

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: الفيزياء الطاقوية و

الطاقات المتجددة

كلية: العلوم.

قسم: الفيزياء.

رقم: PH/ENR/01/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: عمرواي بلقاسم

تحت عنوان

دراسة نظرية للخصائص البنيوية والالكترونية والطاقوية

لمعكوس البيروفسكيت

$PbNX_3$ (X= Ca, Lu, Sn)

تمت المناقشة يوم: 11 / 06 / 2024 أمام اللجنة المكونة من:

الدكتور: علالي جمال	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	أستاذ محاضر ا	رئيسا
الدكتور: بن عامر علي	المدرسة العليا للأساتذة-بوسعادة	أستاذ محاضر ا	مشرفا ومقررا
الدكتور: العيهار لمين	المدرسة العليا للأساتذة-بوسعادة	أستاذ محاضر ب	مناقشا

السنة الجامعية: 2024/2023

الفداء

الى أمي العزيزة الغالية التي ما برحت تزودني بالدعاء الطالح

والى زوجتي العزيزة التي لم يفتني الى العلم وكانت لي عوناً وسكناً

والى ابنتي الغالية والى أحمداي (أمين وعبد الرحمن)

والى كل الغلوب المخلصة التي تدعولي بالإنجاح والتوفيق

اهدي هذا العمل المتواضع

بلغاسم / أحمد

شكر وتقدير

الحمد لله على احسانه وتوفيقه وامتنانه ثم له الحمد أغرى على انى وفقنى لإتمام هذه
المذكرة والتى أرموا انى تكون إضافة نوعية للمكتبة العربية العلمية، واقدم بالشكر للوالدة الغالية
والزوجة العزيزة اللتان اعانتانى وشجعتانى على الاستمرار فى مسيرة العلم والنجاح وأعمال
دراسة الماجستير، كما أتوجه بالشكر الجزيل الذى من شرفنى بإشرافه على مشروع مذكرتى
الدكتور الفاضل (بنى عامر على) الذى لنى تكلفه مرور هذه المذكرة لإيفائه حق بصبره
الكبير على ولتوجيهاته العلمية الثمينة التى ساهمت بشكل كبير فى إتمام واستكمال هذا العمل
، كما أتوجه بالشكر الجزيل للدكتور "دعوى الحاج" على مرافقتى وتشجيعى، واقدم أيضا بالشكر
الجزيل للدكاترة الكرام الدكتور "العبهار لمينى" والدكتور "علاوى جمال" لموافقتهما المشاركة فى
لجنة المناقشة، والشكر موصول للسيد رئيس كلية العلوم الفيزيائية (البروفيسور سالمى محمد) من
جامعة محمد بوضياف بالمسيلة لإتاحته الفرصة لى لإكمال دراسة الماجستير وكذلك شكرى
لأستاذة قسم الفيزياء والشكر أيضا موصول لأساتذتى الذين تعلمت على أيديهم فى كل مراحل
دراستى.

أرموا انى يكون هذا العمل إضافة للمكتبة العربية العلمية.

بإتسام عمراوى (بنى العمرانى)

المحتويات

1	المقدمة:
2	الباب الأول
2	خصائص المواد الصلبة
3	1-1 توطئة:
3	1-2-1 تصنيف المواد الصلبة:
4	2-2-1 البلورة:
4	2-3-1 القاعدة (الأساس):
4	4-2-1 المتجهات الأولية للشبكة البلورية:
4	5-2-1 الخلية البدائية(الأساسية):
5	3-1 ثابت الشبكة:
5	4-1 عمليات التناظر:
5	1-4-1 التناظر الدوراني:
5	2-4-1 التناظر المرآتي:
5	3-4-1 التناظر الانقلابي:
5	4-4-1 عمليات التناظر المركبة:
6	5-1 تعريف البيروفسكيت:
6	6-1 تعريف معكوس البيروفسكيت:
7	7-1 الطاقة:
7	1-7-1 طاقة الربط:
7	2-7-1 طاقة التشكل:
7	3-7-1 طاقة فاندرفالز:
7	4-7-1 طاقة بورن- لندن:
7	5-7-1 طاقة بورن- ماير:
7	8-1 معامل الانضغاط الحجمي (معامل الانضغاطية):
9	9-1 معامل القص :
9	البنية CS:
10	1-9-1 تأثير درجة الحرارة والضغط على معامل القص:
10	2-9-1 قيم معامل القص لبعض المواد:
11	10-1 معامل يونغ:

13	الباب الثاني
13	نظرية الكثافة الدالية
14	1-2 توطئة:
14	2-2 معادلة شرودينغر:
16	3-2 التقريبات التي تم اجراؤها على معادلة شرودينغر:
16	1-3-2 التقريب الأول (تقريب أوبنهايمر- بورن):
17	2-3-2 التقريب الثاني (تقريب هارثري):
18	3-3-2 التقريب الثالث (تقريب هارثري- فوك):
20	4-2 نظرية الكثافة الدالية:
20	5-2 نظرية توماس - فارمي:
22	6-2 نظرية هوهنبارغ وكوهن:
23	7-2 معادلات كوهن - شام:
24	8-2 حلول معادلة كوهن- شام:
25	9-2 كمون التبادل والارتباط:
25	10-2 تقريب كثافة الموضوع:
26	11-2 تقريب التدرج المعمم:
27	الباب الثالث
27	النتائج والمناقشة
28	1-3 توطئة:
28	2-3 مركبات معكوس البيروفسكيت:
28	3-3 برنامج الحسابات:
29	4-3 طريقة الأمواج المستوية:
29	5-3 إختيار طريقة الحساب:
30	6-3 حدود التقارب:
30	1-6-3 دراسة التقارب لدالة الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع:
32	2-7-3 دراسة التقارب لدالة الطاقة الكلية بدلالة $Nkpt$:
33	7-3 الخصائص البنيوية:
38	8-3 الاستقرار الميكانيكي للبلورة:
39	9-3 الخواص الالكترونية:
39	1-9-3 بنية عصابة الطاقة الالكترونية:
40	2-9-3 كثافة الحالات الالكترونية:

- 44..... 10-3 طاقة التماسك :
 45..... خاتمة عامة
 46..... المراجع

فهرس الجداول

- الجدول 01: قيم معاملات القص لبعض المواد..... 10
 الجدول (2): قيم الـ K.point و قيم الطاقة الكلية الموافقة لها 33
 الجدول (3): تغيرات الطاقة للمركبات $PbNSn_3 - PbNLu_3 - PbNCa_3$ بدلالة الحجم 36
 الجدول(4): يمثل قيم ثابت الشبكة والحجم ومعامل الانضغاطية ومشتقتها للمركبات الثلاثة..... 38
 الجدول(6): قيم الطاقة لسويات الطاقة حول مستوى فارمي لـ $PbNCa_3$ 41
 الجدول(7): قيم الطاقة لسويات الطاقة حول مستوى فارمي لـ $PbNLu_3$ 42
 الجدول(8): قيم الطاقة لسويات الطاقة حول مستوى فارمي لـ $PbNSn_3$ 43

فهرس الأشكال

- الشكل(1): خلية ويغندر-زيتس 5
 الشكل (2): بنية البيروفسكيت 6
 الشكل (3): بنية معكوس البيروفسكيت 6
 الشكل (4): ضغط هيدروستاتيكي مطبق في جميع الاتجاهات 7
 الشكل(5): استطالة عينة اختبار 11
 الشكل(6): خوارزمية حل معادلة (كوهن-شام) 25
 الشكل(7): مظهر سطح المكتب لبرنامج CASTEP 28
 الشكل(8): منحنى طاقة القطع بدلالة الطاقة الكلية للمركب $PbNLu_3$ 30
 الشكل (9): منحنى طاقة القطع بدلالة الطاقة الكلية للمركب $PbNSn_3$ 31
 الشكل (10): منحنى طاقة القطع بدلالة الطاقة الكلية للمركب $PbNCa_3$ 31
 الشكل(11): تقارب قيم K-point بدلالة الطاقة الكلية لـ $PbNCa_3$ 32
 الشكل (12): بنية المركب $PbNCa_3$ 34
 الشكل (13): بنية المركب $PbNLu_3$ 34
 الشكل (14): بنية المركب $PbNSn_3$ 35
 الشكل(15): منحنى طاقة الاستقرار لـ $PbNCa_3$ 36
 الشكل(16): منحنى طاقة الاستقرار لـ $PbNLu_3$ 37

- الشكل(17): منحني طاقة الاستقرار لـ $PbNSn_3$ 37
- الشكل (18): بنية عصابات الطاقة للمركب $PbNCa_3$ 39
- الشكل (19): بنية عصابات الطاقة للمركب $PbNLu_3$ 39
- الشكل (20): بنية عصابات الطاقة للمركب $PbNSn_3$ 40
- الشكل(21): مخطط كثافة الحالة الالكترونية الجزئية والكلية للمركب $PbNCa_3$ 41
- الشكل(22): مخطط كثافة الحالة الالكترونية الجزئية والكلية للمركب $PbNLu_3$ 42
- الشكل(23): مخطط كثافة الحالة الالكترونية الجزئية للمركب $PbNSn_3$ 43

ملخص:

قمنا في هذا البحث بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والطاقوية لمعكوس البيروفسكيت $PbNX_3$ ($X=Ca, Lu, Sn$) باستعمال طريقة الأمواج المستوية في إطار نظرية الكثافة الدالية وتقريب التدرج المعمم المدمج في برنامج CASTEP .

تعرفنا على بنية معكوس البيروفسكيت وبعض خصائصه الميكانيكية والالكترونية والطاقوية.

درسنا معامل الانضغاطية ومشتقته عرفنا من خلالهما بعض الخصائص الميكانيكية (درجة الصلابة، درجة المرونة)، وبواسطة معاملات المرونة تأكدنا من الاستقرار الميكانيكي للمركبات المدروسة، ثم درسنا الجانب الطاقوي لها، حيث وجدناها مستقرة طاقياً وحسبنا طاقة استقرار كل مركب لوحده، ثم درسنا الخصائص الالكترونية كعصابات الطاقة وكثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية والتي من خلالها تبيننا صفة المعدنية للمركبات المدروسة وناقليتها للكهرباء.

Résumé :

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales et électronique et énergétique des anti-pérovskites $PbNX_3$ ($X=Ca . Lu . Sn$) en utilisant la méthode des ondes planes dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) .

On a étudié le module de compressibilité B et son dérivé B' des anti-pérovskites et on a déduit leurs solidité, aussi on a conclu qu'ils sont stables mécaniquement et énergétiquement, on a calculé l'énergie de stabilité de chaque composant, leurs propriétés électronique tels que la bande de structure et la densité d'état totale et partielle (TDOS / PDOS) nous ont informés que ces composants se comportent comme des métaux et ils ont des propriété conductrice du courant électrique.

المقدمة

المقدمة:

إن فيزياء المواد علم تربع على عرش التكنولوجيا وعالم التقنيات الحديثة، وأحدث فيها قفزة نوعية وفرض عليها تسارعا منقطع النظير. وهو يُعنى بدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للأجسام وتحديد طبيعتها (الناقلية الكهربائية، الحرارية والخصائص المغناطيسية...).

يمكن تقسيم طرق دراسة المواد الى ثلاثة اقسام متميزة، أولاها الدراسة التجريبية، وتعتمد على المواد والمعطيات والعمل المخبري (أساسا)، اما ثانيها فهي شبه تجريبية حيث تعتمد على البيانات القبلية مع العديد من التجارب. وأخيرها الطريقة النظرية وهي المعتمدة بشكل كبير في الوقت الحاضر، كونها تركز على المحاكاة ذات الجوانب النظرية الصرفة، وذلك بالاعتماد على الحواسيب من خلال برامج خاصة اعطت نتائج باهرة من حيث الدقة للخصائص الفيزيائية والكيميائية المميزة للمواد.

إن استكشاف الخصائص الفيزيائية (البنوية، الإلكترونية، الميكانيكية، الضوئية...) من طرف الفيزيائيين والباحثين في مجال المواد الصلبة شكل أداة فعالة بفهم العلاقات المختلفة الموجودة بين البنى البلورية، ومن بين هذه المواد تلك التي لها بنية البيروفسكيت ومعكوس البيروفسكيت التي حازت اهتمام المجتمع العلمي نظرا للتوسع الكبير في التركيبات الكيميائية التي تقدمها، حيث تقدم مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية اعتمادا على الكاتيونات الموجودة داخل البنية، فتتحرف عن التناظر في المكعب المثالي عن طريق تشويه الشبكة.

كل هذه الأنواع من التركيبات الكيميائية والتماثلات البنوية تجعل بنية البيروفسكيت مواد ممتازة متعددة الوظائف يمكن استعمالها في عدة مجالات (الخلايا الشمسية، الحواسيب... [1].

الهدف من هذه الدراسة هو اكتساب المنهجية العلمية أثناء البحث، بالتالي اكتساب مجموعة من المهارات والمعارف والتمكن من برنامج المحاكاة CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)، الذي يعمل بنظرية الكثافة الدالية (DFT) (Density Functionnal theory) والأمواج المستوية للحصول على الطاقة الكلية للنظام في الحالة الأساسية. وأيضا التمكن من برنامج رسم البيانات Origin.

تناولنا في هذا البحث ثلاثة فصول هي:

- ❖ في الفصل الأول تعرضنا لخصائص المواد الصلبة وأهم ما يميزها لاستخداماتها المتعددة.
- ❖ وفي الفصل الثاني تعرضنا للجانب النظري، حيث تطرقنا لمعادلة شرودينغر ومختلف التقريبات لتبسيطها وكذا نظرية الكثافة الدالية (DFT) بتقريباتها، وتقريب كثافة الموضع (LDA)، وتقريب التدرج المعمم (GGA).
- ❖ أما الفصل الثالث فقدمنا فيه وصفا بسيطا لبرنامج CASTEP وطريقة استعماله مع ذكر النتائج المتعلقة بشروط التقارب والخواص الإلكترونية ومناقشتها بالنسبة للمركبات $PbNSn_3 - PbNLu_3 - PbNCa_3$ ونختتم هذا العمل بملخص شامل لما تم تناوله في هذه الدراسة ونحتسبه ذا فائدة في المكتبة العلمية العربية.

الباب الأول

خصائص المواد الصلبة

1-1 توطئة:

تصنف المواد الصلبة إلى صنفين عموماً، مواد بلورية ومواد لا بلورية. بالنسبة للبلورة الشكل الخارجي لها يتميز بسطوحه المستوية الملساء والتي تسمى وجوه البلورة، وتختلف البلورات باختلاف مظهر أشكال وجوها أو باختلاف الزوايا بين هذه الوجوه وبالتالي اختلاف تناظرها وتمائلها. ويمكن القول ان التركيب الخارجي للبلورة يعكس طبيعة وحدات البناء الداخلية المكونة لها.

