

دراسة الحرارة النوعية المغناطيسية لبعض مركبات العناصر النادرة مع النيكل

صبري جاسم محمد و¹ خالد حمدي رزيح و² رافع عبد الله منيف

¹ قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

² قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة كركوك ، كركوك ، العراق

المخلص

تم دراسة الحرارة النوعية لمركبات العناصر النادرة مع النيكل ($RENi_5$). وجد إن كل المركبات المغناطيسية ($RENi_5$) (ما عدا $PrNi_5$ مادة بارامغناطيسية) هي مواد فيرو مغناطيسية في درجات الحرارة الواطئة .

تم دراسة الحرارة النوعية المغناطيسية (C_m) بتفصيل دقيق فلا بد من طرحها من الحرارة النوعية الكلية (C_p) وهذا يعني تقييم (تثمين) طرحها من الحرارة النوعية للشبيكة المصححة بواسطة الطريقة التي تم تبنيها استناداً على نظرية ديبيي للحرارة النوعية ودالة لانديمان .
لقد تمت دراسة C_m للمركبات $PrNi_5$, $ErNi_5$, $TbNi_5$, $GdNi_5$ كأمثلة على مركبات العناصر النادرة مع النيكل ومن خلال الدراسة وجدنا بأنه يوجد فرق في حساب C_m (العملية) المحسوبة من قبل باحثين آخرين وان هذا الفرق يعود إلى الاختلاف في الطريقة المتبعة في تقييم C_L للمركبات قيد الدرس.

المقدمة

نلاحظ إن التأثيرية تمثل استجابة الوسط المادي للتأثر بالمجال المغناطيسي الخارجي الذي يكون لها ارتباط وثيق بذرات وجزيئات الوسط [3] ، وتكون العلاقة بين H , M علاقة غير خطية للكثير من المواد المغناطيسية عليه فان قيم التأثيرية المغناطيسية لا تعتمد على شدة المجال المغناطيسي فحسب وإنما على عوامل أخرى منها التركيب المغناطيسي للمادة ودرجة الحرارة (2) .

الحسابات النظرية

الحرارة النوعية المغناطيسية للعناصر النادرة وكيفية تحليلها .

تعد الدراسات المتعلقة بالحرارة النوعية للمادة المغناطيسية مهمة لكونها مصدر لمعرفة طبيعة المادة المغناطيسية وخواصها الحرارية الأخرى .
يتم عادة تحليل الحرارة النوعية للعناصر النادرة المغناطيسية إلى أربعة عوامل رئيسية (1) كما في المعادلة الآتية :-

$$C_p = C_e + C_L + C_m + C_n \dots \dots \dots (2)$$

إذ إن C_e , C_m , C_L , C_n تمثل المساهمة الالكترونية والشبيكية والمغناطيسية والمغناطيسية النووية الدقيقة على التوالي وتختلف المساهمات مع درجة الحرارة وكما يأتي :-

1- الحرارة النوعية الالكترونية : C_e Electronic Specific Heat

والذي يعبر عن مساهمة إلكترونات التوصيل في الحرارة النوعية اعتماداً على درجة الحرارة بالمعادلة الآتية :-

$$C_e = gT$$

إذ تمثل g الحرارة النوعية الإلكترونية ويكون ثابتاً وتحدد قيمته من قياسات الحرارة النوعية في درجات الحرارة الواطئة .

2- الحرارة النوعية للشبيكة : C_L Lattice specific Heat

تساهم اهتزازات الشبيكة في الحرارة النوعية وان اعتماد هذه المساهمة يكون غير خطياً عند أية درجة حرارية ، وفي درجات الحرارة الواطئة (اقل من 10K) يطبق قانون ديبيي الذي ينص :

$$C_L = bT^3$$

جميع المواد في الطبيعة تتصف بالصفة المغناطيسية وتقسم إلى قسمين :-

1- مواد تتأثر بدرجة كبيرة بالمجال المغناطيسي يطلق عليها المواد المغناطيسية .

