

MnAs

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۰



MnAs

khosravi@ph.iut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۸/۱۹ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی : ۱۳۹۰/۱۳۹)

تمامی خواص هر ماده به یک کمیت اسکالر یعنی چگالی ابر الکترونی حالت پایه آن (r) م بستگی دارد. بدر با الهام از ایان قضایا به این نکتهٔ مهم توجه کرد که (r) م علی الاصول تمامی ویژگی های ماده را در بر دارد، از این رو رهیافتی را پیشنهاد کرد که بتوان ویژگی های پیوندهای ماده را از روی توپولوژی چگالی ابر الکترونی استخراج کرد.

رهیافت بدر از آن رو حائز اهمیت است که امروزه هم با روشهای مبتنی بر اصول اولیه کوانتومی نظیر نرم افزارهای بر پایهٔ نظریهٔ تابعی چگالی و هم با روشهای آزمایشگاهی نظیر پراش پرتو X میتوان با دقت خوبی چگالی ابرالکترونی مواد را تعیین کرد[۳]. رهیافت بدر مورد توجه بسیاری از شیمیدانها و متخصصین علم مواد قرار گرفت و مارک ابرهارت و دیگران [۴ – ۵] توانستند با تعمیم این روش میزان پایداری پیوند را با معیارهای در مبحث شیمی مولکولی، هر ماده اعم از مولکول یا انبوهه به عنوان مجموعهای از اتمها که با پیوندهایی به یکدیگر متصل شدهاند در نظر گرفته میشود و کلیهٔ خواص ماده به نحوی به پیوند شیمیایی بین اتمها مربوط میشود. مفهوم " پیوند" گرچه در روشهای سنتی با مدلهای نیمه تجربی توصیف میشود، لیکن پایههای آن بر اصول کوانتومی استوار است و میتوان با محاسبهٔ کوانتومی چگالی ابر الکترونی آن را استخراج و خواص آن را بهدست آورد. نظریهٔ بَدَر ' تحت عنوان اتم در مولکول' اولین گام در این راستاست[۱]. قضایای هوهنبرگ کوهن[۲] که پایهٔ نظریهٔ تابعی چگالی را تشکیل میدهد، مبین آن است که

^{1.} Bader

۲. Atoms in Molecules, AIM



شـکل ۱. شـمایی از رویـهٔ مـاتریس هـسین چگـالی بـار و کمیـت جهتمندی در نقطهٔ پیوند.

کمی تعیین نمایند و سپس این رهیافت را در مورد انواع متنوعی از مواد اعم از آلیاژهای فلزی[۶] و آهن بهعنوان یک فلز فرومغناطیسی [۷] به کار گیرند. ما این روش تعمیم یافته را جهت مطالعهٔ گذار فاز فلز-نیم فلز بلور MnAs در ساختار شبه پایدار روی بلند به کار برده و نحوهٔ تغییر ویژگیهای پیوندهای شیمیایی این ماده را طی گذار فاز مورد بررسی قرار دادیم. وجود خاصیت نیم فلزی [۸] در کنار نزدیکی پارامتر شبکه و یکسانی ساختار با نیمرسانای GaAs، که رشد بلور [۹–11]، علت یلاقمندی ما به این ساختار میباشد.

. چگالی بار الکترونی را می توان به عنوان یک میدان اسکالر سه بعدی در فضای حقیقی در نظر گرفت. توپولوژی یک میدان اسکالر نظیر (r) م بر حسب نقاط بحرانی 'آن تعیین می شود. منظور از نقاط بحرانی نقاطی است که در آن ٥=(r) م 7 باشد. نقاط بحرانی مختلف را با توجه به علامت انحناهای میدان در محل نقطه بحرانی دسته بندی میکنند. می دانیم که انحنای یک میدان اسکالر (در اینجا چگالی بار الکترونی) در هر نقطه، تانسور مرتبهٔ دومی است که با ماتریس هسین مشخص می شود. در فضای سه بعدی ماتریس هسین به صورت زیر تعریف می شود:

$$H_{ij}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial^{\mathsf{r}} \rho(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} , \quad i, j = \mathsf{n}, \mathsf{r}, \mathsf{r}$$