وفي هذا الفصل ندرس بعض الخصائص البنيوية كعامل يونغ ومعامل الانضغاطية ومشتقتها وذلك لاستنتاج بعض خصائص المركبات المدروسة.

لقد حازت المواد الصلبة التي لها بنية البيروفسكيت ومعكوس البيروفسكيت اهتمام المجتمع العلمي نظراً للمجموعة المعتبرة في التركيبات الكيميائية التي تقدمها، حيث تكفل مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية اعتماداً على الكاتيونات الموجودة داخل البنية، فتتحرف عن التناظر في المكعب المثالي عن طريق تشويه الشبكة.

كل هذه الأنواع من التركيبات الكيميائية والتماثلات الهيكلية تجعل هياكل البيروفسكيت مواد ممتازة متعددة الوظائف يمكن استعمالها في عدة مجالات (الخلايا الشمسية، الذكاء الاصطناعي، الحواسيب ... [1].

وفي هذا العمل المتواضع سنقوم بإجراء دراسة نظرية لمحاكاة الخصائص البنيوية والإلكترونية والطاقوية للمركبات التالية: $PbNX_3$ (X : Ca / Sn / Lu) لاستكشاف المهم من خصائصها الفيزيائية والكيميائية ثم مقارنتها ببعضها البعض.

1-2-1 تصنيف المواد الصلبة:

تصنف المواد الصلبة عموماً إلى صنفين مواد، بلورية كالمعادن وأغلب المركبات الكيميائية والسبائك وبعض المواد السائلة والغازية عند تجمدها كالماء والغازات الخاملة، ومواد لا بلورية كالزجاج والشمع...

تتميز البلورة بسطوحها المستوية الملساء (وجوه البلورة)، ويختلف مظهر البلورة باختلاف أشكال وجوها، أو باختلاف الزوايا بين هذه الوجوه وبالتالي باختلاف تناظرها وتمائلها [2].

في هذا الباب سندرس الخصائص الفيزيائية المتمثلة في الخواص الإلكترونية والطاقوية في البلورة، والمعاملات المتمثلة في معامل بواسن ومعامل يونغ ومعامل الانضغاطية.

1-2-2 البلورة:

البلورة عبارة عن توزيع منتظم للذرات في الفراغ الثلاثي، وبعبارة أخرى فإن البلورات عبارة عن شبكات تتوضع فيها الذرات بشكل منتظم في الفراغ الثلاثي، وعند تكراره في الفضاء يعطي طرازاً منتظماً نطلق عليه اسم "التركيب البلوري".

1-3-2 القاعدة (الأساس):

وهي وحدة البناء البلوري (تجمع من الذرات عند تكراره في الفضاء يكون طرازاً أو تركيب بلوري) [3].

1-2-4 المتجهات الأولية للشبكة البلورية:

بعبارة عن مواضع الذرات في الفضاء الثلاثي الأبعاد بثلاثة متجهات انتقالية أساسية غير متساوية عموماً، وترتبط ببعضها بواسطة شعاع الانسحاب الأساسي:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

حيث n أرقام صحيحة و \vec{a}_1 ، \vec{a}_2 ، \vec{a}_3 أشعة الانسحاب الأساسية التي تؤلف من فضاء الشبكة البلورية أصغر متوازي سطوح، نستطيع بتكراره توليد البنية البلورية ويسمى بالخلية الأساسية. أبعادها الأساسية (a, b, c) و زواياها الأساسية (α ، β ، γ).

1-2-5 الخلية البدائية (الأساسية):

وهي أصغر مكون للشبكة البلورية محددة بمتوازي السطوح الذي أضلاعه (a, b, c) و تملأ هذه الخلية كل الفضاء عن طريق الانسحابات (الشعاع \vec{R}) الذي يعيد الخلية إلى وضع مشابه للوضع الأول كلما تكورت زوايا الدوران. ويحمل نفس تناظر الشبكة.

يعطى حجم الخلية الأساسية بالعلاقة:

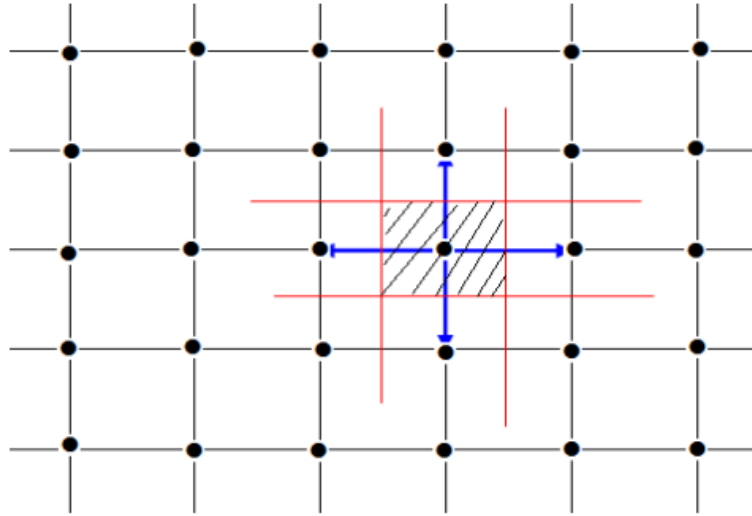
$$V = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| \quad (2)$$

حيث (\vec{a} ، \vec{b} ، \vec{c}) هي أشعة الانسحاب الأساسية.

خلية ويغنر-زيتس (wigner-seitz):

وهي خلية مماثلة في الحجم للخلية البدائية وتعين وفق المعايير التالية:

- 1- نختار عقدة ما من الشبكة البلورية.
- 2- نصل بينها وبين العقد المجاورة لها مباشرة (عقد الجوار الأقرب) بخطوط مستقيمة.
- 3- نرسم منصفات لهذه الخطوط بمستويات تكون متعامدة معها.
- 4- إن أصغر حجم محصور بين هذه المستويات هو خلية ويغنر-زيتس.



الشكل(1): خلية ويغنز-زيتس

3-1 ثابت الشبكة:

وهو أصغر مسافة عمودية بين مستويات الشبكة البلورية، ويرمز له بالرمز a [4].

4-1 عمليات التناظر:

تتميز الشبكات البلورية بعمليات تناظر محددة منها:

1-4-1 التناظر الدوراني:

ويقاس بالدرجة θ حيث $n=2\pi/\theta$ و $n=1,2,3,4,6$ أقل زاوية دوران للشبكة البلورية حول محور يسمى محور التناظر الدوراني رمزه C_n لكي تنطبق على نفسها ثانية.

2-4-1 التناظر المرآتي:

ويحدث بالانعكاس خلال مستو بلوري يرمز له بالرمز m .

3-4-1 التناظر الانقلابي:

وهو عملية تناظر انعكاس خلال نقطة تسمى مركز الانقلاب (i) بحيث تتماثل النقطتان \vec{r} و $-\vec{r}$ (مركز المحاور).

4-4-1 عمليات التناظر المركبة:

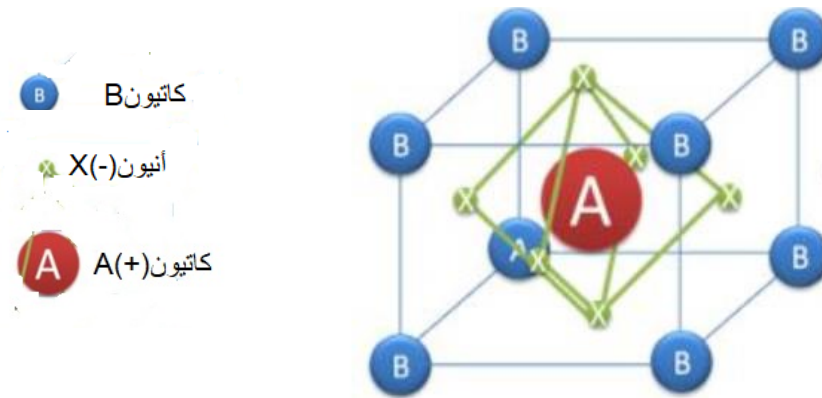
وتستنتج من تراكب العمليات المذكورة آنفاً، وتسمى زمرة نقطية والتي عند جمعها مع عملية التناظر الانسحابي نحصل على الزمرة الكاملة. وحسب الزمرة النقطية نميز سبع فئات بلورية، أما على أساس الزمرة الكاملة فنميز 14 نوعاً مختلفاً لشبكات برفاي:

ثلاثية الميل (أساسية)، أحادية الميل (أساسية ومركزة القاعدة)، المعينية المستقيمة (أساسية، مركزة القاعدة، مركزة الجسم، مركزة الوجوه)، الرباعية (أساسية مركزة الجسم)، المكعبة (أساسية، مركزة الـ CC، مركزة الوجوه CFC)، الثلاثية المتساوية الأحرف (أساسية)، السداسية (أساسية) [5].

5-1 تعريف البيروفسكيت:

يعتبر البيروفسكيت نوعاً من المعادن تم العثور عليه لأول مرة في جبال الأورال وسمي باسم عالم المعادن ليف بيروفسكي (الذي كان مؤسس الجمعية الجغرافية الروسية). بنية البيروفسكيت هي أي مركب له نفس بنية البيروفسكيت المعدني. يتكون البيروفسكيت الحقيقي (المعدني) من الكالسيوم والتيتانيوم والأكسجين في شكل $CaTiO_3$. وفي الوقت نفسه، فإن بنية البيروفسكيت هي أي مركب له الشكل العام ABX_3 ونفس البنية البلورية مثل البيروفسكيت (المعدني).

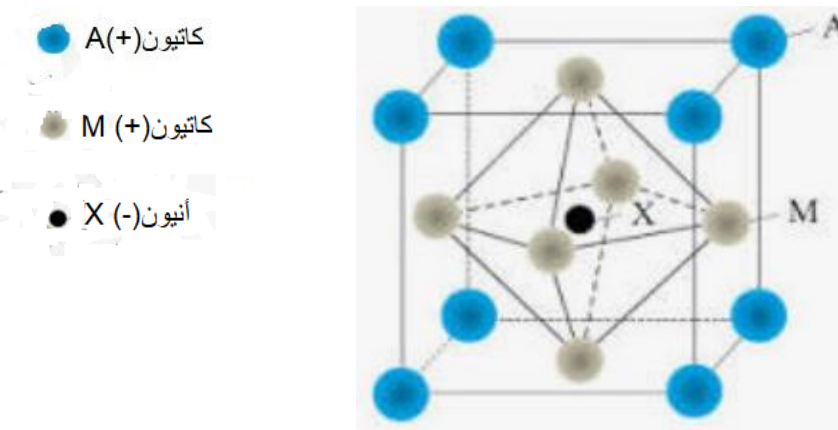
إن بلورة البيروفسكيت تحتوي على كاتيون ذري أو جزيئي كبير (مشحون إيجابياً) من النوع A في وسط المكعب. ثم يتم احتلال زوايا المكعب بواسطة ذرات B (أيضاً الكاتيونات المشحونة إيجابياً)، ويتم احتلال وجوه المكعب بواسطة ذرة أصغر X ذات شحنة سالبة (الأنيون).



الشكل (2): بنية البيروفسكيت

6-1 تعريف معكوس البيروفسكيت:

هو نوع من التركيب البلوري يشبه بنية البيروفسكيت الشائعة في الطبيعة. الاختلاف الرئيسي هو أن مواضع الكاتيون ومكونات الأنيون يتم عكسها في بنية خلية الوحدة. على عكس بيروفسكيت. صيغتها عموماً من الشكل AXM_3 حيث A و M كاتيونات X أنيون ، وهو تركيب بلوري ينتمي إلى المجموعة ($N^{\circ}221$) ($Pm\bar{3}m$).



الشكل (3): بنية معكوس البيروفسكيت

7-1 الطاقة:

1-7-1 طاقة الربط (Energie de cohésion):

وهي الفرق بين طاقة البلورة الكلية وطاقة ذراتها منفصلة وهي تساوي الطاقة اللازمة لتفريق البلورة إلى ذرات منفصلة متباعدة عن بعضها البعض.

2-7-1 طاقة التشكل (Energie de Formation):

ويقصد بها هي الطاقة اللازمة للذرات والأيونات والجزيئات عندما تكون خارج وجوار الكمون، كي تقوم بالترابط في شبكة بلورية. وإذا ربطت بدرجة الحرارة والضغط عبرت طاقة هيلموتز الحرة H .

3-7-1 طاقة فاندرفالز: وتأخذ الشكل $U(R) = A/r^m - B/r^n$

حيث: A/r^m - يمثل كمون تدافع (أسرع من تناقص كمون التجاذب).

B/r^n يمثل كمون التجاذب. مع $m > n$.

4-7-1 طاقة بورن-لندن: حيث شرح لندن عبارة فاندرفالز واعطاها الشكل: $U_{ij} = \pm q^2/r_{ij} + B/r^n$

n و B ثابتان يمكن تعيينهما.

5-7-1 طاقة بورن-ماير: وهي طاقة التفاعل بين الشوارد i و j .

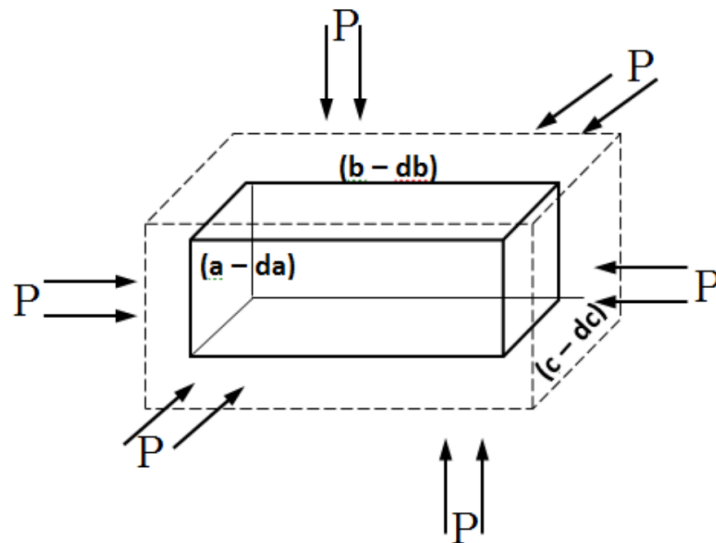
$$U_{ij} = \pm q^2/r_{ij} + \lambda e^{-r_{ij}/\rho}$$

حيث ρ و λ ثوابت تحدد تجريبيا، والحد $\lambda e^{-r_{ij}/\rho}$ هو كمون بورن-ماير

8-1 معامل الانضغاط الحجمي (معامل الانضغاطية):

إن انضغاطية المادة B هي مقياس لقابلية المادة للانضغاط، أي أن الانضغاطية هي مجرد مقلوب معامل المرونة الحجمية.