2- مواد تتأثر بدرجة قليلة جداً بالمجال المغناطيسي يطلق عليه المواد غير المغناطيسية وهناك مواد مغناطيسية معروفة ومواد مغناطيسية غير معروفة كل حسب استخدامه ، تدخل المواد المغناطيسية في صناعة عدد كبير من الأجهزة الكهربائية مثل الحاسوب الإلكتروني والتلفزيون والراديو والمحولة وغير ذلك [1].

أن أصل المغناطيسية هو الكهرباء وتتشئ من حركة الإلكترونات حول النواة وحول نفسها فيتولد العزم المغناطيسي (Magnetic Moment) ، وهناك نوعان من الحركة للإلكترونات .

1- حركة مدارية Orbital حول النواة .
2- حركة مغزلية Spin حول نفسه .

إن توزيع الإلكترونات يكون حسب قاعدة هوند (Hund's rules) حيث أن مجموع الحركات المغزلية (S) لكل إلكترونات الذرة تعطي بشكل الحركات المغزلية (s) أي :-

$$S = Ms_1 + Ms_2 + \dots \dots \dots$$

حيث إن :-

Ms يعرف بالعدد الكمي المغزلي ويأخذ القيم ($M_s = m_l$)

مجموع الحركات المدارية (L) يعطي وبشكل محصلة الحركات (M_l) التأثيرية المغناطيسية هي النسبة بين العزم المغناطيسي لوحدة الحجم إلى كثافة المجال المغناطيسي ويرمز لها بالرمز (x) حيث أن :-

$$c = \frac{M}{H} \dots \dots \dots (1)$$

حيث إن :-

M : يمثل العزم المغناطيسي

H : يمثل المجال المغناطيسي

إضافة إلى إن الفروق بين الأوزان الجزيئية لهذه العناصر يصبح مؤثراً في درجات الحرارة الأعلى من 10K ويجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار عند إجراء مثل هذه الحسابات .

نتائج حساب الحرارة النوعية المغناطيسية

ذكرنا بان الحرارة النوعية المغناطيسية هي التي تعكس المساهمة الطبيعية المغناطيسية المعقدة للعناصر النادرة ويظهر هذا الحد على شكل قمم حادة في منحنى الحرارة النوعية - درجة الحرارة التي تكون مصاحبة للتغيرات والتحويلات في الطور المغناطيسي للمادة أي التحويلات من الطور الفيرو مغناطيسي والصدئ الفيرو مغناطيسي إلى الطور البارامغناطيسي وبناء على ذلك تتغير C_m كدالة لـ T^3 ، $T^{3/2}$ للتحويلات المغناطيسية المذكورة على الترتيب فان تحليل الحرارة النوعية للمواد المغناطيسية في درجات الحرارة الواطنة يواجه مصاعب عديدة نذكر منها .

1- صعوبة تقرييق المساهمات المختلفة عن بعضها بصورة دقيقة .

2- صعوبة تحديد الشوائب المختلفة وخاصة المغناطيسية منها في الحرارة النوعية والتي تظهر على شكل متغيرات (قمم) حادة ومن أهم هذه الشوائب هي العناصر النادرة الأخرى وأكاسيدها التي ذات الصيغ الكيميائية RE_2O_3 والتي تمتلك درجات حرارة تحول حرجة في الطور المغناطيسي في درجات الحرارة الأقل من (10K) .

ولبيان كمية الخطأ الحاصل في الحرارة النوعية المغناطيسية والنتيجة عن استخدام الطرق السابقة أي المحسوبة من قبل (5 ، 6 ، 7) ، فقد تم حساب الحرارة النوعية المغناطيسية (C_m) للمركبات ($RENi_5$) من خلال استخدام القيم الجديدة للحرارة النوعية للشبيكة وذلك من خلال التعويض بـ العلاقة : $C_m = C_p - C_l$ الأشكال التالية (1) ، (2) ، (3) ، (4) توضح نتائج الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة (T) للمركبات ($PrNi_5$) ، ($ErNi_5$) ، ($GdNi_5$) ، ($TbNi_5$) والتي تم حسابها من قبلنا .