بنابراین برای دسته بندی نقاط بحرانی چگالی بار الکترونی، ماتریس هسین آن در محل نقطهٔ بحرانی محاسبه و قطری شده، ویژه مقادیر آن، ۲٬٫۸٬٫۸٬ در راستای محورهای اصلی محاسبه میشود. با این کار چهار نوع نقطه بحرانی حاصل میشود، که

عبارتند از: کمینهٔ موضعی، بیشینهٔ موضعی و دو نقطهٔ زینی. هر یک از این نقاط بحرانی معمولاً با دو عدد به صورت (x,y) نمایه گذاری می شوند، که x تعداد ابعاد سیستم (در حالت سه بعدی ۳) و y مبین تفاضل تعداد انحناهای مثبت و منفی در آن نقطه است. بنابراین نقاط کمینه یا قفس با نمایهٔ (۳,۳)، نقاط بیشینه یا هسته با نمایهٔ (۳–۳) و نقاط زینی پیوند و حلقه به ترتیب با نمایههای (۱–۳) و (۳,۱) مشخص می شوند.

همان طور که ذکر شد، نقطهٔ با نمایهٔ (۱–۳٫) مشخصات پیوند شیمیایی را داراست. این نقطه بر روی خط واصل دو اتم قرار دارد. این خط واصل که مسیر پیوند نامیده می شود، دو اتم را در امتداد بیشینهٔ چگالی بار الکترونی به هم وصل می کند (مطابق شکل ۱). بنابراین نسبت به جهتهای عمود بر مسیر پیوند، این نقطه یک بیشینه است و در نتیجه ویژه مقادیر ماتریس هسین در دو جهت عمود بر راستای پیوند منفی خواهد بود، $\sim <u>ا</u>'۸, <u>ا</u><math>\Lambda$. از طرف دیگر، در راستای موازی با پیوند چگالی بار عمدتاً در راستا تشکیل یک کمینه می دهد، لذا ویژه مقدار ماتریس هسین در این جهت مثبت می باشد، $\sim <u>ا</u><math>\Lambda$. میزان تقعر کمینه در راستای پیوند، با پایداری پیوند رابطهٔ عکس دارد. برای آنکه این پیشنهادی مارک ابرهارت تبعیت می کنیم.

رویهٔ مقدار ثابت هسین چگالی بار الکترونی در محل پیونـد را میتوان توسط یک رویهٔ مرتبهٔ دوم نمایش داد:

 $H_{ij}[\rho(\mathbf{r})] = \lambda_{1}x_{1}^{2} + \lambda_{7}x_{7}^{2} + \lambda_{7}x_{7}^{2},$ این رویهٔ مخروطی را تشکیل می دهد که رأس آن مکان پیوند و محور آن موازی مسیر پیوند است. اگر _{ال} ۸ انحنای چگالی بار در نقطه پیوند و در راستای موازی محور پیوند باشد (ویژه مقدار مثبت) و $_{\perp}\Lambda$ و $_{\perp}\Lambda$ نیز انحنا را در دو راستای عمود بر مسیر پیوند مشخص نمایند (ویژه مقادیر منفی) در آن صورت زوایای $\theta \ e \ \phi$ که این رویهٔ مخروطی با صفحهٔ عمود بر راستای پیوند می سازد، طبق روابط زیر تعریف می شوند :

^{1.} Critical Points=cp



شکل ۲. تغییرات انرژی (خط تـوپر) و مغنـاطش (خـط چـین) یـک یاخته بسیط بلور MnAs، بر حسب پارامتر شبکه.

کمیتهای اصطلاحاً جهتمندی پیوند نامیده می شود که بیانگر میزان تجمع توزیع بار در امتداد پیوند می باشد. در واقع زوایای heta و ϕ به منزلهٔ زوایای بین رویهٔ مخروط با صفحهٔ عمود بر راستای پیوند مربوط به دو راستای عمودی متفاوت است. جهتمندی پیوند با استحکام پیوند نسبت مستقیم دارد.

در واقع در این روش به چگالی بار الکترونی یک عمل گر مشاهده پذیر نسبت داده می شود. این مشاهده پذیر همان هسین چگالی بار است که با قطری کردن آن می توان میزان پایداری ساختار را به صورت یک کمیت عددی ارزیابی کرد.