الانضغاط المنتظم يعني أن المادة الصلبة تخضع لضغط هيدروستاتيكي من كل الجوانب وبنفس الضغط.



الشكل (4): ضغط هيدروستاتيكي مطبق في جميع الاتجاهات

معامل الانضغاطية هو ثابت بين الضغط الهيدروستاتيكي و التغير النسبي للحجم

حيث:

$$P = -B \frac{\Delta V}{V} \quad (3)$$

والإشارة (-) تشير أن الضغط P والتغير في الحجم ΔV في اتجاهين مختلفين.

إن الانضغاطية B يسمح بوصف استجابة المادة للتغير في الحجم [6]، يمكن تبسيطه وفق النظام البلوري للمركب المدروس؛ مثلا في النظام المكعبي يكتب معامل الانضغاطية بالشكل:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (4)$$

وفي مقاربة Voigt لنظام مكعبي يأخذ الشكل:

$$B_V = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (5)$$

و في مقاربة Reuss:

$$B_R = \frac{1}{3S_{11} + 6S_{12}} \quad (6)$$

أثبت Hill أن معامل الانضغاطية ينحصر بين قيمتين حديتين، القيمة العظمى لمعامل Voigt والقيمة الدنيا لمعامل Reuss:

$$B_R \leq B_H \leq B_V \quad (7)$$

و حيث مقاربة Voigt -Reuss -Hill (VRH) تساوي:

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (8)$$

9-1 معامل القص (coefficient de cisaillement):

ويعرف على أنه نسبة اجهاد القص إلى انفعال القص، ويعرف أيضا باسم معامل الصلابة ويمكن الإشارة إليه بواسطة الحرف G أو μ .

وحدة معامل القص هي الباسكال (Pa) وعادة ما تستعمل الـ (GPa).

1-تشير قيمة معامل القص الكبيرة إلى أن المادة شديدة الصلابة، أي تحتاج المادة إلى قوة كبير لإحداث التشوه.

2-تشير قيمة معامل القص الصغيرة إلى أن المادة طرية ومرنة، تُشوهُها أي قوى مهما كانت ضعيفة.

انطلاقا من مصفوفة ممتد الثوابت المرورية للبلورة في النظام المكعب، نحسب معامل القص باستعمال العلاقات التالية:

$$\mu = \frac{A - B + 3C}{5} \quad (9)$$

$$A = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \quad (10)$$

$$B = \frac{C_{12} + C_{23} + C_{31}}{3} \quad (11)$$

$$C = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \quad (12)$$

سنركز في دراستنا على البنى البلورية الشائعة بين المعادن (ثلاثة بنى): مكعب بسيط (CS)، مكعب ممرکز الوجوه (CFC)، مكعب ممرکز الجسم (CC).

البنية CS:

في مكعب بسيط لا يوجد سوى ثلاث وحدات (معاملات) مستقلة، C_{11} ، C_{12} ، C_{44} و غالبا ما يكون من الأنسب تقديم الثابت G و G' المعرفة بالشكل:

$$G = C_{44} \quad (13)$$

$$G' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (14)$$

وتسمى بـ: معاملات القص حيث G تصف تشويه معينى الوجوه للشبكة و G' تصف تشويه معينى الشكل.

1-9-1 تأثير درجة الحرارة والضغط على معامل القص:

إن استجابة المادة للقوة المطبقة تتغير مع تغير درجة الحرارة والضغط حيث يتأثر معامل القص حسب:

- 1- نموذج إجهاد التدفق البلاستيكي (MTS).
- 2- عتبة الاجهاد الميكانيكي (NP).
- 3- نموذج معامل القص (SCG).

1-9-2 قيم معامل القص لبعض المواد:

في هذا الجدول ندرج قيم معامل القص في درجة حرارة الغرفة، حيث تميل المواد اللينة على أن يكون لمعامل قصها قيما منخفضة، والمعادن الأساسية لها قيم وسيطية، أما المعادن والسبائك فلها قيم عالية فالألماس مثلا له معامل قص مرتفع جدا [7].

المادة	معامل القص (GPa)
ممحاة	0.0006
خشب	0.62
رصاص	13.1
مغنزيوم	16.5
اسمنت	21
ألuminium	25.5
زجاج	26.5
نحاس	40
حديد	52.5
ألماس	478.0

الجدول 01: قيم معاملات القص لبعض المواد

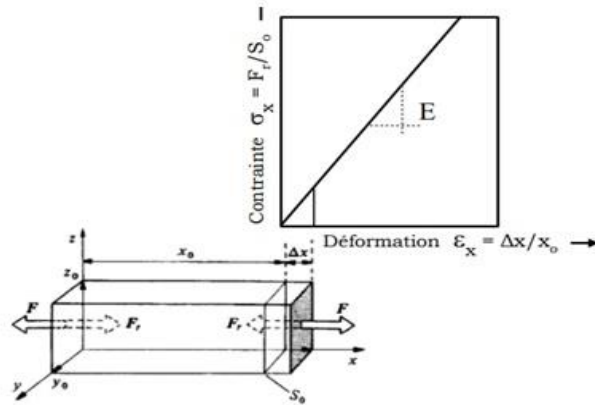
10-1 معامل يونغ:

يمكن تقييم التشوه للمادة المرنة من معامل يونغ أو معامل المرونة الطولي. يقاس الاجهاد الميكانيكي الذي يولد استطالة بنسبة 100% من الطول الأصلي للمادة (أي ضعف الطول). وهو نسبة اجهاد الشد σ المطبق على المادة إلى الانفعال (ϵ)، و هي ثابتة ما كان هذا التشوه صغيرا أو في حدود المرونة [8]. يتم إعطاء قانون المرونة من خلال القانون الذي له أبعاد الضغط، ويعبر عنه بـ Pa أو $\text{MPa}(\text{Nmm}^2)$.

$$\sigma = E \epsilon \quad (14)$$

كلما كان معامل يونغ عاليا كانت المادة صلبة أكثر (كالفولاذ، الألماس، الأريديوم) بينما الألمنيوم أو الرصاص فأقل صلابة منها، أما المواد البلاستيكية العضوية فليست بشديدة الصلابة [9].

إذا طبقنا قوة شد F على عينة اختبار موشورية كما في الشكل



الشكل(5): استطالة عينة اختبار

استطالة عينة الاختبار يتناسب مع طولها الأولي (X_0):

$$\epsilon = \frac{\Delta x}{x_0} \quad (15)$$

ظهور قوة تراجع تساوي القيمة المطلقة ومعاكسة للقوة.

$$\sigma_x = \frac{F_r}{S_0} = E \epsilon_x \quad (16)$$

معامل يونغ يميز مقاومة الجسم الصلب للتشوه أحادي المحور.

يعتمد هذا المعامل على [10]:

- طاقة الروابط بين الذرات.
- طبيعة قوى الاسترجاع المرنة.
- هيكل المادة (بلوري-غير متبلور).

الباب الثاني

نظرية الكثافة الدالية

1-2 توطئة:

ينصب معظم اهتمام فيزياء الجسم الصلب على دراسة البلورات والالكترونات في هذه البلورات، وقد بدأت دراسة فيزياء الجسم الصلب في بدايات القرن العشرين، واستقر رأي العلماء على أن البلورة عبارة عن توزع منتظم للذرات في الفراغ الثلاثي، وبعبارة أخرى فإن البلورات عبارة عن شبكات تتوضع فيها الذرات بشكل منتظم في الفراغ الثلاثي [11]

وفي هذا المستوى يخضع سلوك الجسيمات المجهرية الى قانون فيزيائي يعبر عنه بواسطة معادلة شرودينغر حيث يعبر عن حالة الجسيمات الديناميكية بالدالة الموجية $\psi(r,t)$ (سعة الحقل المادي) إذ لا نستطيع التحدث من موضع الجسيم وإنما نتحدث عن احتمال وجوده حول موضع معين، ولما يكون التابع الموجي مستقلاً عن الزمن $\psi(r)$ فإنه يحقق المعادلة (17)

$$H\Psi = E\Psi \quad (17)$$

2-2 معادلة شرودينغر:

إن معادلة شرودينغر أساسية في المستوى المجهري ولا يمكن الاستغناء عنها في الفيزياء الكمية، إذ يعبر بها عن الحالة الكمومية لنظام فيزيائي دقيق بتطور الزمن، ولما يكون التابع الموجي غير متعلق بالزمن تأخذ المعادلة الشكل (17).

حيث:

E: الطاقة الكلية للنظام.

$\Psi(r)$: التابع الموجي للنظام (وهو عبارة عن دالة موجية للأنيوية والإلكترونات وتضم جميع معلومات النظام).

H: هاملتونيان النظام يمثل جميع الطاقات الحركية والكمونية، وفي حالة النظام البلوري يحتوي الهاملتونيان على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة (الإلكترونات الخفيفة والأنيوية الثقيلة)، وفي غياب تأثيرات الوسط الخارجي نكتب الهاملتونيان بالعلاقة:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (18)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (19)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 \quad (20)$$

$$V_{e-e} = \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (21)$$

$$V_{n-n} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad (22)$$

$$V_{n-e} = \sum_{i,\alpha} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad (23)$$

حيث:

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_n : الطاقة الحركية للنوية.

V_{e-e} : طاقة التفاعل الكترون-الكترون.

V_{e-n} : طاقة التفاعل الكترون-نواة.

V_{n-n} : طاقة التفاعل نواة-نواة.

i و j : قرائن خاصة بالإلكترونات.

α و β : قرائن خاصة بالنوية.

M_n , M_e : كتل الالكترونات والنوية على التوالي.

Z_β , Z_α : الأعداد الذرية للنوية α و β على التوالي.

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الالكترونين j ; i .

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

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين الالكترون i والنواة α .

$Z_\alpha e$: شحنة النواة

مؤثر لابلاس:

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

بحل معادلة شرودينغر (17) يمكن إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام الأحادي الإلكترون، بينما يصبح الأمر معقداً في حالة النظام متعدد الإلكترونات بسبب التفاعلات الإلكترونية، لذلك لجأ العلماء إلى بعض المقاربات لغرض التبسيط.

ولأسف فإن هذه المعادلة تملك حلاً مضبوطاً في حالة الإلكترون الوحيد (في ذرة الهيدروجين) أما في حالة المغايرة (تعدد الإلكترونات) فمن الصعوبة بمكان إيجاد الحل، لذلك يلجأ الفيزيائيون للطرق التقريبية (المقاربات) وهو ما تحققه الفيزياء الكمية، للاقترب من القيم التي تعبر عن نظام فيزيائي حقيقي [12].

في هذا الباب نقدم بعض التقريبات المعتمدة على معادلة شرودينغر (N - جسيم)، سنقوم بعرض نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ و كوهن (Kohn - Hohenberg) كجانب نظري من العمل. ونقدم أيضاً شرحاً خاصاً لمعادلة كوهن وشام المستعملة في العمل وكذا أهمية ترميز التبادل والارتباط مع مختلف الداليات مثل تقريب التدرج المعمم GGA، وتقريب كثافة الموضع LDA.

2-3 التقريبات التي تم إجراؤها على معادلة شرودينغر:

لإيجاد حلول تقريبية لمعادلة شرودينغر تم اعتماد مجموعة من التقريبات:

2-3-1 التقريب الأول (تقريب أوبنهايمر-بورن):

وهي افتراض أن النواة ساكنة بالنسبة للإلكترون (افتراض أوبنهايمر Born Oppenheimer)، وذلك نظراً لسرعات الإلكترونات الكبيرة جداً مقارنة بسرعات الأنوية ما ينتج عنه قابلية إهمال الطاقة الحركية للأنوية مقارنة مع تلك للإلكترونات (بسبب ثقلها مقارنة بكتلة الإلكترون [1836 مرة من كتلة الإلكترون]) أي:

$$T_n \approx 0 \text{ و } V_{n-n} = \text{cte} \text{ ثابتة} \quad [13]$$

فيصبح الهاميلتونيان يعطى بالعلاقة التالية:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (24)$$

والذي يسمى بهاميلتونيان الإلكترونات، وعبارته:

$$H_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - R_\alpha|} \quad (25)$$

وتأخذ معادلة شرودينغر للإلكترونات الشكل:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (26)$$

وهذه المعادلة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة، لذلك نلجأ لمقاربة ثانية تعرف بتقريب الحقل المتوسط.

2-3-2 التقريب الثاني (تقريب هارترى):

ويعرف بتقريب الحقل المتوسط (افتراض هارترى) حيث يفترض أن كل الإلكترونات تتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط خلقته الإلكترونات والأنوية الأخرى. وعليه تؤول مشكلة جسيمات متعددة إلى مشكلة الكترون واحد [14, 15]. وهذا ما يجعل من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجة الإلكترونية [16] بحيث:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (27)$$

حيث N_e هو العدد الكلي للإلكترونات.

وعليه فإن طاقة النظام تؤول إلى مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (28)$$

وتكتب معادلة شرودينغر ذات الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارترى على النحو التالي:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (29)$$

حيث:

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{K e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (30)$$

$V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارترى.

$$U_i(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (31)$$

$U_i(r_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية.

2-3-3 التقريب الثالث (تقريب هارترى- فوك):

ويعتمد على افتراض هارترى في البند السابق حيث أن أي إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات، فينحصر المشكل في إلكترون وحيد، ومنه يكتب هاملتونيان الجملة [17-18].

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (32)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-h^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (33)$$

ويمثل H_i هاملتونيان الإلكترون i .

ومنه تأخذ المعادلة (26) الشكل:

$$\left[\frac{-h^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (34)$$

حيث: $\psi_i(r)$ هي دالة الموجة للإلكترون i الحر.

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - R_k^0|} \quad (35)$$

يمثل المقدار U_i الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية، و R_k^0 يمثل موضع الأنوية.

والمقدار

$$V_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = - \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (36)$$

هو كمون هارترى.