وعند مقارنة النتائج التي قمنا بها مع النتائج العملية للباحثين (6 ، 7) كما في الأشكال (5) ، (6) ، (7) نلاحظ إن في الشكل (6) إن الحرارة النوعية المغناطيسية بعد درجة حرارة (10K) تصبح C_m للباحث أقل من C_m المحسوبة من قبلنا ونلاحظ إنها عند درجات حرارة أعلى قد تؤول إلى الصفر وهذا يعني إن C_m تصبح سالبة وهذا غير ممكن لأنه بالرغم من أن المركبات تعاني تغيراً في الطور المغناطيسي من الحالة الفيرومغناطيسية أو ضدئية المغناطيسية إلى الحالة البارامغناطيسية فان هذا لا يعني إنها فقدت مغناطيسيتها بشكل نهائي عند مدى الدرجات التي تمت عندها الدراسة، أن C_m تؤول إلى أنها أصبحت صغيرة جداً بحيث يمكن إهمالها عند درجات حرارة عالية تصبح عندها محصلة العزوم صفراً ، كذلك نجد من خلال الشكل نفسه اختلاف بين C_m التي تم تقييمها من قبل (Goremychkin) (7) وبين C_m التي تم تقييمها من قبلنا .

وقد ذكرنا بان الحرارة النوعية للمواد المغناطيسية تعطى بالصيغة الآتية :-

$$C_p = C_e + C_L + C_m .$$

حيث إن b تمثل معامل الحرارة النوعية للشبيكة ويكون ثابتاً فقط في درجات الحرارة الواطنة ($T < 10K$) . ومن هذا المعامل يمكن إيجاد قيمة درجة حرارة ديبيي .

3- الحرارة النوعية المغناطيسية: C_m Magnetic Specific Heat

تعكس هذه المساهمة الطبيعية المغناطيسية المعقدة للعناصر النادرة ويظهر هذا الحد على شكل (قمم) حادة في منحنى الحرارة النوعية. درجة الحرارة التي تكون مصاحبة للتغيرات والتحويلات في الطور المغناطيسي للمادة أي التحويلات من الطور الفيرومغناطيسي والصدئية الفيرومغناطيسي إلى الطور البارامغناطيسي . وبناءاً على ذلك تتغير C_m كدالة لـ T^3 و $T^{3/2}$ للتحويلات المغناطيسية المذكورة على الترتيب (3) .

4-الحرارة النوعية المغناطيسية النووية الدقيقة:

Hyperfine Nuclear Magnetic Specific heat , C_n

والتي تتغير عكسياً مع درجة الحرارة مثلاً C_n^{-1} / T^2 وهذا الحد يعكس الطبيعة المعقدة للنواة في هذه العناصر المغناطيسية . وبناء على ما تقدم فان تحليل الحرارة النوعية للمواد المغناطيسية في درجات الحرارة الواطنة يواجه مصاعب عديدة منها :

أولاً :- صعوبة تقرييق المساهمات الأربع المختلفة عن بعضها بصورة دقيقة .

ثانياً :- صعوبة تحديد مساهمة الشوائب المختلفة وخاصة المغناطيسية منها في الحرارة النوعية والتي تظهر على شكل متغيرات (قمم) حادة ومن أهم الشوائب هي العناصر النادرة الأخرى وأكاسيدها ذات الصيغ الكيميائية RE_2O_3 ، RE_4O_7 ، التي تمتلك درجات حرارة تحول حرجة في الطور المغناطيسي في درجات حرارة أقل من 10K (4) .