ما ابتدا با به کارگیری بسته محاسباتی Quantum Espresso چگالی ابرالکترونی حالت پایه را محاسبه کردیم. این نـرم افـزار بر پایهٔ نظریه تابعی چگالی استوارست و معادلات کوهن شـم را با روش موج تخت _ شبه پتانسیل حل میکند. محاسبات بـا استفاده از شبه پتانسیل فوق نرم و با به کارگیری تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای انرژی تبادلی همبستگی انجام شـدند. تعداد نقاط X در ناحیهٔ اول بریلوئن ۲۱×۱۲×۲۱ در نظر گرفته شد. توابع موج الکترونهای والانس بر حسب امواج تخت بـا انرژی جنبشی کمتر از Ry ۴۰ بسط داده شدند. به منظور ایجاد نقاط بحرانی چگالی بار الکترونی، انرژی قطع برای چگالی بـار مساویRy موج، انتخاب شد. پس از محاسبهٔ چگالی حالت پایـه بـه روش فـوق، نتـایج را در نـرم افـزار دیگـری بـهنـام

TECD^۱ به کار گرفتیم و مکان نقاط بحرانی از جمله، پیوندهای شیمیایی و نحوهٔ جابجایی آنها بر حسب پارامتر شبکه را برای هر یک از چگالی های اسپین بالا، اسپین پایین و چگالی کل محاسبه کردیم. سپس با محاسبهٔ مقادیر جهتمندی، میزان پایداری پیوندها را در اثر افزایش پارامتر شبکه مورد بررسی قرار دادیم.

به منظور مطالعهٔ گذار فلز– نـیمفلـز بلـور MnAs در فـاز روی بلند، مقادیر انرژی کل و مغناطش کے بے واحد مولکول بے حسب پارامتر شبکه محاسبه و در شکل۲ نـشان داده شـدهانـد. میدانیم که فاز نیمفلز همواره دارای مغناطش صحیح می باشد. از این رو مقدار مغناطش مولکولی می تواند معیار مناسبی بـرای تعیین محل گذار نیم فلـزی باشـد. بررسـی هـمزمـان تغییـرات انرژی و مغناطش بر حسب پارامتر شبکه نشان میدهـد کـه بـا شروع از ناحیهٔ فلزی (محدودهٔ تحت فـشار) مغناطش کـل بـا افزایش پارامتر شبکه افزایش یافته به مقدار صحیح μ_B میل می کند. گذار به حالت نیم فلزی در حدود .*۱ a.u* بالاتر از پارامتر شبکهٔ تعادلی (۱۰/ ۸ *a.u.*) رخ میدهد. پس از گذار به نیمفلزی، مغناطش سیستم در مقدار صحیح ۴µ_B ثابت می ماند. مقایسهٔ نمودار ساختار نواری و چگالی حالتهای الکترونی بلور MnAs قبل و بعد از گذار (شکل ۳) نـشان مـیدهـد کـه افزایش مغناطش در اثر انتقال اندک باری که در فاز فلزی، پايين ترين نوار رسانش در كانال اقليت را اشغال نموده بود، به نوار ظرفیت اسپین اکثریت روی میدهد. این انتقال بار منجر به انتقال تراز فرمی به درون گاف اسپین اقلیت و بروز خاصیت

با بررسی دقیق تر نمودار ساختار نواری MnAs ملاحظه می شود که اشغال گاف اسپین اقلیت، قبل از گذار نیم فلزی عمدتاً از اوربیتال های حوالی نقاط X و W از فضای وارون ناشی می شود؛ در نواحی حوالی Γ و L، در کل بازهٔ مورد مطالعه، گاف اسپینی نسبتاً بزرگی (۲/۵ eV ~) قابل مشاهده است. وجود

نيمفلزي ميشود.

221

^{1.} Topology of the Electronic Charges Density



شکل ۳. نمودار ساختار نواری و چگالی حالتهای الکترونی بلور MnAs، قبل (خط توپر) و بعد(خط نقطهچین) از گذار نیمفلزی.



شکل ۴. نقاط بحرانی ترکیب MnAs در ساختار روی بلند.