والمقدار (37) هو الكمون الفعال لهارترى

$$V_{eff}(r) = V_H(r_i) + V_{ext}(r_i) \quad (37)$$

وهكذا تأخذ معادلة شرودينغر الشكل التالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (38)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجاء الحالة لكل الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (39)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (40)$$

بين فوك سنة 1930 أن الدالة الموجية لهارترتي لو تنقيد بمبدأ الاستبعاد لباولي (لا يمكن لإلكترونين أن يكونا في نفس الحالة إلا إذا كان لهما سبينان متعاكسان)، فأدخل على نموذج هارترتي مبدأ السبين على نظام الإلكترونات حيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع r_1, \dots, r_N . [19]

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على $N!$ حدا لنفس النوع

و دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى محدد سلاتر (determinant de slater) :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1 & \dots & \psi_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n & \dots & \psi_n \end{bmatrix} \quad (41)$$

والمعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو معامل التقنين. ومن بين الصعوبات في حساب بنية عصابات الطاقة، هو تحديد الكمون داخل البلورة.

وتصبح معادلة شرودينغر بعد التصحيح:

$$\frac{-\nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{dr}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (42)$$

والحد الفارق بين مقارنة هارترتي ومقاربة هارترتي فوك هو كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_X = -\sum_j \int \frac{dr}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') \quad (43)$$

4-2 نظرية الكثافة الدالية (DFT Density Functional theory):

وينص مبدؤها الأساسي على أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة كثافته:

$$E = E(\rho) \quad (44)$$

إن نظرية DFT تعيد صياغة المسألة الكمومية وتحولها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيم، وذلك عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بالكثافة الدالية الإلكترونية التي يمكن قياسها تجريبيا بثلاث متغيرات، وجعلها كقاعدة حساب قصد التقليل من المتغيرات التي تعقد الحسابات [20].

إن الهدف الرئيسي من نظرية الكثافة الدالية هو التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم. ظهرت الفكرة الأساسية على يد العالمان (توماس- فارمي) سنة 1927، حيث تعتمد طريقتهما على نموذج احصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة بسبب إهمال الارتباط بين الإلكترونات [21].

في سنة 1964 قام كل من العالمان Kohn و Hohenberg بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به، وأوجد تطبيقا لها [22].

5-2 نظرية توماس – فارمي:

في عام 1927 صاغ توماس – فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [23-24]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوان حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان. إذن تكتب الطاقة الكلية على شكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (45)$$

تعطى كثافة الغاز المتجانس بالعلاقة:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (46)$$

حيث E_F طاقة فارمي.

والطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_F \quad (47)$$

من المعادلتين (44) و (45) نحصل على المعادلتين التاليتين:

$$E_F = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{2m_e} \left(3\pi^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (48)$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (49)$$

و الطاقة الحركية ل- توماس- فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (50)$$

إن نظرية توماس-فارمي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات، لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات. إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في مقاربة توماس-فارمي، تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr \quad (51)$$

$$+ \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

أولاً: فعل التبادل المقترح من طرف ديراك.

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (52)$$

ثانياً: فعل الارتباط المقترح من طرف فيغندر.

$$E_C[\rho] = -\frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (53)$$

6-2 نظرية هوهنبارغ وكوهن:

أخذ هوهنبارغ وكوهن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) كوظيفية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي

$$E = E(\rho) \quad (54)$$

حيث برهنا أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى، هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية، هي وظيفية لكثافة الإلكترونات أي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (55)$$

حيث يعبر عن وظيفية الطاقة بالعلاقة:

$$E(\rho_0) = M \quad (56)$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (57)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (58)$$

U تمثل كمون التفاعل و T تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات.

باستخدام مقاربة هارترى نجد:

$$\begin{aligned} F_{H.K}(\rho) &= \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \\ &= F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \end{aligned} \quad (59)$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى، كما أثبت هوهنبارغ وكوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

7-2 معادلات كوهن - شام *Equations of Kohn-Sham*

في سنة 1965 صاغ كوهن شام كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية؛ بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بالعلاقة:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (60)$$

وظيفية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.F}(\rho)$ طاقة هارثري- فوك تعطى بـ:

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (61)$$

حيث:

V_x : كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_x = V - V_H$

V_H : كمون هارثري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V : كمون التفاعل إلكترون- إلكترون.

V_c : كمون ارتباط الإلكترونات، ويعرف بـ $V_c = T - T_c$.

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

إذن الوظيفة $E_{H.F}$ هي:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \quad (62)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل- ارتباط.

أي وظيفة الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (63)$$

$$E_e = T + V \quad (64)$$

وتكتب معادلة كوهن- شام كما يلي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (65)$$

8-2 حلول معادلة كوهن-شام :

تعتمد حل حسابات عصابات الطاقة على نظرية الكثافة الوظيفية DFT، وهذا بحسب استخدام الكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شام، وبالتالي تعطى دالة الموجة الأساسية بالعلاقة [25]:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (66)$$

حيث:

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة.

Φ_j : دالة الموجة.

إن حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول، بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، وتطبق على نقاط عالية التناظر من منطقة برييلوان الأولى لتسهيل الحساب، وبحكم وجود التنافر بين الإلكترونات، تستخدم حلقة تكرارية، ولأجل التقريب المطلوب، أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

حيث:

ρ_{in} : الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون (الكثافة الشحنة).

حلول معادلة كوهن-شام تعطى بالعلاقة:

$$(H - \varepsilon_i) C_i = 0 \quad (67)$$

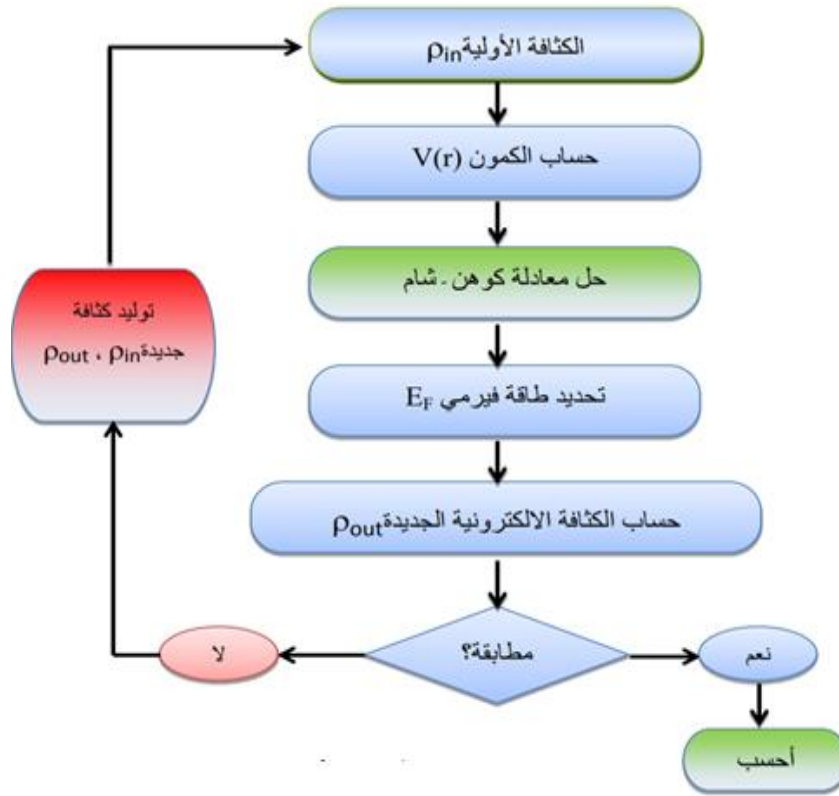
H: هاملتونيان كوهن-شام [26].

الكثافة الكلية التي يتحصل عليها من جمع كل المدارات المشغولة، هي التي تستخدم في الحساب. وفي حالة عدم الحصول على التقريب المطلوب، نقوم بالمزج بين الكثافتين بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (68)$$

حيث: ρ_{out} هي كثافة الشحنة الجديدة مؤلفة بالأشعة الذاتية الخاصة لمعادلة الحل.

i : درجة التكرار و α وسيط (paramètre) الخليط، ونواصل الحلقة التكرارية (الخوارزمية) على هذا النحو، حتى نحصل على التقارب المطلوب [27].



الشكل (6): خوارزمية حل معادلة (كوهن-شام).

9-2 كمون التبادل والارتباط:

الدالة تطبق في المجال القريب من تقريب كوهن - شام، ولكن تبقى صعبة التطبيق لأن كمون تبادلي-ارتباطي $E_{xc}(\rho)$ غير معلوم القيمة أو العبارة، حيث إذا كانت قيمة الكمون تبادلي-ارتباطي محدد، فإن الكثافة E_{xc} تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني أن قيمة كمون تبادلي-ارتباطي في الحالة العامة غير محدد مما يجبرنا على الانتقال إلى مقارنة أخرى [28].

10-2 تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation) LDA:

تكون مقارنة كثافة الموضع (LDA) في نظام متجانس (غاز الإلكترونات منتظم حيث ρ ثابت)، وكمون التبادلي-الارتباطي متعلق فقط بالكثافة الإلكترونية في نقطة r بإهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام غير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد)، يعبر عن كمون التبادلي-الارتباطي لجزء xc بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (69)$$

تقريب LDA يعتبر ε_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة لجزأين بحيث:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (70)$$

مع ε_c طاقة الارتباط و ε_x طاقة التبادل، وهذا لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم، ونعلم أنه في الأنظمة الحقيقية، الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة)، لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم (GGA).

11-2 تقريب التدرج المعمم (GGA Generalized Gradient Approximation):

إن تقريب التدرج المعمم (GGA)، جاء لتصحيح تقريب كثافة الموضع (LDA) المستخدم حاليا و التي تعتمد على نموذج غاز الإلكترونات المتجانس (الكثافة المنتظمة) حيث يكون في النظام الحقيقي غير متجانس (الكثافة غير منتظمة)، لذلك أخذت بعين الاعتبار كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ و التدرج $|\nabla\rho(r)|$.

وتأخذ طاقة التبادل والترابط الشكل التالي [29]:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (71)$$

الباب الثالث

النتائج والمناقشة

1-3 توطئة:

إن الغاية من هذا المبحث في هذا الباب هو معرفة المزيد من التفاصيل حول الخواص البنيوية، الإلكترونية والطاقوية للمركبات ذات الصيغة (PbNX₃ (X : Ca / Sn / Lu) عن طريق تحليل و مناقشة النتائج المتحصل عليها بعد الحسابات المجرأة بتطبيق نظرية الكثافة الوظيفية DFT المدمجة في (CASTEP).

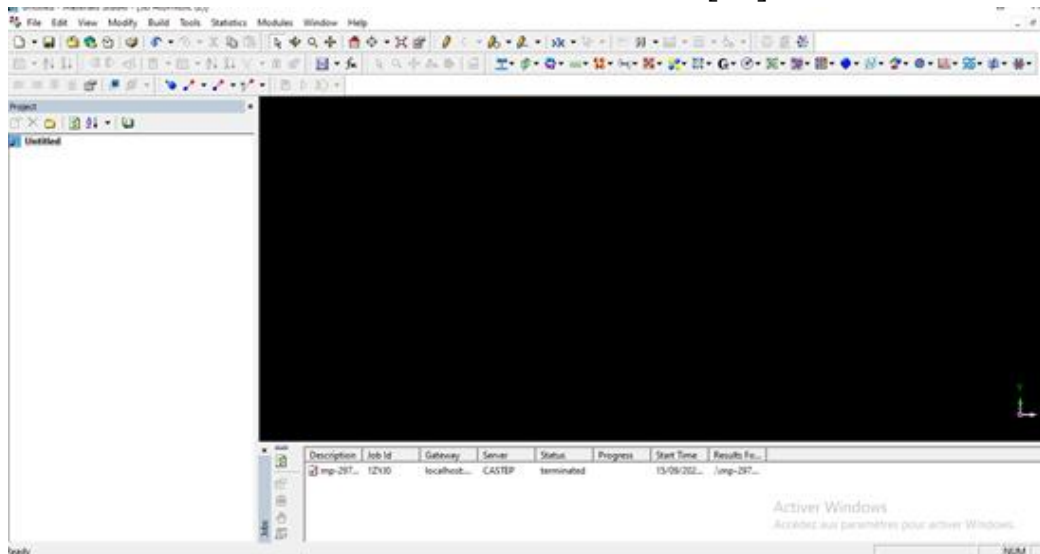
2-3 مركبات معكوس البيروفسكيت Anti-perovskite:

إن الصيغة العامة لبنية معكوس البيروفسكيت هي MX_3 و هو تركيب بلوري ينتمي إلى المجموعة (Pm3 n221) حيث M و A هما كاتيونات من أصناف أقطار مختلفة جدا (ذرات A أكبر من ذرات M) و X إما أن يكون ذرات بور B و إما ذرات آزوت N و إما ذرات كربون C. و الهيكل المثالي هو مكعب بسيط، حيث تحيط الكاتيونات A بـ 12 أنيون بتتنسيق مكعب ثماني السطوح، بينما الكاتيونات M محاطة بـ 6 أنيونات بتتنسيق ثماني السطوح.

3-3 برنامج الحسابات CASTEP:

CASTEP هي الحروف الأولى من كل كلمة في العبارة (Cambridge Serial Total Energy Package) حيث تم تطوير هذا البرنامج في جامعة كامبريدج ببريطانيا [17]. وهو برنامج يعتمد على ميكانيك الكم و يوظف نظرية الكثافة الوظيفية DFT لإجراء محاكاة لحساب خصائص الجوامد، السطوح و السطوح البينية لعدد كبير من المواد، فيسمح بإجراء حسابات (Ab initio) لإيجاد الخصائص الفيزيائية للمركبات البلورية، ثابت الشبكة، الهندسة الجزيئية، الخصائص البنيوية، البنية الإلكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالة وكثافة الشحنة) والخصائص الضوئية بالإضافة إلى الخصائص المرئية. إن برنامج CASTEP يستخدم الأمواج المستوية في حساب الطاقة الكلية للنظام. تمتد دوال الموجة الإلكترونية عبر مجموعة من قواعد الأمواج المستوية، ويمكن إدراج تأثيرات التبادل والارتباط سواء عن طريق تقريب كثافة الموضع (LDA) أو تقريب التدرج المعمم (GGA) مع تدقيقاته. إن استعمال مجموع قواعد الأمواج المستوية يحسن بشكل كبير هندسة الجزيئات، الجوامد، السطوح و السطوح البينية [30].

برنامج CASTEP يعمل على نظام وينداوز ولينوكس، الواجهة الرسومية تتوافق مع معايير ميكروسوفت وينداوز، ما يسمح للمستعمل بالتفاعل مع النماذج الرسومية ثلاثية الأبعاد، وترتيب الحسابات وتحليل النتائج من خلال نافذة حوار بسيطة و مألوفة [31].