وقد حلت المشكلة الثانية وذلك بطرح الحرارة النوعية للعنصر أو الأوكسيد الموجود وحسب نسبة وجوده في المركب من الحرارة النوعية الكلية . أما المشكلة الأولى فغالباً ما تم التعامل معها بصورة تقريبية . إذا افترض بعض الباحثين قيم ثابتة للمساهمات غير المغناطيسية المذكورة لجميع العناصر النادرة في درجات الحرارة الواطنة . استند هذا الافتراض إلى التشابه في قيم ثوابت الشبيكة والترتيب الإلكتروني الخارجي والحرارة النوعية الإلكترونية وخاصة لمجموعة العناصر النادرة الثقيلة .

إن هذا الافتراض صحيح لكنه غير دقيق لأنه لم يؤخذ بنظر الاعتبار اختلافات الوزن الجزيئي (الكتلة) الموجودة بين هذه العناصر والتي تؤثر بصورة مباشرة على قيم الحرارة النوعية للشبيكة .

أما في درجات الحرارة الأعلى من 10K فان وجود التغيرات الحاد والعريضة في قيم الحرارة النوعية المغناطيسية المصاحبة للتحويلات في الطور المغناطيسي تجعل من تحليل الحرارة النوعية في درجات الحرارة الأعلى من 10K أمراً غاية في الصعوبة ، حيث وجد بعض العناصر تتغير حسب العلاقة .

$$C_m aT^{3/2} \exp(-Eg / KT) \dots \dots \dots (3)$$

والبيض الآخر وجد أن

$$C_m aT^n \dots \dots \dots (4)$$

حيث أن قيم n من 1.0 إلى 3.5 حسب طبيعة العنصر . Eg فجوة الطاقة و K ثابت بولتزمان .

درجة حرارة (15K) والسبب في ذلك هو ان $PrNi_5$ هو من المركبات البارامغناطيسية .

النتائج والاستنتاجات

عند دراسة الحرارة النوعية للمركبات البلورية المغناطيسية للعناصر النادرة مع النيكل $RENi_5$ في درجات الحرارة الواطنة ثبت أنها تتبلور في تركيب بلوري نوع $CaCu_5$ عند درجة حرارة الغرفة كذلك وجد إن كل المركبات المغناطيسية هي مواد من نوع فيرومغناطيسية (ما عدا المركب $PrNi_5$ مادة بارامغناطيسية) في درجات الحرارة الواطنة . وان العناصر النادرة هي أربعة عشر عنصر تقسم إلى مجموعتين ، مجموعة العناصر الخفيفة والعناصر الثقيلة ، وان هناك ثلاثة عناصر هي $La . Y . Sc$ يمكن ضمها إلى العناصر النادرة وذلك للتشابه من حيث التركيب البلوري والتوزيع الالكتروني وقد بينا أوجه التشابه في الفصل الثاني .

ومن خلال ملاحظتنا للأشكال البيانية نجد ان C_m المحسوبة تؤول إلى الصفر عند درجات حرارة أكبر من 30K وهذا يعني بأنها تصبح سالبة عند درجات حرارية أعلى وبذلك نستنتج بان C_L تصبح أكبر من C_p وهذا غير ممكن لأن الجزء لا يمكن أن يصبح أكبر من الكل ، وانه بالرغم من ان هذه المركبات تعاني تحولات في الطور المغناطيسي من الحالة الفيرومغناطيسية أو ضديدة الفيرومغناطيسية إلى الحالة البارامغناطيسية أي تفقد تمغنطها الذاتي ولكن هذا لا يعني إن محصلة العزوم المغناطيسية للمادة بحالتها البارامغناطيسية أصبحت تساوي صفر عند مدى درجات الحرارة ($T > 30K$) اذ لا بد إن تحتفظ ببعض الخصائص المغناطيسية . والتي قد تهمل لصغرها ولكن هذا يحصل عند درجات حرارية أعلى تعمل على زيادة الاهتزازات الحرارية للشبيكة مما يؤدي إلى عرقلة تراصف العزوم مما يجعل محصلتها صفراً أو أنها صغيرة إلى حد الإهمال .