این ناهمسانگردی در گاف انـرژی مـی توانـد بیـانگـر نـوعی ناهمسانگردی در رفتار نیمفلزی باشد، به گونهای که در برخـی راستاها، رسانش اسپینی راحت تر انجام می شود

با محاسبهٔ چگالی بار الکترونی در یاختهٔ واحد و تعیین نقاط بحرانی و ویژه مقادیر ماتریس هسین، مکان نقاط بحرانی در یک یاخته قراردادی MnAs تعیین و در شکل ۴ نمایش داده شدهاند. مشاهده می شود که نقاط پیوند صرفاً بین همسایگان اول تشکیل شده است که منجر به ایجاد ۴ پیوند در حوالی هر اتم As می شود. بین دو اتم Mn و یا دو اتم As نه تنها نقاط پیوند مشاهده نمی شوند، بلکه نقاط کمینه بار تشکیل شدهاند. این توپولوژی در سرتاسر محدودهٔ مورد مطالعه و برای چگالی های اسپین بالا، پایین و چگالی کل یکسان است. تنها تفاوت موجود در مکان نسبی نقاط پیوند بین اتم های Mn و As است.

با توجه به تفاوت آرایش اتمی و الکترونگاتیوی اتمهای Mn و As، ممکن است مکان نقاط پیوند در نقطهٔ وسط خط



شکل۵. مکان نقاط پیوند نسبت به اتم Mn و در واحد پارامتر شبکه.

واصل دو اتم قرار نگیرد. در شکل ۵ فاصلهٔ نقاط پیوند نسبت به اتم Mn، بر حسب طول پیوند رسم شده است. واضح است که در مورد دو اتم یکسان، مرکزیت پیوند در وسط فاصلهٔ دو اتم (متناظر با مقدار ۵/۰ در این نمودار) قرار می گیرد. همان گونه که ملاحظه می شود، در حالت کلی نقاط پیوند به طور نسبی به اتم Mn نزدیک تر است؛ این در حالی است که با توجه به شعاع اتمی کوچکتر As ممکن است انتظار رود محل پیوند (کمینه در راستای بین اتمی) به این اتم نزدیک تر باشد. این رفتار متعارض را می توان ناشی از ماهیت جایگزیدهٔ الکترون های D اتم Mn که نوار ظرفیت این اتم را تشکیل می دهند، در مقایسه با الکترون های ظرفیت AS که عمدتاً از اوربیتال و ناشی می شوند، دانست.

با توجه به اینکه نوار ظرفیت اتم Mn در کانال اسپینی اقلیت تقریباً خالی است، این رفتار در این کانال واضحتر است و با افزایش پارامتر شبکه همچنان تقویت می شود، چرا که با افزایش فاصلهٔ اتمی، الکترون های As مجال گستردگی بی شتری یافته،



سهم بیشتری از فضا را به خود اختصاص میدهند. در کانال اکثریت، چون نوار ظرفیت هر دو اتم اشغال شده است، ناحیهٔ تحت اختیار الکترونهای As-p محدودتر است و مکان کمینه (نقطه پیوند) به نزدیکی نقطهٔ وسط خط واصل دو اتم میل میکند. به ویژه در فشارهای بالا که فواصل اتمی به شدت کم شده، اثر پتانسیل هسته و شعاع اتمی غالب می شود به گونهای که در این نواحی، نقطهٔ پیوند اندکی به اتم As نزدیکتر می باشد.

برای بررسی میزان پایداری پیوندها، به بررسبی مقادیر جهتمندی آنها میپردازیم. در حالت کلی زوایای heta و ϕ غیر یکسانند، لیکن در حال حاضر به دلیل تقارن ساختار زینک بلند، این دو زاویه یکسان می باشند. ما ایس زاویا را به ازای مقادیر مختلف پارامتر شبکه برای چگالی الکترونی کـل، اسـپین بـالا و اسپین پایین محاسبه و نتایج را در شکل۶ نمایش دادهایم. واضح است که با افزایش پارامتر شبکه و فاصلهٔ اتمها و در نتیجه كاهش همپوشانی اوربیتالهای اتمی، قدرت پیوند كاهش مییابد. این اثر در هر دو کانال اسپینی قابل مشاهده است. اگرچه توپولوژی چگالی بار در گذار نیمفلزی تغییر نمی کند، ولی یک تغییر شیب در رفتار جهتمندی برحسب پارامتر در محل گذار دیده می شود. در واقع منشأ کاهش مقادیر heta و ϕ را مي توان به دو بخش تقسيم نمود؛ بخشي كه صرفاً به افزايش پارامتر شبکه و کاهش همپوشانی اوربیتالهای اتملی مربوط می شود؛ این بخـش در سرتاسـر محـدودهٔ مـورد مطالعـه تـأثیر یکسان دارد. لیکن سهم دیگری ناشی از انتقال بار از اسپین اقلیت به اسپین اکثریت وجود دارد که تنها در ناحیهٔ فلزی قابل مشاهده است و کاهش جهتمندی را تقویت کرده و باعث افزایش شیب در این ناحیه می شود. جزئیات این انتقال بار به