الشكل (7): مظهر سطح المكتب لبرنامج CASTEP

4-3 طريقة الأمواج المستوية (plane Waves):

تنص مبرهنة (نظرية) بلوخ Bloch على أن حلول معادلة شرودينغر ذات الطاقة الكامنة الدورية، هي بشكل جداء الموجة المستوية $\exp(ikr)$ في التابع الدوري $U_k(r)$ ، الذي له دور الطاقة الكامنة (أي دور الشبكة) ذاته، أي لها الشكل [32]:

$$\Psi_k(r) = U_k(r)e^{i(k.r)} \quad (56)$$

حيث k هو عدد الشعاع الموجي المرتبط باندفاع الجسيم بالعلاقة :

$$P = \hbar k \quad (57)$$

5-3 إختيار طريقة الحساب:

في عملنا هذا درسنا المركبات الثلاثة التالية $PbNSn_3 - PbNLu_3 - PbNCa_3$ بطريقة حساب المبادئ الأساسية *Ab initio* لحساب الطاقة الكلية باستعمال مقارنة الأمواج المستوية المدرجة في برنامج CASTEP. كما قمنا بمعالجة

التفاعلات إلكترون-أيون باعتبار الحالات الإلكترونية التالية كحالات تكافؤ:

Ca : $2s^23p^64s^2$	Pb : $5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$
Sn : $4d^{10}5s^25p^2$	
Lu : $5s^25p^64f^{14}6s^25d^1$	N : $2s^22p^3$

تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لوصف كمون التبادل والارتباط للوصول إلى نتائج متقاربة ودقيقة، لتحديد عناصر البنية البلورية كطاقة القطع $E_{cut-off}$ ، قيم الشبكة K-point، ثابت الشبكة a ، طاقة الاستقرار، معامل الانضغاطية، ومشتق معامل الانضغاطية لهذه المركبات. وقد كانت المعطيات الأولية للحساب كالتالي:

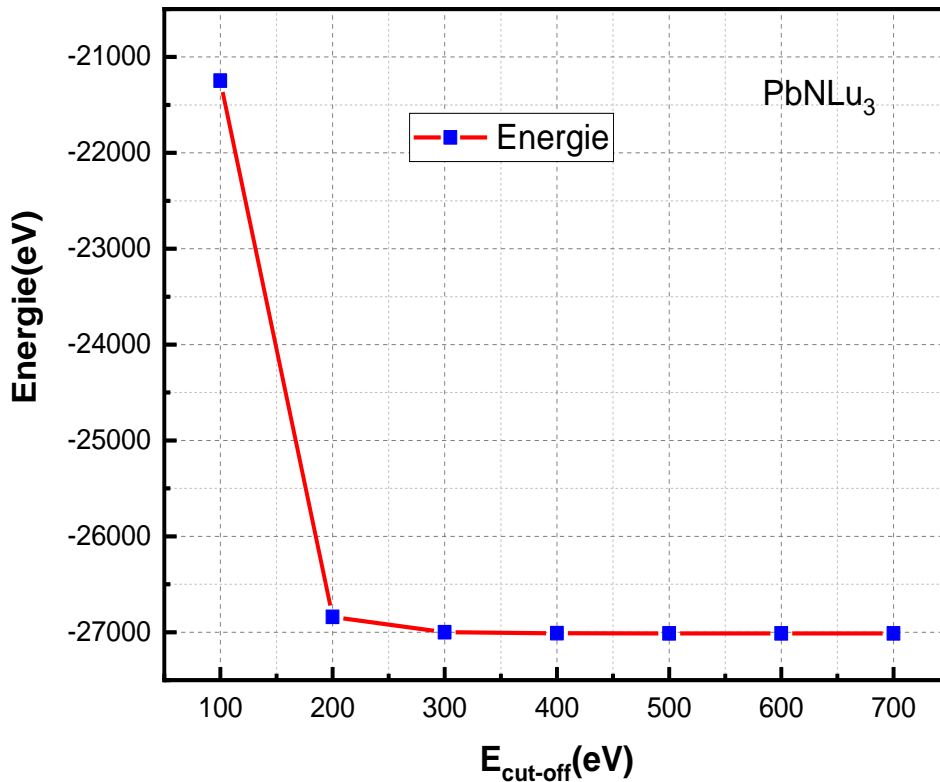
معدل الانتقال الأعظمي في حدود $5 \cdot 10^6 \text{ \AA}$ ، معدل الضغط حوالي 0.02 GB و الفرق في الطاقة الكلية نحو $(\text{ev /atom}) \cdot 5 \cdot 10^6$ والقوة والعظمى قدرت بـ $0.01 (\text{eV/\AA})$.

6-3 حدود التقارب:

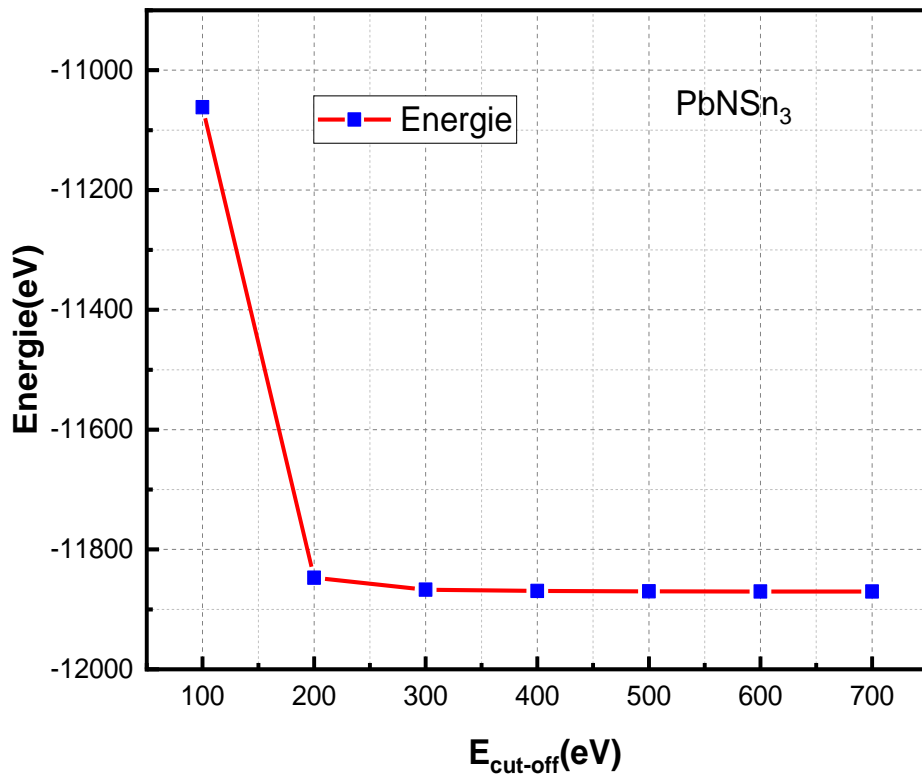
يجب أولاً أن نقوم بإجراء اختبارات التقارب لبعض المعطيات، مثل طاقة القطع $E_{cut-off}$ وعدد النقاط في منطقة بريليون الأولى N_{kpt} . و تكمن أهمية هذه الاختبارات في توفيرها المعتبر لوقت الحساب.

1-6-3 دراسة التقارب لدالة الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع:

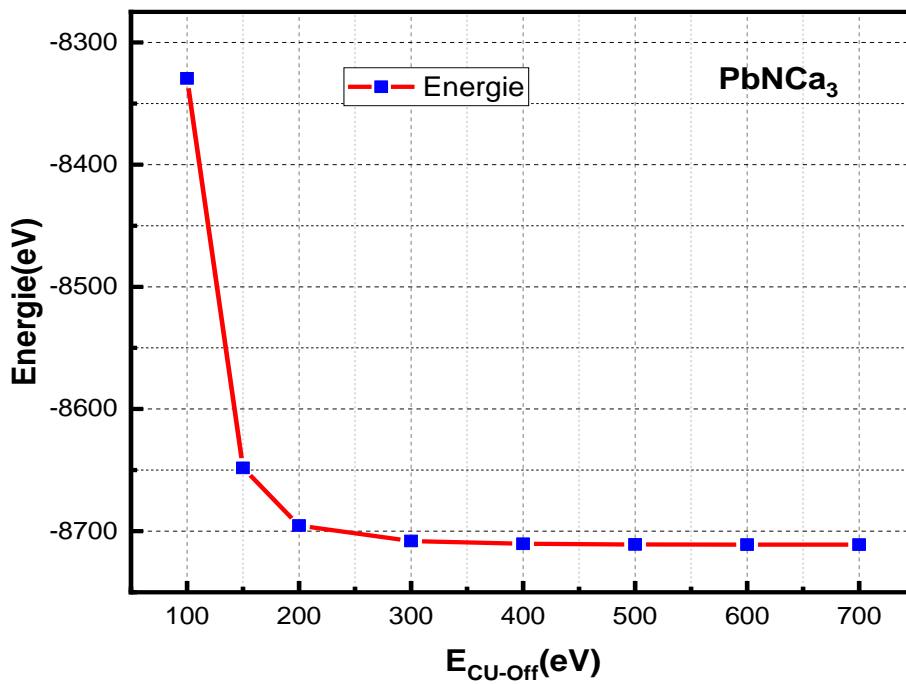
تستعمل طاقة القطع لتصحيح عدد الأمواج المستوية في قاعدة البيانات، وذلك بدلاً من الاختيار المباشر للعدد. ففي العادة نختبر طاقة القطع عن طريق دراسة التقارب لدالة الطاقة بدلالة تغير قيمة طاقة القطع $E_{cut-off}$ إن الزيادة في هذه الأخيرة، ستزيد بالضرورة في عدد الأمواج المستوية، والذي بدوره سيعطي وصفاً أكثر دقة لدالة الموجة [33]، طبعاً ذلك بتثبيت قيمة K -point على قيم عشوائية، لقد لوحظ أن طاقة القطع $E_{cut-off}$ تستقر كلياً في حدود القيمة 500 eV للمركبات قيد الدراسة؛ $PbNSn_3 - PbNLu_3 - PbNCA_3$ و حصلنا على المنحنيات الثلاثة التالية:



الشكل (8): منحنى طاقة القطع بدلالة الطاقة الكلية للمركب $PbNLu_3$



الشكل (9): منحنى طاقة القطع بدلالة الطاقة الكلية للمركب PbNSn₃



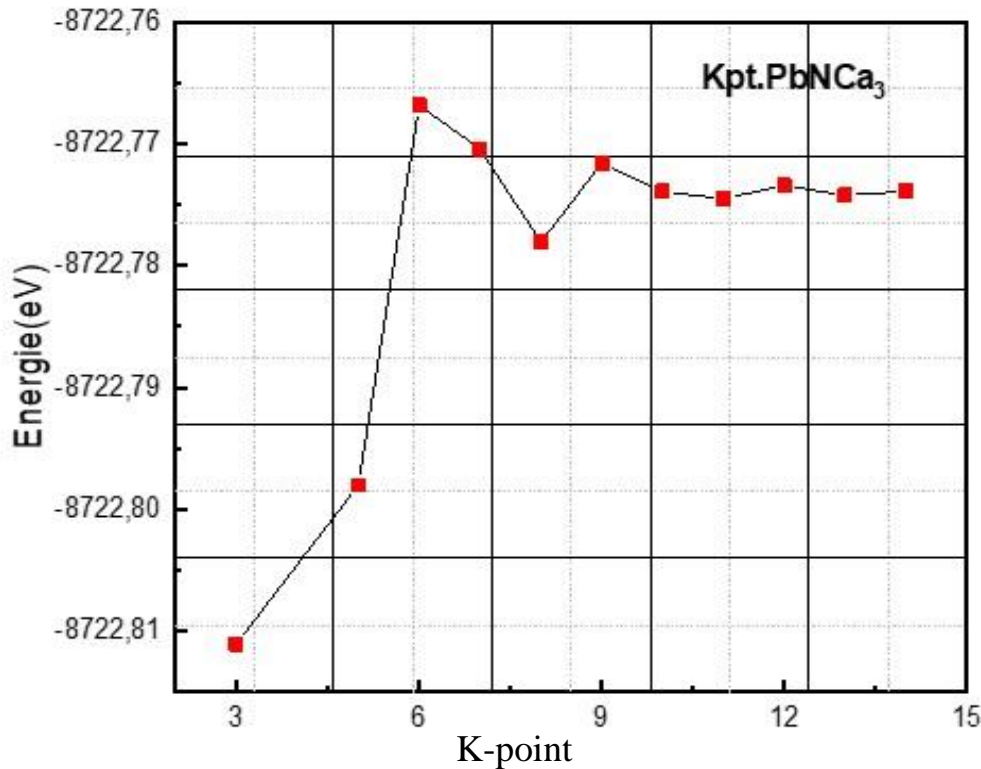
الشكل (10): منحنى طاقة القطع بدلالة الطاقة الكلية للمركب PbNCa₃

2-7-3 دراسة التقارب لدالة الطاقة الكلية بدلالة $Nkpt$:

إن الطاقة الكلية للنظام لا تساوي بالضرورة مجموع طاقات الجسيمات الفعلية، وإنما نتحصل عليها بدءاً من التكامل على منطقة بريلوان الأولى (ZB). نظرياً، من الضروري حساب القيم الخاصة للهاملتونيان لسلسلة لا متناهية من نقاط $Nkpt$ ، حتى التوصل إلى الطاقة الكلية للنظام، وطبيعة التناظر في المركبات تسهل هذه العملية. إن الطريقة التي اقترحها كل من Monkhorst و Pack [34]، بتقريب التكامل إلى مجموع حدود محسوبة على شبكة $Nkpt$ ، بحيث يمكن تجميع المعلومات على كل منطقة بريلوان في نقطة وحيدة [35].

في مرحلة ثانية، ومن أجل اختيار عدد نقاط $Nkpt$ للوصول إلى دقة حساب معتبرة، ندرس تغير الطاقة الكلية بدلالة قيم الشبكة $Nkpt$ ، وذلك بتثبيت قيمة الطاقة المحسوبة سابقاً عند القيمة $500eV$.