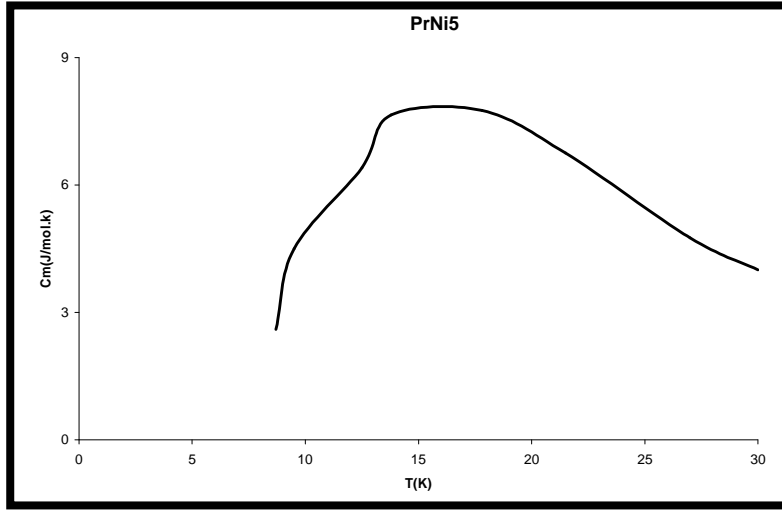
لقد تمت دراسة C_m للمركبات $PrNi_5 , ErNi_5 , TbNi_5 , GdNi_5$ قائمة كأتمثلة على مركبات العناصر النادرة مع النيكل ومن خلال الدراسة وجدنا بأنه يوجد فرق في حساب C_m (العملية) المحسوبة من قبل الباحثين وان هذا الفرق يعود إلى الاختلاف في الطريقة المتبعة في تقييم C_L للمركبات قيد الدرس .

فعندما نريد أن نحسب المساهمة المغناطيسية أذن لا بد من فصلها من المعادلة ولهذا فان المعادلة سوف تكون بالشكل التالي :-

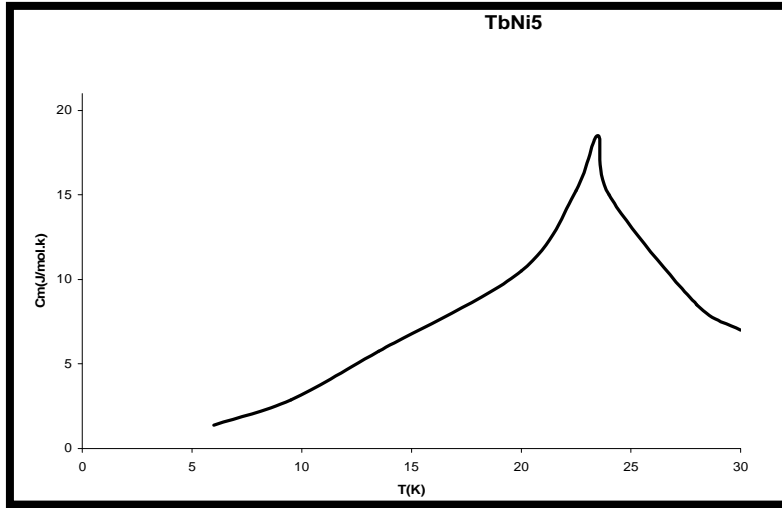
$$C_m = C_p - (C_e + C_L) \dots\dots\dots (5)$$

حيث ان ($C_L + C_e$) تمثل الحرارة النوعية غير المغناطيسية للمركب قيد الدرس ، وقد تمت دراسة الحرارة النوعية المغناطيسية (C_m) للمركبات $GdNi_5, TbNi_5$ من قبل (Mohammad) (4) والمركب $ErNi_5$ من قبل (Chin,1984 Gorkm) (7) ومن خلال دراسة الحرارة النوعية المغناطيسية (C_m) العملية (EXP) للمركبات $TbNi_5$ و $GdNi_5$ لوحظ أن درجة حرارتها (32K, 33K) على التوالي تظهر شذوذ سببه يعود إلى وجود اكاسيد $GdNi_5$ و $TbNi_5$ كشوائب مغناطيسية وإنها سوف تعاني انتقال في الطور من الفيرومغناطيسي إلى البارامغناطيسي عند درجة حرارة نيل .

