experimental and density functional theory (DFT) study of the physical properties of MgB₂ and AlB₂,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 24, no. 6, pp. 1925–1931, 2011, doi: 10.1007/s10948-011-1146-0.
- [46] S. Segura, J. A. R. Martínez, and M. G. Moreno-Armenta, “First-principles study of the (0001)-MgB₂ surface finished in Mg and B,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 480, no. 1, pp. 2–6, 2014, doi: 10.1088/1742-6596/480/1/012010.
- [47] P. C. Canfield and G. W. Crabtree, “Magnesium diboride: Better late than never,” *Physics Today*, vol. 56, no. 3, pp. 34–40, 2003, doi: 10.1063/1.1570770.
- [48] A.K. Gangopadhyay, A.J. Schwetz, and J.S. Schilling, *Physica C* 246, 317 (1995).
- [49] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, and A.J. Freeman, cond-mat/0103157 (unpublished).

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنوية والالكترونية لأحد الموصلات الفائقة المتبلورة في بنية الغرافيت، وهو ديبوريد المغنيسيوم

MgB_2 ، حيث تمت الدراسة بواسطة برنامج WIEN2k وذلك باستعمال نظرية (DFT)، اعتمادا على تقريب التدرج المعمم (GGA).

الهدف هو حساب ثوابت الشبكة، تحديد كثافة الحالات الالكترونية وكثافة الشحنة. قيم ثوابت الشبكة موافقة للقيم التجريبية في دراسة في

[45] و النتائج المتحصل عليها بالنسبة لكثافة الحالات وكثافة الشحنة الإلكترونية كانت مطابقة لنتائج تجريبية سابقة.

الكلمات المفتاحية: ديبوريد المغنيسيوم، WIEN2k، DFT، الخواص الإلكترونية.

Résumé

Dans ce travail, nous présenté l'étude de propriétés structurales et électroniques pour un super conducteur cristallisant dans la structure de graphite (hexagonal), c'est le Dipurure de Magnésium MgB_2 . L'étude utilisant le programme WIEN2k selon la théorie de la densité des états (DFT) gradient généralisé approximation GGA. Le but de travail est le calcul des paramètres de réseau, identifié la densité des états électroniques et la densité de charge. Les valeurs des paramètres de réseau est en accord avec les résultats expérimental dans [45] et les résultats obtenus pour la densité des états et la densité de charge étaient identiques à des résultats expérimental précédent.

Mots-clés : Dipurure de Magnésium, WIEN2k, DFT, les propriétés électroniques.

Abstract

In this work, we have studied the structural and electronic properties of a supraconductor crystallized in the graphite structure, it's Magnesium Diboride MgB_2 . This study used WIEN2k program according to the density functional theory (DFT) generalized gradient approximation (GGA). The aim of this project is the calculation of the lattice constants, identify the density of states and charge density. the equilibrium lattice constants is in agreement with an experimental results in [45] and the results of density of states and charge density are identical to a precedent experimental studies.

Keywords : Magnesium Diboride, WIEN2k, DFT, electronic properties.