وبالتالي حصلنا على البيانات التالية:



الشكل (11): تقارب قيم K-point بدلالة الطاقة الكلية لـ $PbNCa_3$

نغير في قيم الـ K.point للمركبات الثلاثة و نسجل قيم الطاقة الكلية الموافقة و ندون النتائج في الجدول أسفله:

PbNCa ₃		PbNLu ₃		PbNSn ₃	
K.point	Energi(eV)	K.point	Energi(eV)	K.point	Energi(eV)
14×14×14	-8722,77388	14×14×14	-27012,03227	14×14×14	-11885,04807
13×13×13	-8722,77423	13×13×13	-27012,03382	13×13×13	-11885,05226
12×12×12	-8722,77342	12×12×12	-27012,0368	12×12×12	-11885,05626
11×11×11	-8722,77745	11×11×11	-27012,03282	11×11×11	-11885,04255
10×10×10	-8722,77392	10×10×10	-27012,03218	10×10×10	-11885,05823
9×9×9	-8722,77158	9×9×9	-27012,03178	9×9×9	-11885,02816
8×8×8	-8722,77807	8×8×8	-27012,03485	8×8×8	-11885,04724
7×7×7	-8722,77042	7×7×7	-27012,00211	7×7×7	-11885,04916
6×6×6	-8722,76685	6×6×6	-27012,03227	6×6×6	-11884,94986
5×5×5	-8722,79802	5×5×5	-27011,96462	5×5×5	-11884,96767
4×4×4	-8722,77368	4×4×4	-27011,97445	4×4×4	-11884,77213

الجدول (2): قيم الـ K.point و قيم الطاقة الكلية الموافقة لها

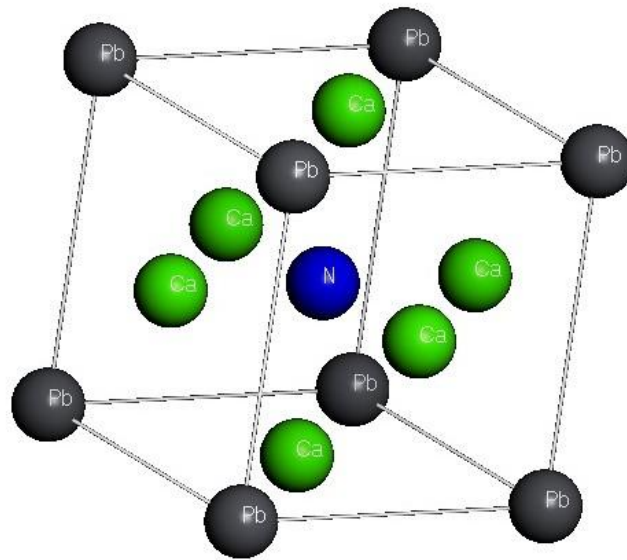
حسب النتائج في الجدول أعلاه نلاحظ حدود التقارب على قيم 10×10×10 للمركبات الثلاثة.

7-3 الخصائص البنيوية:

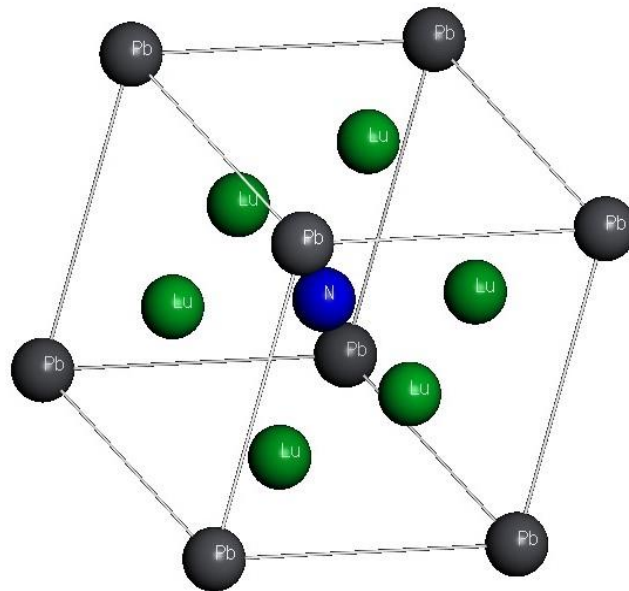
تتبلور المركبات الثلاثة التالية PbNSn₃ – PbNLu₃ – PbNCa₃ في فضاء المجموعة 221 أو (pm³)، تتميز هذه البنية بثوابت الشبكة a = b = c و الزوايا α = β = γ = 90° و مواقع الذرات في البلورة كما يلي:

Ca : (1/2 , 1/2 , 0)	Pb : (0 , 0 , 0)
Sn : (1/2 , 1/2 , 0)	N : (1/2 , 1/2 , 1/2)
Lu : (1/2 , 1/2 , 0)	

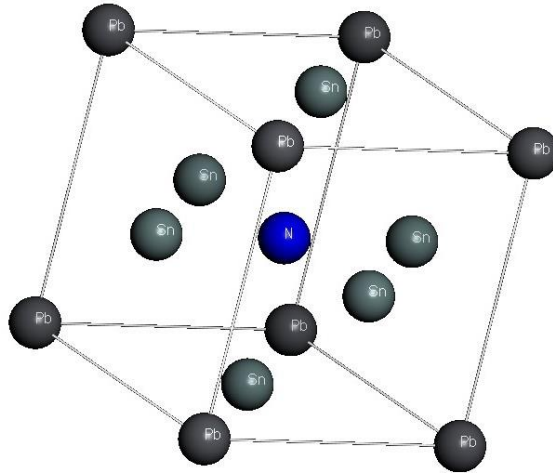
والأشكال الثلاثة الموائية تمثل التركيبات البلورية لكل واحد منها:



الشكل (12): بنية المركب $PbNCa_3$



الشكل (13): بنية المركب $PbNLu_3$

الشكل (14): بنية المركب $PbNSn_3$

إن تحديد الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، فالنتائج المتحصل عليها تساعد في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى، كحساب حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E ، وحساب معامل الانضغاطية B ومشتقته الأولى B' ، وحساب ثابت الشبكة للمركبات $PbNSn_3 - PbNLu_3 - PbNCa_3$ بتقريب GGA [24]، و ذلك باستخدام معادلة الحالة لـ بيرش مورناغان Birch Murnaghan التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (58)$$

حيث:

$E(V)$: الطاقة الكلية.

E_0 : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم V_0 .

B' : قيمة مشتق معامل الصلابة فيما يتعلق بالضغط عند التوازن.

إن معامل الضغط الذي يقيس صلابة البلورة يعطى عند التوازن (عند الصفر المطلق) بالعلاقة:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (59)$$

للحصول على طاقة الاستقرار للمركبات الثلاثة $PbNSn_3 - PbNLu_3 - PbNCa_3$ ، نقوم بتغيير قيم الضغط للمركبات الثلاثة وذلك باستعمال برنامج CASTEP، فنحصل على قيم كل من الحجم والطاقة، وندون النتائج في الجدول التالي:

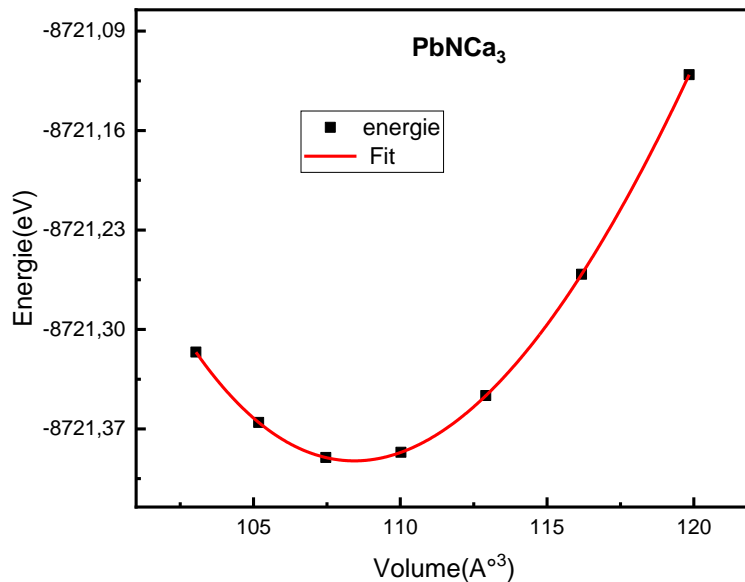
P(Gpa)	PbNCa ₃		PbNLu ₃		PbNSn ₃	
	V (Å)	E (eV)	V (Å)	E (eV)	V (Å)	E (eV)
-6	119,84	- 8721,12	113,46	-27022,11	138,72	-11884,60
-4	116,17	-8721 ,26	109,26	-27022,23	130,36	11884,87
-2	112,91	-8721,34	106,95	-27022,29	124,40	-11884,99
0	110,02	-8721,38	104,43	-27022,30	119,84	-11885,02
2	107,46	-8721,39	10220	-27022,29	116,11	-11885,00
4	103,17	-8721,36	100,21	-27022,26	112,88	-11884,95
6	103,03	-8721,31	98,45	-27022,21	110,07	-11884,86

الجدول (3): تغيرات الطاقة للمركبات PbNSn₃ – PbNLu₃ – PbNCa₃ بدلالة الحجم

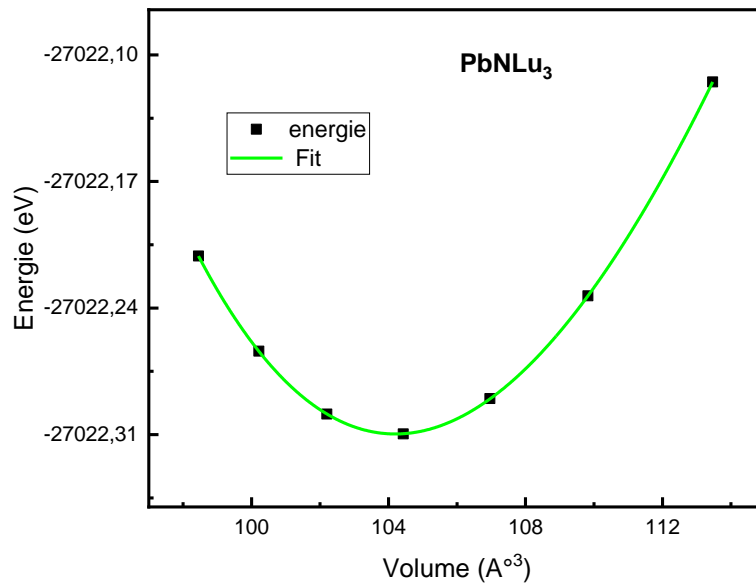
ندرج الجدول أعلاه في برنامج Origin (لرسم البيانات وتحليلها رياضياً) ثم نرسم المنحنيات الثلاثة، و من ثم ندخل معادلة طاقة التماسك (Energie de stabilité) الترجيحية (equation de Mornaghan) حيث نضع

- الطاقة الدنيا E_{\min} (Energie minimale) E
- الحجم V (Volume) V
- معامل الانضغاطية B (module de compressibilité) B
- مشتقة معامل الانضغاطية B' (dérivé de module de compressibilité) B'

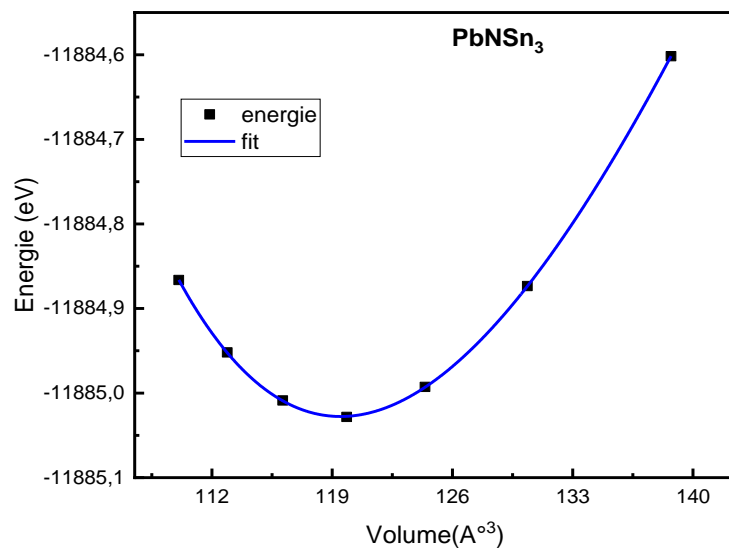
فنحصل على المنحنيات المبينة أسفله وفق طاقة الاستقرار لكل مركب:



الشكل (15): منحنى طاقة الاستقرار لـ PbNCa₃



الشكل(16): منحنى طاقة الاستقرار لـPbNLu₃



الشكل(17): منحنى طاقة الاستقرار لـPbNSn₃

و يتم ذلك بتطبيق معادلة الترجيح (fit) مستخدمين برنامج Origin:

ندون النتائج المتحصل عليها فيما يتعلق بثابت الشبكة، الحجم، معامل الانضغاطية، ومشتقة معامل الانضغاطية في الجدول التالي:

المركب	ثابت الشبكة A(Å)	الحجم V(Å ³)	معامل انضغاطية B(GPa)	ومشتق معامل الانضغاطية B'(GPa)
PbNCa ₃	4.76	108.43	84.53	3.53
PbNLu ₃	4.70	104.19	89.18	4.79
PbNSn ₃	4.92	119.48	59.27	4.96

الجدول(4): يمثل قيم ثابت الشبكة والحجم ومعامل الانضغاطية ومشتقتها للمركبات الثلاثة.

إن لصلابة المادة ارتباط وثيق بمعامل الانضغاطية، ومنه المركبات الثلاثة ليس لها نفس الصلابة؛ فمعامل الانضغاطية للمركب (PbNLu₃) < B (PbNCa₃) < B (PbNSn₃) ، واستنادا لما سبق، نقول أن المركب **PbNCa₃** أشد صلابة من المركب PbNSn₃ و أقل صلابة من المركب PbNLu₃.

و من جهة أخرى، إن المنحنيات أعلاه الأشكال (16-17-18)، تمثل تغيرات الطاقة لكل من المركبات PbNCa₃ - PbNLu₃ - PbNSn₃ بدلالة الحجم؛ فالمنحنيات الثلاثة تتناقص إلى قيمة دنيا E_{min} - توافق حجما معينا- تمثل طاقة الاستقرار Energie de stabilité لكل مركب.

نستنتج من الجدول(3) أن للمركب PbNSn₃ طاقة استقرار قدرها 11885.02eV - أكبر من طاقة استقرار المركب PbNLu₃ التي تعادل 27022.30eV - والتي بدورها أكبر من تلك للمركب PbNCa₃ التي تعادل 8721.39eV .

نخلص من ذلك أن المركب **PbNCa₃** أقل استقرارا من المركبين PbNLu₃ و PbNSn₃.