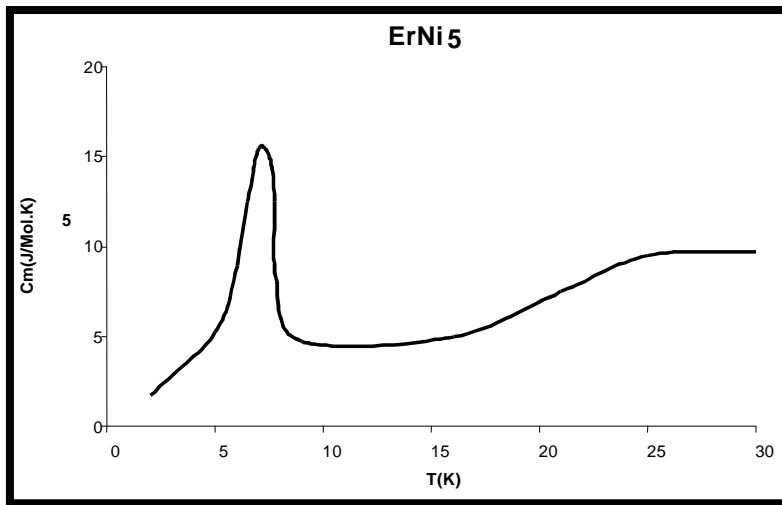
ومن خلال دراسة الحرارة النوعية (C_m) العملية للمركب $ErNi_5$ لوحظ ان درجة حرارة اقل من 10K إن المركب $ErNi_5$ يعاني من انتقال في الطور من الفيرومغناطيسي إلى البارامغناطيسي عند درجة حرارة نيل . وان هنالك اختلاف بين C_m للباحث مع C_m التي تم تقييمها من قبلنا، وان هذا الاختلاف قد يعزى إلى وجود خطأ في حسابات الباحث المذكور قد تصل إلى حوالي 10% كذلك عند مقارنة قيمة C_m للمركب $GdNi_5$ للباحث المذكور شكل (5) نلاحظ إن C_m العملية تعاني تغيراً في الطور المغناطيسي عند درجة حرارة (32K) وذكرنا الأسباب المؤدية إلى ذلك سابقاً حيث نلاحظ إن C_m المحسوبة من قبلنا هي دائماً اقل من C_m المحسوبة من قبل الباحث وهذا يدل على وجود نسبة خطأ بسيطة في قياس C_m من قبل الباحث إلا انه يوجد فرق بسيط بين القراءتين قد يكون سببها هي الأخطاء في حسابات الباحث وان (C_m) العملية من قبل الباحث عند درجات حرارة عالية قد تؤول إلى الصفر غير ممكن وقد بينا سبب ذلك أما في شكل (7) الحرارة النوعية للمركب $TbNi_5$ نلاحظ أن الحرارة النوعية المغناطيسية تعاني اختلاف في الطور عند درجة حرارة (32K) وسببها التغير في الطور المغناطيسي من الفيرومغناطيسي أو ضديد المغناطيسي إلى الطور البارامغناطيسي وهنالك نسبة قليلة بين القراءتين وقد يؤدي ذلك إلى نفس الأسباب المذكورة سابقاً . وبالنسبة إلى شكل (1) للمركب ($PrNi_5$) والذي لم يتم الحصول على C_m التجريبية لغرض المقارنة نلاحظ من خلال الشكل إن C_m المحسوبة من قبلنا تكون للمركب قمم غير حادة عند