شکل ۷. تغییرات اعداد اشغال اوربیتالهای اتمی، بر حسب پارامتر شبکه.

تفکیک اوربیتال های اتمی مختلف، در شکل ۷ نمایش داده شده است. با توجه به اینکه پیوند Mn و As در این ماده در راستای قطر مكعب قرار دارند، لذا اوربيتال هاي اتمي مختلف، بسته به ناحیهٔ گسترش فضاییشان، می توانند نقش بسیار متفاوتی در میزان جهتمندی و در نهایت استحکام پیوند داشته باشند. برای نمونه اوربیتال d اتم Mn در تقارن T_d موجود در ساختار روی بلند، به دو بخش E با تبهگنی دوگانه که در راستای محورهای اصلی گستردهاند و بخش Tr با تبهگنی سه گانه، که در جهات قطري گسترش دارند، شکافته مي شود. لذا الکترون هاي d_E که در جهتهای غیرپیوندی گسترش دارند، موجب کاهش میـزان جهتمندی پیوند می شوند، حال آن که الکترون های d_{T۲} که نواحی گسترششان متمایل به راستای پیوند است، جهـتمنـدی پیوند را افزایش میدهند. با توجه به نمودار تغییرات اعداد اشغال جزئی بر حسب پارامتر شبکه، ملاحظه مـیشـود کـه بـا اعمال فشار منفی، الکترونها از اوربیتال Tr در کانال اقلیت به اوربیتالهای E و Tr کانال اکثریت منتقل می شوند. با توجه به اينكه پيوند Mn-As در جهت قطر است، لذا افزودن الكترون به اوربیتال E، جهتمندی ییوند را در کانال اکثریت به شدت كاهش مىدهد.



شکل۸. منحنیهای چگالی حالتهای جزئی اتمهای Mn و As.

از مقایسهٔ نحوه تغییرات زوایای θ و φ مربوط به اسپین رو به بالا و پائین برحسب پارامتر شبکه مشاهده می شود که شیب منحنی برای اسپین پایین کمتر از حالت اسپین بالاست. برای توضیح علت این تفاوت منحنی های چگالی جزئی حالت اتمهای Mn و As محاسبه و در شکل ۸ با یکدیگر مقایسه شدهاند. ملاحظه می شود که در کانال اکثریت الکترون های d اتم Mn سهم غالب را در انرژی های نزدیک به تراز فرمی دارند، در حالی که پر انرژی ترین الکترون های اسپین اقلیت عمدتاً از الکترون های q اتم As ناشی می شوند.

با توجه به ماهیت جایگزیدگی الکترونهای b، با افزایش پارامتر شبکه و لذا با افزایش فاصله اتمی قدرت پیوند در اسپین اکثریت با آهنگ بیشتری کاهش مییابد. در حالی که الکترونهای p که سهم عمده را در اسپین اقلیت دارند، قابلیت گستردگی بیشتری دارند و بنابراین با افزایش پارامتر شبکه کاهش قدرت پیوند کندتر اتفاق میافتد. با توجه به اینکه آهنگ کاهش زاویه $\theta \ e \ \phi$ با افزایش پارامتر شبکه برای اسپین بالا بیشتر است، لذا پیش بینی میشود در اثر کاهش فشار ناپایداری از اسپین بالا آغاز شود.

ویژگی دیگری که بر اساس رهیافت بدر میتوان از چگالی بار الکترونی استخراج کرد، شکل مسیرهای گرادیان چگالی بـار



شکل ۹. مسیرهای گرادیانی(سمت چپ) به همراه نمایش چگالی بار الکترونی (سمت راست) بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خطچین) از گذارنیمفلزی، در صفحه (۱۰۰) گذرنده از اتمهای Mn. ردیف بالا مربوط به کانال اسپینی اکثریت و ردیف پایین مربوط به کانال اسپینی اقلیت است. خطچینهای ضخیم، ناحیهٔ فضایی متناظر با اتم Mn را نشان می دهند.