8-3 الاستقرار الميكانيكي للبلورة:

إن المواد الصلبة في النظام المكعب تتميز بثلاثة ثوابت مرنة مستقلة (C₁₁، C₁₂، C₄₄)، و يتحقق الاستقرار الميكانيكي لما تتحقق المعادلات:

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad , \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad , \quad C_{44} > 0 \quad (60)$$

نستنتج قيم الثوابت المرنة المستقلة بواسطة برنامج CASTEP وندونها في الجدول التالي

	PbNCa ₃	PbNLu ₃	PbNSn ₃
C ₁₁ (Gpa)	544.84	1012.18	815.68
C ₄₄ (Gpa)	64.12	171.55	73.21
C ₁₂ (Gpa)	325.52	348.41	621.34
E (Gpa)	301.33	833.74	278.36
G (Gpa)	82.33	235.68	82.79

الجدول(5): قيم الثوابت المرنة المستقلة للمركبات الثلاثة

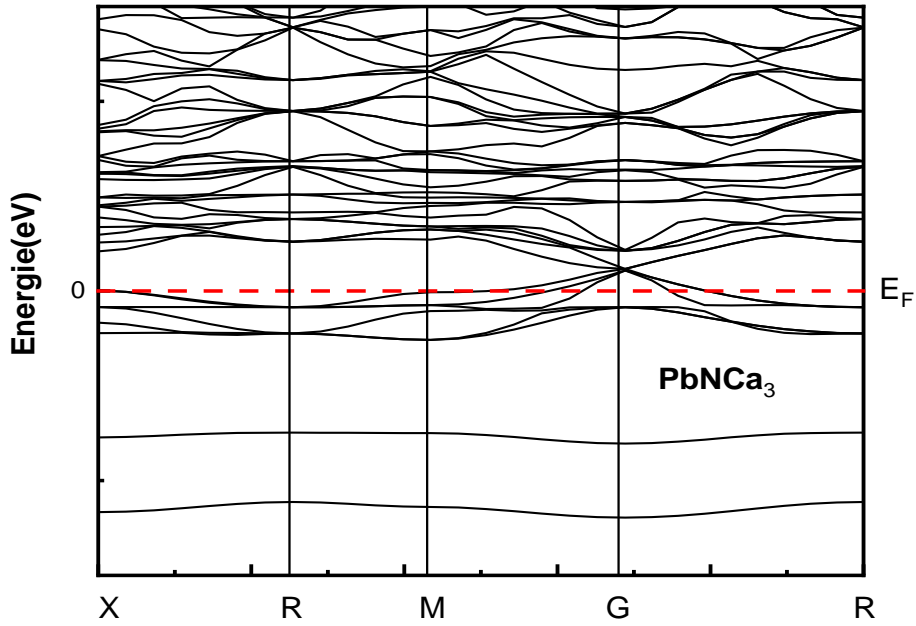
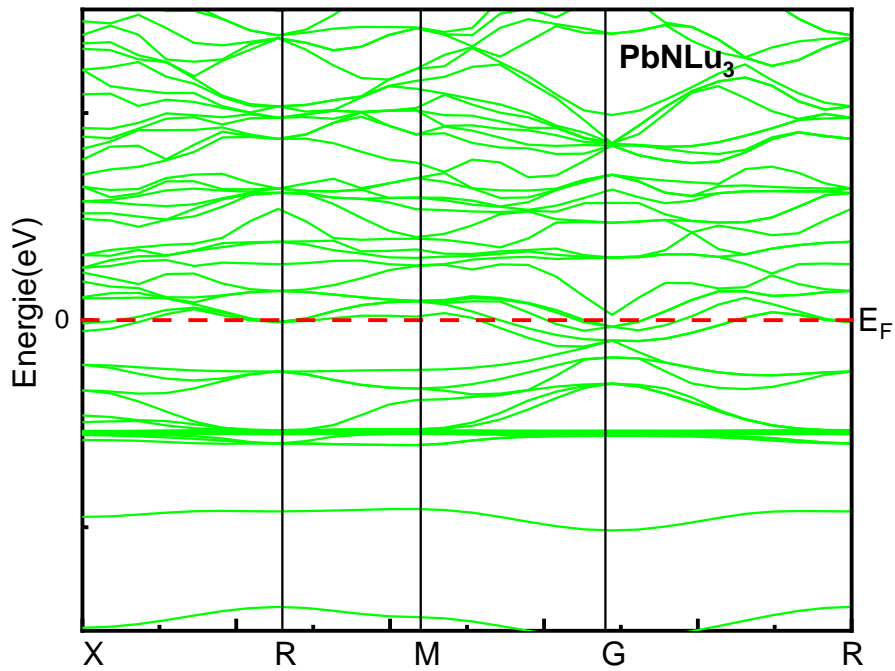
من الملاحظ أن المركبات الثلاثة تحقق المترجمات (60) ما يعني أنها مستقرة ميكانيكيا و المركب PbNLu₃ قوي جدا لأن C₁₁ > 1000 (Gpa) .

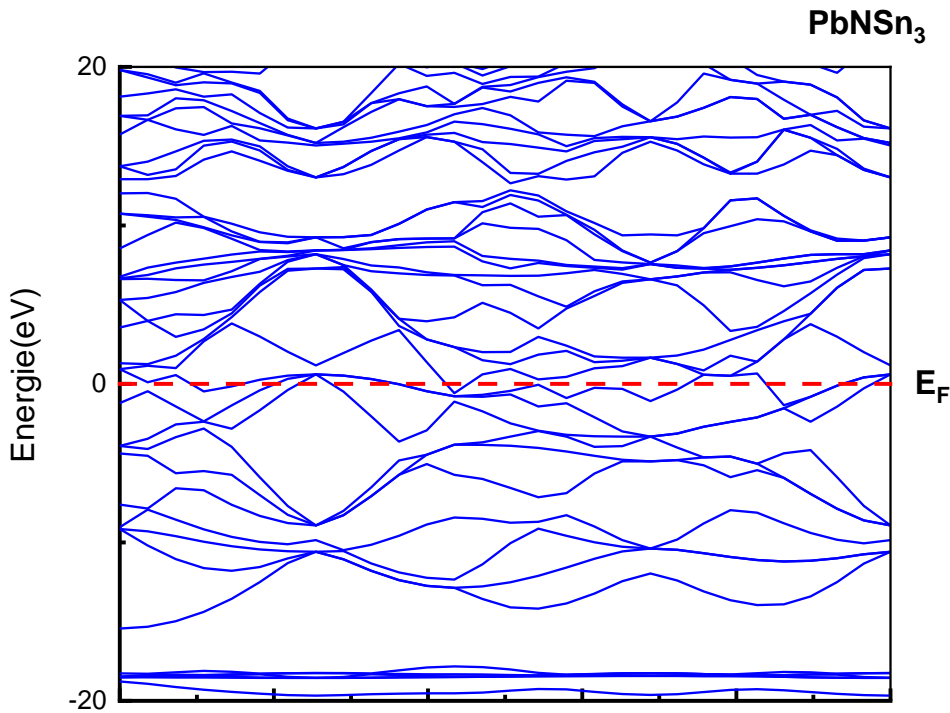
9-3 الخواص الالكترونية:

إن الدراسة للخصائص الالكترونية للمركبات تمكن من تصنيف المركب من حيث ناقلية للكهرباء (ناقل - عازل - نصف ناقل)، وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك لفهم خصائصه الفيزيائية.

1-9-3 بنية عصابة الطاقة الالكترونية:

تعرف عصابة الطاقة أنها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة K في الشبكة المعكوسة، وللتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة بريلوان الأولى، ويعرف الحزام المانع الطاقي E_g على أنه الفرق بين أعلى قيمة لطاقة عصابة التكافؤ E_v وأدنى قيمة لطاقة عصابة النقل E_c في نقاط محددة.

الشكل (18): بنية عصابات الطاقة للمركب $PbNCa_3$ الشكل (19): بنية عصابات الطاقة للمركب $PbNLu_3$



الشكل (20): بنية عصابات الطاقة للمركب PbNSn₃

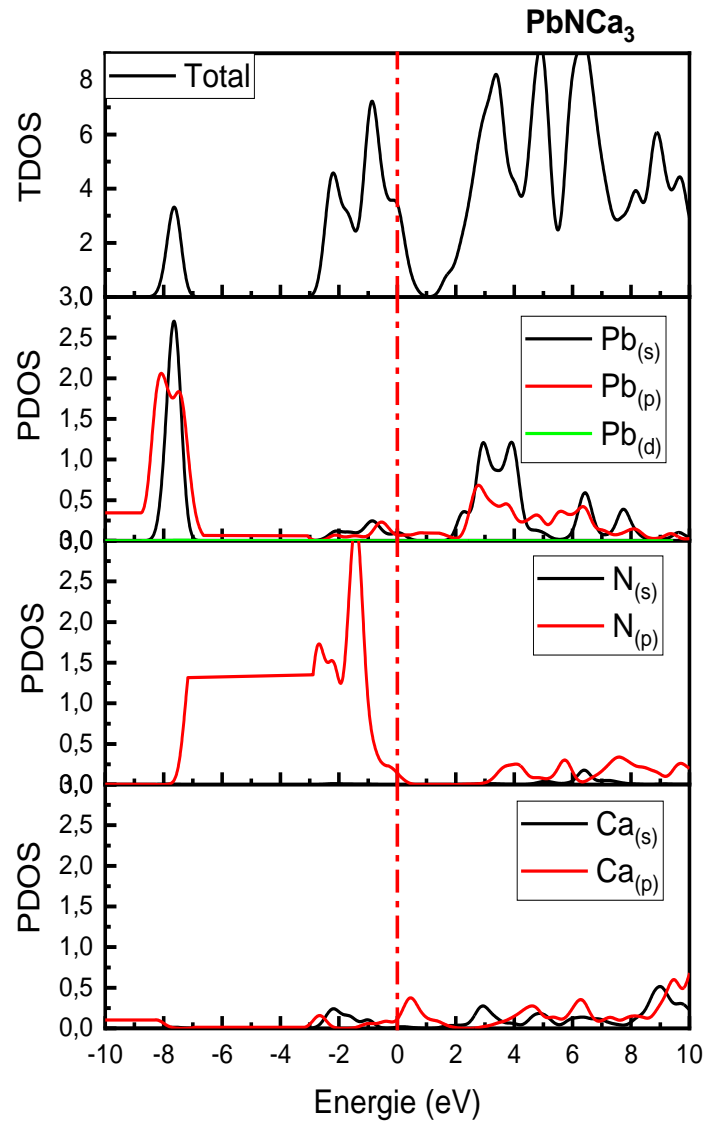
من خلال الأشكال الثلاثة (18-19-20)، والتي تم الحصول عليها بواسطة التقريب المعمم GGA في المركبات PbNSn₃ – PbNLu₃ – PbNCa₃ نلاحظ أن هناك تداخلات متفاوتة بين عصابات النقل و عصابات التكافؤ على مستوى منطقة فارمي E_F ، مما يدل على أن المركبات الثلاثة ذات طابع معدني، أي أنها ناقلة للكهرباء بدرجات متفاوتة، و مما هو متعارف عليه أن التقريب GGA يقلل من قيمة طاقة العصابة الممنوعة المحسوبة عن القيمة التجريبية [36-37].

2-9-3 كثافة الحالات الإلكترونية (DOS): Density Of States

إن كثافة الحالات للإلكترون (DOS) تعتبر من أكثر الخصائص الإلكترونية اهتماما لدى فيزيائيي الجوامد. وفي الحقيقة تمكننا حسابات كثافة الحالات الإلكترونية من تحديد التوزيع العام للحالات، كدالة الطاقة، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط، والتجهين المناسب، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة، وتمكننا أيضا من تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه النواقل.

لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية PDOS

والكلية TDOS الممثلة في الأشكال الثلاثة (22-23-24):

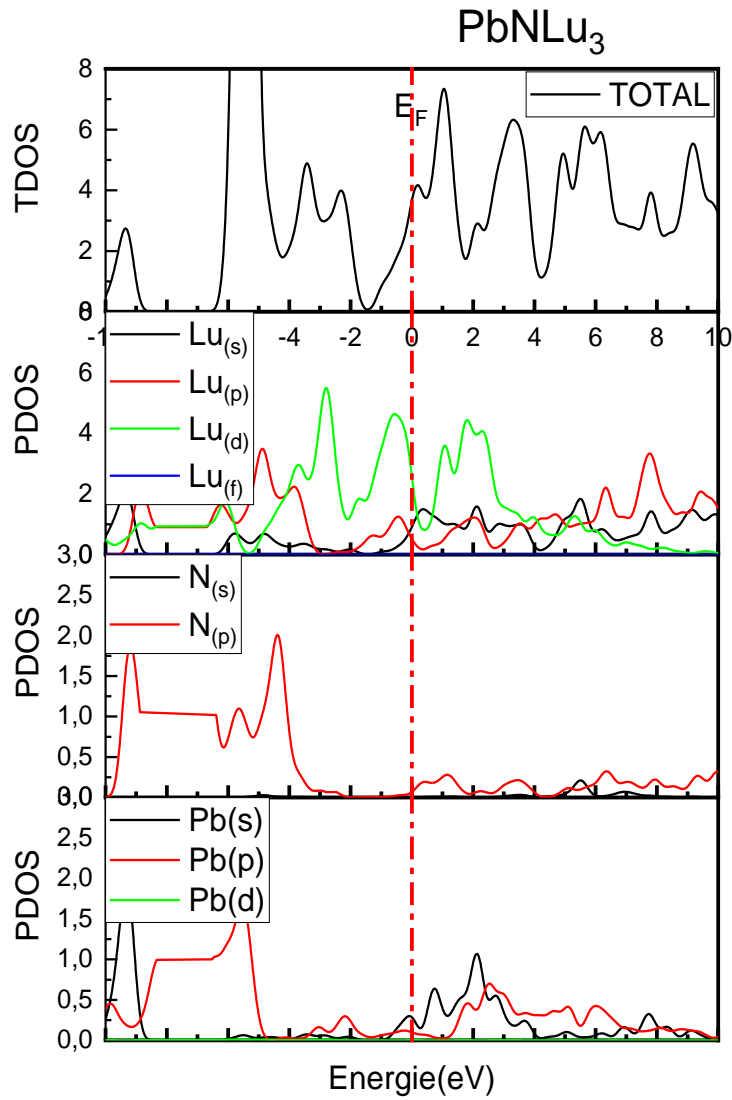


الشكل(21): مخطط كثافة الحالة الالكترونية الجزئية والكلية للمركب $PbNCa_3$

Atome	Ion	Energie				Totale
		s	p	d	f	
N	1	0.87	2.05	0.00	0.00	2.92
Ca	1	1.09	3.23	0.41	0.00	4.73
Ca	2	1.09	3.23	0.41	0.00	4.73
Ca	3	1.09	3.23	0.41	0.00	4.73
Pb	1	1.82	1.82	4.99	0.00	11.44

الجدول(6): قيم الطاقة لسويات الطاقة حول مستوى فارمي لـ $PbNCa_3$

و الملاحظ في الشكل(22) أن العصابة حول مستوى فارمي ناتجة عن تراكب إلكترونات السوية الطاقوية p بشكل كبير على السوية الطاقوية s و كذا السوية الطاقوية d.