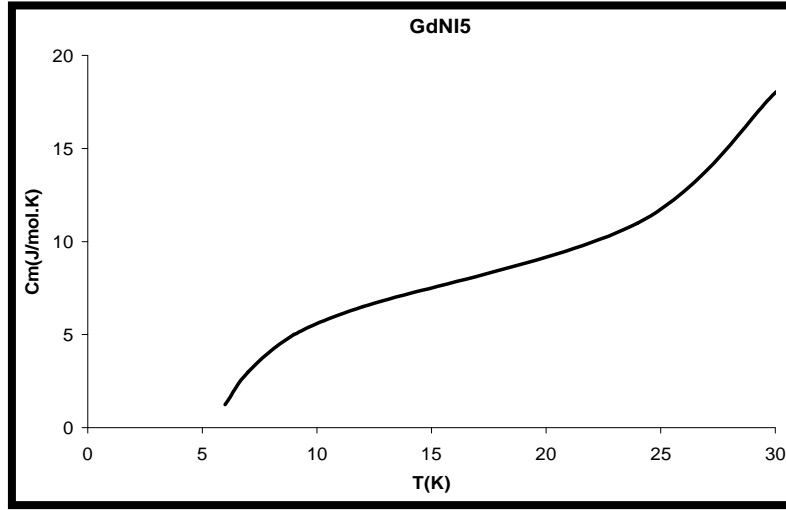
الشكل (١) الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب PrNi_5



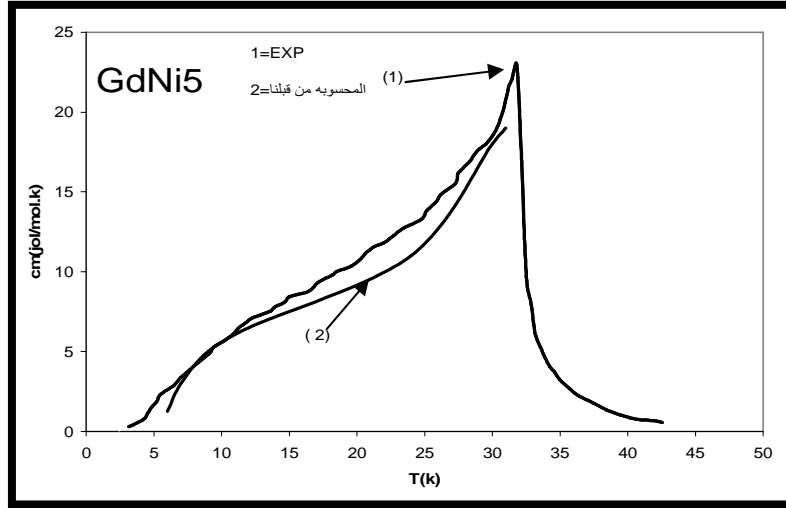
شكل (2) الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب TbNi_5



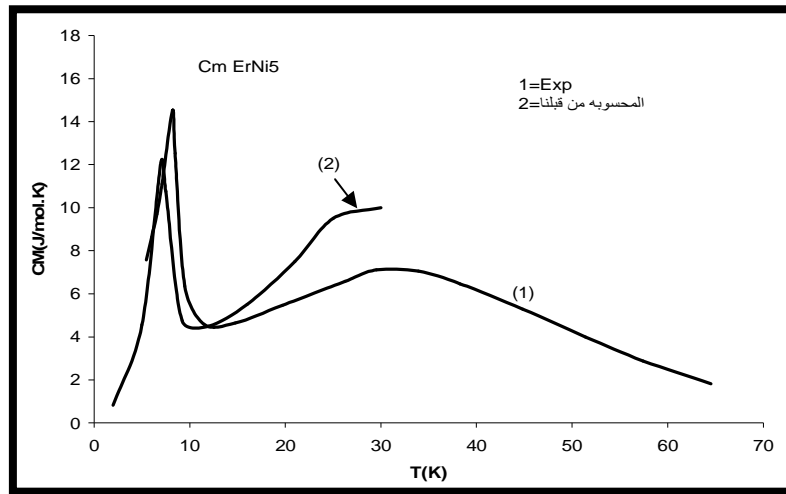
شكل (3) الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب ErNi_5