است. خطوط گرادیان چگالی بار، در واقع جهت بیشترین تغییرات در چگالی بار را نشان می دهند. برای این کار، چگالی بار الکترونی را به صورت یک میدان اسکالر سه بعدی (مانستهٔ پتانسیل الکتریکی) در نظر می گیریم؛ خطوط گرادیان این میدان اسکالر تشکیل یک میدان برداری (مانستهٔ میدان الکتریکی) سه بعدی را می دهد که در هر نقطه بر سطح هم بار (مانسته سطح هم پتانسیل) گذرنده از آن نقطه عمود است. ما این خطوط گرادیانی را در سه صفحه اصلی در برگیرندهٔ اتمها به همراه تصویر خطوط هم بار در آن صفحه در دو فاز فلزی (خطوط پیوسته) و نیم فلزی (خطوط خطچین) را در شکل های ۹ تا ۱۱ نمایش دادهایم.

شکل ۹ مسیرهای گرادیانی در صفحه (۱۰۰) گذرنده از اتمهای Mn را نشان میدهد.خطوط گرادیانی همواره از یک اتم شروع و به یک کمینه ختم میشوند. با دنبال کردن خطوط گرادیانی از محل اتم Mn، به یک کمینه در همسایگی آن که یا در همان صفحه و یا در صفحات As مجاور قرار دارند، میرسیم.

www.SID.ir



شکل ۱۰. مسیرهای گرادیانی (سمت چپ) به همراه نمایش چگالی بار الکترونی (سمت راست) بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خطچین) از گذارنیم فلزی، در صفحهٔ (۱۰۰) گذرنده از اتمهای As . ردیف بالا مربوط به کانال اسپینی اکثریت و ردیف پایین مربوط به کانال اسپینی اقلیت است. خطوط ضخیم، ناحیه فضایی متناظر با اتم As را نشان می دهند.

نقاط کمینه در تمام اشکال با حرف C نشان داده شدهاند. لازم به ذکر است، خطوطی که از کمینه های واقع در وسط اضلاع، به صورت قطری به سمت نقاط ۲۰ قطر همگرا می شوند، در واقع تصویر خطوط گرادیانی واصل بین اتم های As در صفحات مجاور و کمینهٔ مذکور است. ملاحظه می شود که با افزایش پارامتر شبکهٔ خطوط گرادیانی اتم Mn تمایل بی شتری به سمت کمینه های موجود در صفحات As مجاور دارند.

شکل ۱۰ مسیرهای گرادیانی در اطراف صفحهٔ (۱۰۰) گذرنده از اتمهای As را نشان می دهد. مقایسهٔ مسیرهای گرادیانی در دو کانال اسپینی نشان می دهد که در اسپین اقلیت مسیر گرادیانی که به کمینههای صفحهٔ As ختم می شوند از اتمهای As مجاور ناشی می شوند، در حالی که در اسپین اکثریت خطوط گرادیانی واصل به کمینههای صفحهٔ As از اتمهای Mn موجود در صفحات مجاور ناشی می شوند. این به تراکم بار بیشتر در حوالی اتم As در اسپین اقلیت و تراکم بیشتر اسپین اکثریت در حوالی اتم As در اسپین اقلیت و تراکم بیشتر



شکل ۱۱. مسیرهای گرادیانی بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خطچین) از گذارنیمفلزی، در صفحهٔ گذرنده از راستای پیوند اتمهای Mn و As . خطوط توپر و خطچینهای ضخیم، به ترتیب ناحیه فضایی متناظر با اتم Mn و As را نشان میدهند.

همین تفاوت در صفحهٔ حاوی دو اتم Mn و As مجاور نیز منعکس شده است. شکل ۱۱ مسیر گرادیانی در چنین صفحهای که از دو راستای [۱۱۱] و [۱٫۰٫۱–] تشکیل شده است را نشان میدهد. تفاوت مسیر گرادیانی مربوط به کمینه های موجود در صفحات اتمی As منشأ تفاوت در نواحی مرزی شکل میباشد.