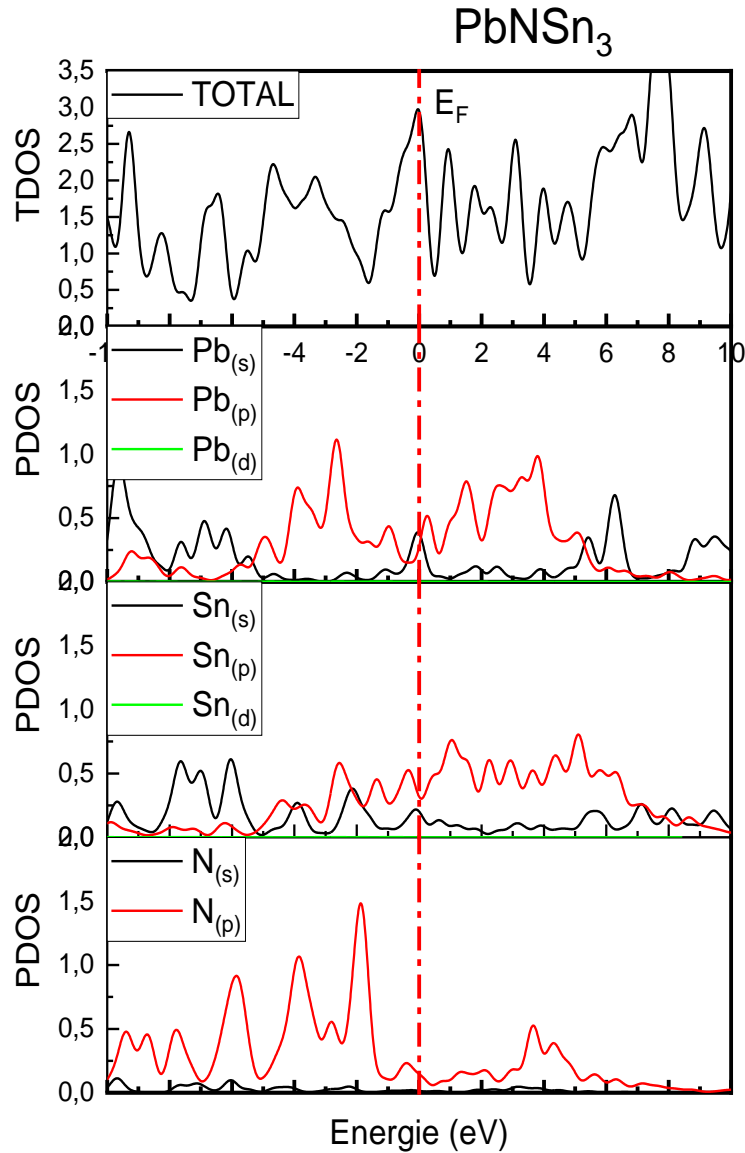


الشكل (22): مخطط كثافة الحالة الالكترونية الجزئية والكلية للمركب PbNLu₃

Atome	Ion	Energie				Totale
		s	p	d	f	
N	1	0.84	2.04	0.00	0.00	2.88
Lu	1	1.17	3.22	0.96	6.99	12.34
Lu	2	1.17	3.22	0.96	6.99	12.34
Lu	3	1.17	3.22	0.96	6.99	12.34
Pb	1	1.69	4.43	4.98	0.00	11.10

الجدول (7): قيم الطاقة لسويات الطاقة حول مستوى فارمي لـ PbNLu₃

و الملاحظ في الشكل (23) أن العصابة حول مستوى فارمي ناتجة عن تراكب إلكترونات السوية الطاقوية p بشكل كبير على السوية الطاقوية s و كذا السوية الطاقوية d.



الشكل (23): مخطط كثافة الحالة الإلكترونية الجزئية للمركب $PbNSn_3$

Atome	Ion	Energie				Totale
		s	p	d	f	
N	1	0.94	2.02	0.00	0.00	2.96
Sn	1	0.91	0.95	5.00	0.00	6.86
Sn	2	0.91	0.95	5.00	0.00	6.86
Sn	3	0.91	0.95	5.00	0.00	6.86
Pb	1	1.79	4.19	5.00	0.00	10.98

الجدول (8): قيم الطاقة لسويات الطاقة حول مستوى فارمي لـ $PbNSn_3$

و الملاحظ في الشكل (23) أن العصابة حول مستوى فارمي ناتجة عن تراكم إلكترونات السوية الطاقوية p بشكل كبير على السوية الطاقوية s و كذا السوية الطاقوية d

عموما إن المخططات المبينة في الأشكال (24,23,22) تبين لنا مساهمة سويات الطاقة لكل ذرة من المركب الواحد كل على حدا و ذلك في جوار طاقة فيرمي E_F , ليس لها نفس الشكل العام لكثافة الحالات الالكترونية و هذا يعود لاختلاف الذرات وأحجامها. وتظهر عصابة النقل ومساهمة سويات الطاقة بجوار مستوى فارمي.

10-3 طاقة التماسك (Energie de cohésion):

لحساب طاقة التماسك في البلورة نستعمل برنامج CASTAP ونتبع الخطوات التالية:

1-نحسب الطاقة الكلية لكل ذرة وذلك بافتراضها في مركز البلورة وفق المعادلة التالية:

$$E_{coh} = \frac{1}{x + y + z} (E^{Tota} - xE_A^{atom} - yE_B^{atom} - zE_C^{atom})$$

ف نجد القيم التالية:

$$E(Pb) = - 5429.284573117 \text{ eV}$$

$$E(N) = - 268.2146658211 \text{ eV}$$

$$E(Ca) = - 1003.93906583 \text{ eV}$$

$$E(Lu) = - 7103.17367966 \text{ eV}$$

$$E(Sn) = - 2056.67240858 \text{ eV}$$

2-نحسب المساهمة الطاقوية لكل ذرة في البلورة:

$$Pb : 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 1 \quad . \quad N : 1 \times (1) = 1 \quad . \quad Ca : 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 3$$

$$Lu : 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 3 \quad . \quad Sn : 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 3$$

3-نحسب الطاقة الكلية للبلورة بالعلاقة:

$$E(PbNCa_3) = 1 \times E(Pb) + 1 \times E(N) + 3 \times E(Ca) = -8709.31 \text{ eV}$$

$$E(PbNLu_3) = 1 \times E(Pb) + 1 \times E(N) + 3 \times E(Lu) = -27007 \text{ eV}$$

$$E(PbNSn_3) = 1 \times E(Pb) + 1 \times E(N) + 3 \times E(Sn) = -11867.5 \text{ eV}$$

4-نحسب طاقة التماسك للبلورة حيث هي الفرق بين الطاقة الفعلية للبلورة والطاقة المحسوبة:

$$E_{coh}(PbNCa_3) = -12.08 \text{ eV}$$

$$E_{coh}(PbNLu_3) = -15.3 \text{ eV}$$

$$E_{coh}(PbNSn_3) = -17.52 \text{ eV}$$

خاتمة عامة

إن الهدف من هذه المذكرة هو عرض دراسة نظرية لمحاكاة الخصائص البنيوية والإلكترونية والطاقوية للمركبات التالية: $PbNX_3$ (X : Ca / Sn / Lu) لاستكشاف المهم من خصائصها الفيزيائية والكيميائية ثم مقارنتها ببعضها البعض. وذلك باستخدام طرق حساب المبادئ الأولية *Ab initio* في إطار نظرية الكثافة الوظيفية مع استعمال قاعدة الأمواج المستوية من خلال برنامج CASTEP. وتم الحساب باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA ويمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها في هذا العمل كالتالي:

1/ قمنا أولاً بدراسة الطاقة الكلية للبلورة بدلالة طاقة القطع $E_{cut-off}$ (énergie de coupure) و قيم الشبكة ثم تعديل البنية الهندسية للحصول على بنية مستقرة توافق أدنى قيمة للطاقة الكلية.

2/ بالنسبة للخصائص الإلكترونية للمركبات $PbNSn_3$ - $PbNLu_3$ - $PbNCa_3$ وجدنا بأنها مواد معدنية أما الحالات الإلكترونية فتم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية.

3/ معامل الانضغاطية B للمركب $(PbNLu_3)$ أكبر من معامل انضغاطية المركب $(PbNCa_3)$ ، و الذي هو بدوره أكبر من معامل انضغاطية المركب $(PbNSn_3)$ ، واستناداً لما سبق، نقول أن المركب $PbNCa_3$ - - **أشد صلابة** من المركب $PbNSn_3$ و **أقل صلابة** من المركب $PbNLu_3$. و تم تحديد المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية والحجم للمركبات الثلاثة.

4/ تم حساب طاقة الاستقرار للمركبات الثلاثة فوجدنا أن المركب $PbNSn_3$ أكثر استقراراً من المركب $PbNLu_3$ و الذي بدوره أكثر من المركب $PbNCa_3$.

المراجع

[1]:Mémoire de Master « Les structures pérovskites en feuillets » Adjel Meriem&Hourri Nahia .

[2] : "مقدمة في فيزياء الجسم الصلب" عقيل عزيز داخل 91-02.

[3]: "فيزياء الجسم الصلب" بسام معصراني & فخري كتوت 91-04.

[4]: مطبوعة دروس الأستاذ بن عامر علي، المدرسة العليا للأساتذة بوسعادة.

[5]: "مقدمة في فيزياء الجسم الصلب" عقيل عزيز داخل 91-02.

[6]: A. Benamer, Y. Medkour, S. Sâad Essaoud, S. Chaddadi, and A. Roumili, Ab-Initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of Sc₃XB (X=Sn, Al, Hf). Solid State Commun. 331, 114305 (2021).

[7]: Zener(c), Elasticity and anelasticity of metals, p16.University of chicago press, chicago(1948).

[8]: Benamer A, Roumili A, Medkour Y, Charifi Z. First principle study of structural, elastic and electronic properties of APt₃ (A = Mg, Sc, Y and Zr). Philos. Mag. 2018;98(5):408.

[9] : A. Benamer, A. Roumili, Y. Medkour, D. Maouche. Effect Of Interstitial Atom X On Structural, Elastic And Electronic Properties of NbRu₃, NbXRu₃ WITH (X= B or C) 3ème conférence Internationale des énergies renouvelables CIER-2015 Proceedings of Engineering and Technology - PET, Special issue, Volume 11 (2015).

[10]: C.Kittel. Introduction a la physique de l'état solide. Dunode(1997) .

[11]: "فيزياء الجسم الصلب" بسام معصراني & فخري كتوت 91-04.

[12]: بن يطو بوبكر، دراسة نظرية للخواص الفيزيائية للمركبات ذات التركيب البيروفسكيت العكسي $XBPt_3(X=Nb,Lu)$ ، ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة (2023).

[13] : .P.Perdew,J.A Chevary, S.H.Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh,and C.Filhais ,phys .Rev.B46,6671(1992) .

[14] : D.R.Hartree,Proc.Cambridge philos Soc,24,89(1928).

[15] : D.R.Hartree,the calculation of atomic structures,John Wiley and Sons,New York. P376,(1957).

[16] : V.Fock,Z.physih, 61,126(1930).

[17] : L. Isaenko and I. Vasilyeva, "Nonlinear LiB III C YI 2crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth," Journal of crystal Growth,vol.310pp. 1954-1960, 2008.

[18] : J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New TernaryAluminum Chalcogenides: $LiAlSe_2$, α - $LiAlTe_2$,and β - $LiAlTe_2$,"Inorganic Chemistry,vol. 39, pp. 3092-3097 , 2000.

[19] : J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults: KMQ_2)M= Al,Ga Te("Journal of solid state chemistry, vol. 149,pp. 242-251 , 2000.

[20] : V.Fock,Z.phys.61, 126().

[21]: عميرات مسعودة. دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الأولية. جامعة ورقمة.

[22]: دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة.

[23] : H.J.Monkhorst.J.D.Pack.phys.Rev B 13 (1976)5188.

[24] : F.D.Murnaghan.Proc.Nat.Sci.USA 30(1944)244.

[25] : S.cottenier, Density functional theory and the family of (L) APW methods:a step -by-step introduction, 6august(2003).

[26]: مروة رزائ زواوي، دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين باستخدام - نظرية الدالية الوظيفية للكثافة، ماستر اكاديمي، جامعة الشهيد حمو لخضر بالوادي ص 12.(2019).

[27]: العمري وردة، دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقمة، ص17 (2015).

[28]: عبد المجيد اعمر، الخصائص البنيوية والالكترونية لبعض مركبات سمر، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، ص.19 (2021).

[29]: العمري وردة، دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقمة، ص.16(2015).

[30]: بري السعدي، تأثير الضغط عمى الخصائص الالكتروضعونية محسوبة بطريقة LAPW-FP للبلورات الثنائية .

[31]: M.D.Segall, P.J.D Lindan, M.J.Probert,C. J.Pickard, P.J.Hasnip, S.J.clark and M. C.Payne,J.Phys.Cond.Matter.2002,14,2717.

[32]: "فيزياء الجسم الصلب" بسام معصراني & فخري كتوت 04-91.

[33] : cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis-dlg/node39.html.

[34] : I.Sosnows.ka,W.Schafer,W.Kockelmann,K.H.Andersen,andI.O.Troyanchu k. Crystalstructure, and spiral magnetic ordering of bifeo3 doped withmanganese.Appl. Phys. A:Mater.Sci.Proc, 74:s1040, 2002.

- [35] : Hartree, D.R. The Wave mechanics of an atom With a non-Coulomb centralfield. part 1. Theory and methods . in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.1928.Cambridge Univ Press.
- [36] : A. Benamer, Y. Medkour, S. Sâad Essaoud, S. Chaddadi, and A. Roumili, Ab-Initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of Sc₃XB (X=Sn, Al, Hf). Solid State Commun. 331, 114305 (2021).
- [37] : A. Benamer, A. Roumili, Y. Medkour, D. Maouche. Effect Of Interstitial Atom X On Structural, Elastic And Electronic Properties of NbRu₃, NbXRu₃ WITH (X= B or C) 3ème conférence Internationale des énergies renouvelables CIER-2015 Proceedings of Engineering and Technology - PET, Special issue, Volume 11 (2015).
- [38] : C.Kittel. Introduction a la physique de l'état solide. Dunode(1997).