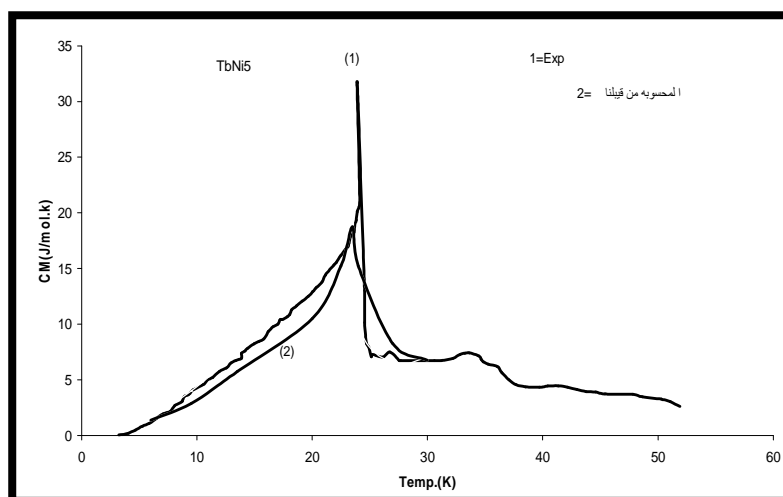
شكل (4) الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب $GdNi_5$



شكل (5) مقارنة الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب $GdNi_5$



شكل (6) مقارنة الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب $ErNi_5$



شكل (7) مقارنة الحرارة النوعية المغناطيسية مع درجة الحرارة للمركب $TbNi_5$

المصادر

1. Leggvold . S . Rare Earth Metals . “ In . ferr magnetic materials “ Vole : 1,P : 138 North Holland Publishing company (1980).
2. كاظم احمد محمد ، الحرارة وخواص المادة ، جامعة الموصل ، دار الكتب للطباعة والنشر (١٩٩٩) .
3. Kittle – C , “ Introduction to solid state physics “ 5th end , John wihy and sons Inc (1976) .
4. Hill R – w . , Cosier j- , and Hukin D. A . , the specific Hats of Tb_2O_3 and Tb_4O_7 Between 0.5 AND 22K .-j . PHYS – C . Solid state physics Vol ; 19 , p673 . 1986.
5. Wells . p . Lanches Ter . p . c , Jones – D. V –w) and Jordon – R . G , . the Low Temperature ature heat capacity of Tb. Lu – and Y . j Phy(1976)
6. Mohammed – K – A the specific Heat of $LaNi_5$ $GdNi_5$ and $TbNi_5$ compound between 2and 50 K Dep of physics college of education university of Mosul (2003).
7. GorEm. E.A / Caicin otal : crystal Electric field splitting in $TbNi_5$ and $ErNi_5$ phys . state sol – (b) 121 623 (1984) .

Study of the specific Magnetic heat of the rare earth metals with nical

¹Sabre Jasem Mohamad, ¹Khalid Hamdi Rzaej and ²Rafea Abdllah Monef

¹ Dept of Physics, College of Education, University of Tikrit, Tikrit Iraq

² Dept of Physics, College of Science, University of Kerkuk, Kerkuk Iraq

Temperature All magnetic compounds ($RENi_5$) except ($PrNi_5$), paramagnetic material , are materials of the sort type of Ferromagnetic at low temperature.

For the study of specific magnetic heat (C_m) in accurate details, it should be extracted out of the total specific heat (c_p). This means the evaluation of extracting it from the lattice of Specific correted heat by means of adopting it on the basis of Debys theory of specific heat and landyman's indicator.

This is to say for magnetic elements and non-magnetic elements and comparison deteen and that will be by graduation of specific haet for the lattice for the copound of non-magnetic ($LaNi_5$) and measuring the specific magnetic heat (C_m) for some compounds of rare elements with Necal and comparing them with the concequences of the researchers.