نمودارهای مسیرهای گرادیانی نیز گواه این نتیجه هستند که گذار نیمفلزی در این ماده، با تغییر در توپولوژی چگالی بار الکترونی همراه نیست، و صرفاً تغییراتی هندسی در شکل خطوط گرادیانی قابل مشاهده است.

مقایسهٔ نمودارهای مربوط به دو کانال اسپینی به ویژه در شکل ۹ نشان می دهد که چگالی بار در کانال اکثریت توزیع تقریباً یکنواختی دارد که به رفتار فلزی در این کانال مربوط می شود. به این ترتیب، توزیع نسبتاً جایگزیده در کانال اقلیت را می توان به خاصیت نیم رسانایی این کانال اسپینی مربوط کرد. اگرچه قبل از گذار نیم فلزی این کانال نیز فلز شناخته می شود، لیکن از نمودار چگالی حالتهای الکترونی می توان دریافت که چگالی الکترونهای رسانش ناچیز و از جنس اوربیتالهای جایگزیدهٔ b می باشد.

از مهمترین کاربردهای ترسیم مسیرهای گرادیانی، تعیین ناحیهٔ فضایی متناظر با هر اتم می باشد. مرز هر اتم همواره مماس بر خطوط گرادیانی بوده به گونهای که شار خطوط



گرادیانی عبوری از آن صفر است. این مرزها در شکلهای ۹ تا ۱۱، برای اتم Mn توسط خطوط نقطه چین و برای اتم As توسط خطوط پیوسته مشخص شده است. این تقسیم بندی فضا بهترین راه برای تعیین کمیتهای اتمی نظیر ممان مغناطیسی اتمی میباشد. به همین روش نسبت حجم اشغال شده توسط دو اتم Mn و As در پارامترهای شبکه مختلف محاسبه و در نمودار شکل ۱۲ نشان داده شده است. در اینجا نیز در محل گذار نیمفلزی تغییر شیب نمودارها قابل مشاهده است. با توجه به اینکه پس از گذار به فاز نیمفلزی شیب تغییرات کندتر

می شود، به نظر می رسد سیستم به حالتی از پایداری دست می یابد. این مطلب با قرار گرفتن تراز فرمی در گاف انرژی اسپین اقلیت که به نوعی حصول یک حالت پایدار در ساختار الکترونی را نشان می دهد، سازگار است.

با استفاده از تحلیل توپولوژیکی ارائه شده می توان اطلاعات مفیدی راجع به پیوندهای اتمی و در نتیجه پایداری فازهای ساختاری و مغناطیسی مختلف به دست آورد. با استفاده از این تحلیل در بلور MnAs نتیجه می شود که ناپایداری این فاز در پارامترهای شبکهٔ بزرگ از اسپین اکثریت شروع می شود. پارامترهای شبکهٔ بزرگ از اسپین اکثریت شروع می شود. یعنی بین اتمهای Mn و As مجاور تشکیل می شود و بین اتمهای Mn مجاور و اتمهای As مجاور نقاط کمینه بار شکل می گیرد. این توپولوژی در کل بازهٔ مورد مطالعه، از جمله حین گذار فلز-نیم فلز حفظ می شود.

Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 017208.

- 8. R A de Groot et al., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- 9. S Sanvito and N A Hill, *Phys. Rev.* B **62** (2000) 15553.
- K Ono, J Okabayashi, M Mizuguchi, M Oshima, A Fujimori and H Akinaga, J. Appl. Phys., 91 (2002) 8088.
- 11. T W Kim, H Chang Jeon, T W Kang, H S Lee, J Y Lee, and S Jin, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 021915.
- 1. R F W Bader, "Atoms in Molecules, A quantum Theory", Oxford University Press (1990).
- 2. P Hohenberg and W Kohn, Phys. Rev., 136 (1964).
- L J Farrugia and C Evans, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 8834.
- 4. M E Eberhart Can. J. Chem., 74 (1996) 1229.
- 5. M E Eberhart, Acta Mater., 44 (1996) 2495.
- 6. M E Eberhart and A F Giamei, *Mater. Sci. Eng.*, A **248** (1998) 287.
- 7. T E Jones, M E Eberhart and D P Clougherty,